

71. Th. Zincke: Untersuchungen über Azoderivate des
Phenyl- β -naphtylamins III.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

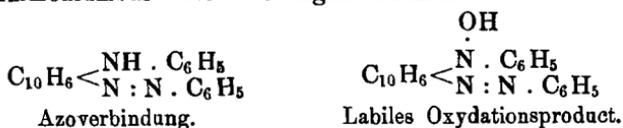
(Eingegangen am 23. Februar.)

Wie ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Lawson gezeigt habe ¹⁾, giebt das Benzolazo- β -naphtylphenylamin bei der Oxydation mit Chromsäure das Chromat einer Ammoniumbase. Die Oxydation erstreckt sich hierbei nur auf das in der einen Seitenkette stehende Wasserstoffatom, welches in Hydroxyl übergeht, die entstehende Verbindung enthält 1 Atom Sauerstoff mehr. Dass sie das Verhalten einer Ammoniumbase zeigt, kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass das mit der OH-Gruppe verbundene Stickstoffatom fünfwerthig geworden ist. Merkwürdigerweise kann die Reaction sehr leicht rückläufig gemacht werden; verschiedene Reductionsmittel entziehen der Ammoniumbase 1 Atom Sauerstoff und regeneriren die Azoverbindung.

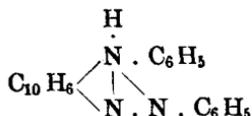
Diesen Verhältnissen tragen, wie schon gezeigt wurde, am besten die beiden folgenden Formeln Rechnung:



von welchen die erstere als die wahrscheinlichste bezeichnet werden muss; sie ergibt sich sofort aus der gewöhnlichen Auffassung der Azoverbindungen. Das directe Oxydationsproduct muss man sich labil denken, es geht durch Verschiebung der Bindungen in die stabile Ammoniumbase mit 5werthigem Stickstoff über.



Umgekehrt muss bei der Reduction als labiles Zwischenproduct die Verbindung

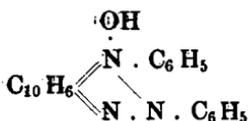


angenommen werden, welche sich in die stabile Azoverbindung umlagert.

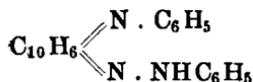
Unwesentlich ist die Bindung der beiden in Orthostellung befindlichen Stickstoffatome unter sich; man kann ebenso gut annehmen,

¹⁾ Diese Berichte 20, 1167 und 23, 1315.

dass sie nicht zusammenhängen, dafür aber doppelt an Kohlenstoff gebunden sind. Sobald man Azoverbindungen, wie die oben formulierten, als Hydrazine ansieht und von den Chinonen ableitet, wird man dieser Auffassung den Vorzug geben:



Ammoniumbase.

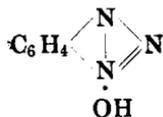
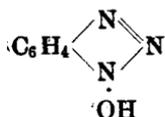


Azoverbindung.

Bei der Oxydation wird dann eine Wanderung der entstandenen OH-Gruppe eintreten und das eine Stickstoffatom fünfwerthig werden.

Sehr nahe liegt es, von dieser Hydrazinformel der Azoverbindung oder der gleichbedeutenden Hydrazimidoformel¹⁾ auf eine Ammoniumbase von der Formel II (vergl. oben) zu schliessen²⁾. Für wahrscheinlich kann ich eine solche Formel nicht halten, ich glaube nicht, dass ein so gestelltes N.OH der Verbindung den Charakter einer Ammoniumbase zu verleihen vermag, es müssten sonst auch andere N.OH enthaltende Verbindungen Ammoniumbasen sein.

