

396. O. Widman: Ueber Phenyl- und Tribromphenylazocarbonsäure.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In seiner klassischen Abhandlung: »Ueber die Hydrazinverbindungen«¹⁾ hat Emil Fischer erwähnt, dass das Phenylsemicarbazid in salzsaurer Lösung, mit Natriumnitrit behandelt, ein in farblosen Blättchen krystallisirendes Nitrosoderivat liefert, welches beim Kochen mit Alkalien in Diazobenzolimid, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt und bei der Reduction mit Zinkstaub ebenfalls unter Abspaltung der Nitrosogruppe in den Harnstoff zurückverwandelt wird. Meines Wissens ist seitdem dieses Nitrosoderivat betreffend nichts weiteres bekannt gemacht worden. Schon vor einigen Jahren untersuchte ich indessen den Körper etwas näher, in der Absicht, daraus ein Tetrazolderivat darzustellen. Da dieses misslang, wurde die Untersuchung zwar bald abgebrochen. Ein Jahr später fand ich aber zufälliger Weise, dass ein anfänglich ganz reines Präparat, welches mittlerweile in einem zugekorkten Rohr aufbewahrt worden war, eine Umwandlung erlitten hatte, so dass ich daraus leicht einen neuen, in schönen rothen, bei 114° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper isoliren konnte. Die Erforschung der Constitution dieses Umwandlungsproducts hat die in den folgenden Zeilen beschriebene Untersuchung veranlasst.

Nitrosophenylsemicarbazid, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entweder durch Umsetzen einer erkalteten Lösung von 12 g Phenylsemicarbazid in 400 g Wasser mit 3.3 g Natriumnitrit und Essigsäure in kleinem Ueberschuss oder durch Vermischen einer Lösung von 10 g Carbazid in 75 g Alkohol bei 40° mit 7.75 g Amylnitrit dargestellt, krystallisirt aus Wasser in blassgelben, langen, atlasglänzenden, flachen Nadeln, aus Alkohol in dickeren Krystallen und schmilzt bei 126 bis 127° unter starker Entwicklung von nitrösen Dämpfen. Erleidet bei Umkrystallisationen theilweise Zersetzung. Ist in Alkohol und noch mehr in Benzol schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_3$.

Procente: N 31.11.

Gef. » » 30.94.

Wie schon erwähnt, geht der Körper beim längeren Aufbewahren spontan in eine andere Verbindung über. Wie andere Bildungsweisen zeigen, ist diese nichts anderes als

Phenylazocarbonamid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$.

Die Neigung der Nitrosoverbindung, in dieses überzugehen, ist sehr gross. Schon bei blossem Schmelzen wird der Azokörper gebildet. Ebenso entsteht dieser unter Entwicklung von nitrösen

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 114.

Dämpfen bei vorsichtigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Nitrosophenylsemicarbazids. Hierbei erhält man jedoch leicht ein schmieriges Product. Sicherer verläuft die Reaction, wenn man das Nitrosoderivat mit 7 bis 8 Thl. Alkohol und einem Molekül Amylnitrit übergiesst und die Mischung vorsichtig unter Schütteln auf 50 bis 60° mehrere Stunden im Wasserbade erwärmt. Wenn die sehr langsame Gasentwicklung beendet ist, so wird die rothe Lösung zur Trockne abgedampft und das erstarrte Product mit Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Das Phenylazocarbonamid ist in Alkohol, Essigäther, heissem Wasser und heissem Benzol leicht, in Aether aber schwer löslich. Aus Wasser oder Benzol krystallisirt es leicht in langen, rothen Nadeln, die bei 114° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_7N_3O$.

Procente: C 56.38, H 4.70, N 28.19.

Gef. » » 56.22, » 4.75, » 27.98, 28.00.

Die Constitution geht daraus hervor, dass derselbe Körper auch durch einfache Oxydation des Phenylsemicarbazids erhalten werden kann. Als Oxydationsmittel kann man sowohl ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als auch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure benutzen. Für die Bereitung grösserer Mengen Phenylazocarbonamid eignet sich am besten folgende Darstellungsmethode.