Die *o*-Nitrohydrazine zeichnen sich, wie ich kürzlich fand³⁾ dadurch aus, dass sie beim Behandeln mit Alkali Wasser verlieren und in Verbindungen vom Typus $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{OH}$ übergehen, welche schwache Säuren sind. Auch hier könnte ganz gut der Stickstoff fünfwerthig fungiren:



Die Bindungsverhältnisse des einen Stickstoffatoms entsprechen bei der letzten Formel genau den oben bei II gegebenen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1317.

²⁾ Die Stickstoffatome können bei der Gruppierung, wie sie Formel II ausdrückt, ebenfalls doppelt an Kohlenstoff gebunden angenommen werden.

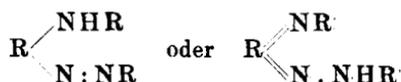
³⁾ Diese Verbindungen sind inzwischen von Nietzki und Braunschweig beschrieben und Azimidole genannt worden (diese Berichte 27, 3381). Im Hinblick auf diese Publication erwähne ich hier, dass die Untersuchung der *o*-Nitrohydrazine fortgesetzt wird. Es soll versucht werden, sie in *o*-Amidohydrazine umzuwandeln, welche nach verschiedenen Richtungen Interesse haben. Vielleicht geben sie mit salpetriger Säure Verbindungen, welche den Diazohydruren nahestehen und ihre Diazoimide könnten sich verhalten wie die Diazoimide von *o*-Amidoazoverbindungen, welche in N_2 und Pseudoazimide zerfallen; hier müsste allerdings noch Wasserstoff austreten. Die *o*-Nitrodiazoimide gleichen vollständig denen aus *o*-Amidoverbindungen, sie zerfallen glatt in N_2 und Verbindungen der Formel $\text{R.N}_2\text{O}_2$ (R = Phenyl, Töyl etc.). Diese letzteren werden jetzt untersucht.

Ebenso wie das Benzolazo- β -naphtylphenylamin verhalten sich andere Azoverbindungen derselben Base; auch die Azoderivate des *p*-Tolyl- β -naphtylamins zeigen ein gleiches Verhalten und wahrscheinlich werden sich auch die Methyl- und Aethyl-derivate des β -Naphthylamins in Ammoniumbasen umwandeln lassen, so dass ganz allgemein Verbindungen von der Formel:



worin R einen Rest der Benzolreihe oder der Fettreihe bedeutet, bei der Oxydation Ammoniumbasen liefern.

Schwerlich dürfte sich diese Reaction aber auf Verbindungen der Naphtalinreihe beschränken, auch Orthoderivate der Benzolreihe von entsprechender Constitution und ebenso Fettderivate, welche NHR und N:NR oder, was dasselbe ist, NR und N.NHR in α β -Stellung enthalten, werden ihr unterliegen, sie wird sich ganz allgemein auf Verbindungen vom Typus:



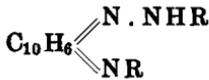
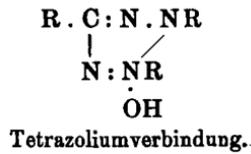
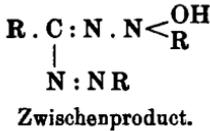
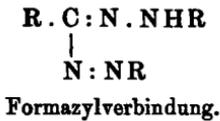
erstrecken, worin R ein Benzolrest oder ein Fettrest sein kann, doch müssen die stickstoffhaltigen Gruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sein.

Eine Stütze für diese Verallgemeinerungen liefern die vor Kurzem von v. Pechmann¹⁾ ausgeführten Oxydationen der Formazyilverbindungen; der Verlauf der Reaction ist der gleiche, die entstehenden Derivate, welche v. Pechmann Tetrazoliumverbindungen nennt, sind Ammoniumverbindungen, die eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den Ammoniumverbindungen aus den Azoderivaten zeigen. So lassen sie sich durch Reductionsmittel mit Leichtigkeit wieder in die ursprüngliche Formazyilverbindung zurückverwandeln, ganz in Uebereinstimmung mit den oben erörterten Ammoniumbasen, ihre löslichen Salze schmecken intensiv bitter und sind giftig; ein Verhalten, welches die von mir untersuchten Verbindungen ebenfalls zeigen.

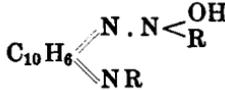
Auch in den physikalischen Eigenschaften findet eine gewisse Aehnlichkeit statt, so sind z. B. die Nitrate allgemein schwerer löslich wie die Chloride, sie können aus diesen durch Fällung erhalten werden.

In den folgenden Formeln tritt die Analogie beider Reihen in Bezug auf Bildung und Constitution deutlich hervor..

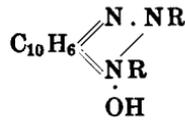
¹⁾ Diese Berichte 27, 2920.



Azoverbindung als Hydrazin
aufgefasst.



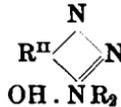
Zwischenproduct.



Ammoniumbase.

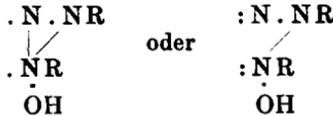
Die Gruppe R.C.N spielt bei diesen Umsetzungen dieselbe Rolle wie der Naphtalinrest C₁₀H₆ in den Azoderivaten.

Eine einfache Bezeichnung für die Oxydationsproducte der Azoverbindungen fehlt noch, man könnte sie jetzt im Anschluss an die von v. Pechmann gewählte Nomenclatur Triazoliumverbindungen nennen. Eine Verwechslung mit den sehr nahe stehenden Azammoniumverbindungen, welchen nach meinen Untersuchungen die allgemeine Formel:



zukommt, ist ausgeschlossen.

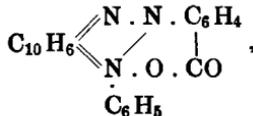
Fraglich bleibt für die Tri- und Tetrazoliumverbindungen noch die Bindung innerhalb der Gruppe: N₃; man wird vorläufig nicht entscheiden können, ob dieselbe durch



auszudrücken ist.

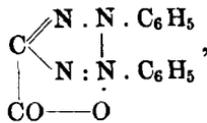
Interessant ist auch ein Vergleich der Triazoliumverbindung aus den Benzoësäure-Azoverbindungen des β -Naphtylphenylamins mit der Tetrazoliumverbindung aus Formazylcarbonsäure.

Diese Triazoliumbasen sind von Marshall dargestellt und in der folgenden Abhandlung beschrieben worden, sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie leicht in Betaine:



übergehen, welche aus Wasser in schönen glänzenden Krystallen sich abscheiden, basischer Natur sind und nicht durch Natriumcarbonat in Salze der Säure übergeführt werden können. Aehnliche Eigen-

-schaften hat v. Pechmann bei dem aus Formazylcarbonsäure erhaltenen Betaïn,



beobachtet; ein völliges Analogon der obigen Verbindung stellt dasselbe natürlich nicht vor.

Auch bei complicirteren Zersetzungen zeigen die Tetrazoliumverbindungen mit den Triazoliumbasen Uebereinstimmung; so hat v. Pechmann aus ihnen Azobenzol abspalten können, das Gleiche gelingt, wenn auch weniger einfach und leicht, bei den Basen aus den Azoverbindungen des β -Naphthylphenylamins. Bei diesen letzteren ist dann noch eine eigenartige Zersetzung beobachtet worden¹⁾; die freien Basen regeneriren beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung die Azoverbindungen unter gleichzeitiger Bildung einer um 2 Atome Wasserstoff ärmeren basischen Verbindung. Die Chloride zeigen dasselbe Verhalten beim Erwärmen mit Alkali.