10 g Phenylsemicarbazid werden in 200 g kochendem Wasser gelöst und die Lösung nach und nach mit einer heissen Mischung von 7 g Kaliumpermanganat, 45 ccm normaler Schwefelsäure und 150 g Wasser vermischt. Unter schwacher Gasentwicklung wird hierbei die Uebermangansäure gleich zu Mangansuperoxyd reducirt. Nach Abfiltriren der heissen Lösung krystallisirt die Azoverbindung sofort in reinem Zustande aus. Ausbeute 7 g.

Gelbes Quecksilberoxyd, welches Emil Fischer bei secundären Hydrazinen als Oxydationsmittel angewendet hat, versagt in diesem Falle seinen Dienst. Eine Reaction tritt zwar ein, das Product scheint aber nicht krystallisirbar zu sein.

Das Azocarbonamid wird leichter von verdünnter Natronlauge als von reinem Wasser aufgenommen. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung wird Ammoniak leicht freigemacht. Die Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit einer intensiven braunrothen Farbe, die beim Zusatze von Eisenchlorid nicht verändert wird. Setzt man nach der Gattermann'schen Vorschrift bereitetes Kupferpulver zu einer kochenden, wässrigen Lösung, so tritt eine reichliche Stickstoffentwicklung ein, in der Kälte findet dagegen kaum eine Einwirkung statt. Löst man das Azocarbonamid in warmem Wasser und führt einige Tropfen

Essigsäure und dann Zinkstaub ein, so wird die rothe Lösung bald ganz entfärbt — wahrscheinlich unter Bildung von Phenylsemicarbazid.

Phenylcarbazinsäureäthyläther, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, wurde durch Zusammenbringen ätherischer Lösungen von 10 g Phenylhydrazin und 5 g Chlorameisensäureäther erhalten. Das Product wurde zuerst aus sehr verdünntem Methylalkohol und dann aus Ligroinbenzol umkrystallisirt.

Lange Tafeln oder flache Nadeln. Mehrmals aus Ligroinbenzol umkrystallisirt, enthält die Substanz noch ein Mol. Krystallwasser, das bei 85° entweicht. Wasserhaltig schmilzt sie bei $79-80^{\circ}$, wasserfrei bei $82-83^{\circ}$. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. In heisser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, krystallisirt der Körper beim Erkalten unverändert aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}N_2O_2 + H_2O$.

Procente: N	14.14,	H_2O	9.09.
Gef. »	» 14.17, 14.36, 14.50,	»	(bei 85°) 9.31.

Phenylazocarbonsäureäthyläther, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot COOC_2H_5$.

2 g Phenylcarbazinsäureäther wurden in kaltem Eisessig gelöst und eine kalte, concentrirte Lösung von ein wenig mehr als 0.586 g Kaliumpermanganat langsam unter Umrühren eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit eine violette Farbe angenommen hatte, wurde der Ueberschuss durch Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffsperoxyd reducirt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein rothes Oel ab, das mit Chloroform extrahirt wurde. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser und dann mit schwacher Sodalauge gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Zuletzt trocknete man das rückständige Oel in Hempel's Vacuumexsiccator.

Rothes, leichtflüssiges, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtiges Oel; wird von concentrirter Schwefelsäure intensiv blutroth gefärbt. Erstarrt schnell beim Schütteln mit stärkstem Ammoniak zu Krystallen von Phenylazocarbonamid.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$.

Procente: C	60.67,	H	5.62,	N	15.73.
Gef. »	» —,	»	5.67,	»	15.57.