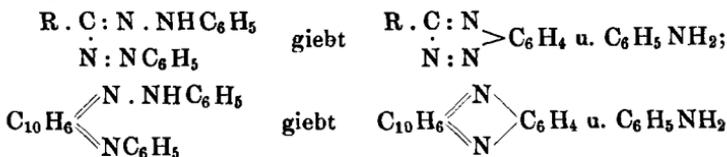
Für die Base aus Benzolazo- β -Naphthylphenylamin kann die stattfindende Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden; die entstehenden beiden Verbindungen scheiden sich in Form eines rothen Harzes ab.

Anscheinend ganz gleich verhalten sich die Tetrazoliumverbindungen; wenigstens hat v. Pechmann beobachtet, dass sie beim Erwärmen mit alkoholischem Kali roth werden und dass das oben erwähnte Betaïn mit verdünntem Alkali erhitzt ein rothes Harz abscheidet.

Die nahen Beziehungen zwischen den Formazylverbindungen und den Azoderivaten secundärer β -Naphthylamine treten ausser in dem gleichen Verhalten bei der Oxydation auch noch in einer anderen Reaction zu Tage. Wie Bamberger gefunden hat²⁾, zersetzen sich die Formazylverbindungen unter dem Einfluss starker Säuren in Amidoverbindungen — Anilin etc. — und Triazine. Ganz ebenso verhalten sich die genannten Azoverbindungen, diese geben nach den Beobachtungen von Witt, von Lawson und mir neben Amidoverbindungen Diazine (die gewöhnlichen Azine),



¹⁾ Diese Berichte 23, 1318.

²⁾ Diese Berichte 25, 3205 u. 3540.

Selbstverständlich können auch hier die Stickstoffatome einfach an den Rest C_6H_4 gebunden sein und dafür unter sich in Bindung stehen.

Schliesslich möchte ich noch auf die von O. Fischer¹⁾ beobachtete Bildung von Azoniumbasen durch Oxydation von hydrirten Chinoxalinen hinweisen, auch diese Reaction kann mit der Bildung der Triazoliumbasen aus den Azoderivaten verglichen werden; die Salze dieser Azoniumbasen schmecken, wie Kehrmann und Messinger angeben, ebenfalls intensiv bitter.

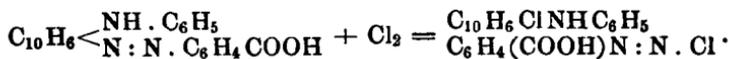
72. J. W. Marshall: Ueber Benzoësäureazo- β -naphtylphenyl- und *p*-tolylamine und deren Oxydationsproducte.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Die leicht darstellbaren Benzoësäureazoderivate des Phenyl- und *p*-Tolyl- β -naphtylamins verhalten sich im Wesentlichen genau so wie die Benzolazoverbindungen der genannten beiden Basen. Beim Kochen mit Mineralsäuren spalten sie Amidobenzoësäure ab und geben Azine. Durch Einwirkung von Brom tritt Spaltung ein, man erhält die Tetrabromderivate des Phenyl- und Tolylnaphtylamins, genau wie bei dem einfacheren Derivat; gleichzeitig wird Brombenzoësäure gebildet, welche leicht isolirt werden konnte.

Der Verlauf dieser Spaltung liess sich nicht verfolgen, da Zwischenproducte nicht isolirt werden konnten. Besser gelang dieses, wie eine Beobachtung von Prof. Zincke zeigte, bei der Einwirkung von Chlor, es stellte sich dabei das überraschende Resultat heraus, dass Diazobenzoësäurechlorid regenerirt wurde. Die Reaction kann also jedenfalls durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das gechlorte β -Phenylnaphtylamin konnte leider nicht isolirt werden, es verharzte.

Aehnlich dürfte nun auch die Einwirkung von Brom verlaufen, neben dem Diazobromid entsteht Bromphenyl- β -naphtylamin, welches der weiteren Substitution unterliegt und schliesslich in das Tetrabromid übergeht, während das Diazobromid zunächst das Perbromid bilden wird, welches dann in bekannter Weise das Substitutionsproduct liefert.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1871.