Salze der Phenylazocarbonsäure können auch dargestellt werden, obwohl es mir nicht gelungen ist, solche in analysenreinem Zustande zu bekommen. Verreibt man z. B. das Phenylazocarbonamid mit 33procentiger Natronlauge, so tritt bei 0° keine Reaction ein, erwärmt man aber das Gemisch vorsichtig, so wird Ammoniak freigemacht und die rothen Krystalle gehen in gelbe über. Allmählich wird die ganze Masse homogen gelb und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus gelben Prismen bestehend. Die Krystalle

sind in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich und können schwer von überschüssigem Alkali befreit werden. Eine wässrige Lösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheiden von harzigen Producten zersetzt. Aus einer alkoholischen Lösung fällt weder Aether noch Benzol das Salz aus. Versetzt man die wässrige Lösung mit einer Säure, so tritt sofort Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff unter Bildung von Benzol und Nebenproducten ein (vergl. unten das entsprechende Tribromderivat).

Die eben beschriebenen Azoderivate sind einerseits mit dem von J. Thiele ¹⁾ dargestellten, höchst interessanten Azodicarbonamid neben Derivaten, andererseits mit den von Gabriel ²⁾ zuerst erhaltenen Additionsproducten von Diazocyaniden mit Blausäure und noch näher mit den unlängst von A. Hantzsch und Otto Schulze ³⁾ beschriebenen *p*-Chlor- und *p*-Nitrodiazobenzolcyaniden, $R \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CN$, welche ja auch ebenso gut als »Phenylazonitrile« bezeichnet werden können, verwandt. Die letztgenannten Forscher haben jede von ihren Verbindungen in zwei isomeren Formen erhalten, welche sie als stereoisomer (syn und anti) auffassen. Da man a priori erwarten kann, dass die Carbonamide und die Carbonsäureäther ebenso gut wie die Nitrile in stereoisomeren Formen auftreten können, und es nicht unmöglich erschien, dass die von mir angewendete Oxydationsmethode unter passenden Verhältnissen zum Erzeugen auch der labilen Formen geeignet sein könnte, so habe ich die Untersuchung auf ein stabileres Substitutionsderivat ausgedehnt und hierbei als Ausgangsmaterial das symmetrische Tribromphenylhydrazin gewählt.

s-Tribromphenylsemicarbazid, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CONH_2$.

Das nach der Silberstein'schen Vorschrift ⁴⁾ bereitete Tribromphenylhydrazin wurde in kochendem Alkohol gelöst, mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten Kaliumcyanatlösung vermischt und die Mischung mit Essigsäure angesäuert. Das nach Concentriren oder Verdünnen mit Wasser zunächst gewonnene Präparat schmilzt bei 230° und muss zur Reinigung mit Amylalkohol, worin sehr schwer löslich, ausgekocht werden. Die reine Verbindung bildet weiße, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche, bei 235—236° unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_6Br_3N_3O$.

Procente: Br 61.80, N 10.84.

Gef. » • 61.54, » 10.51.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 42; 271, 129.

²⁾ Diese Berichte 12, 2120. ³⁾ Diese Berichte 28, 666.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27, 99.

s-Tribromphenylazocarbonamid, $C_6H_2Br_3.N:N.CO.NH_2$.

5 g Tribromphenylsemicarbazid wurden in viel Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.815 g Kaliumpermanganat langsam versetzt. Hierbei wurde das Chamäleon bis zum Schluss sofort entfärbt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fiel ein scharlachrother Niederschlag aus. Die Verbindung ist in kochendem Benzol leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt daraus in langen, flachen Nadeln von schön rother Farbe. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 176° .

Analyse: Ber. für $C_7H_4Br_3N_3O$.

Procente: Br 62.11, N 10.88.

Gef. » » 62.28, » 10.90.

Um womöglich eine labile Form des Tribromphenylazocarbonamids zu erhalten, habe ich bei einem besonderen Versuche als Lösungsmittel, statt Essigsäure, welche bei der Abkühlung zu leicht erstarrt, Propionsäure angewandt. Die Lösung wurde auf -10° bis -15° abgekühlt und die nach dem Zusatze der Kaliumpermanganatlösung in diesem Falle dunkelbraune Flüssigkeit mit ein wenig Wasserstoffsperoxyd entfärbt. Das Product wurde dann durch vorsichtiges Zugiessen von Eiswasser zu der immer mit einer Kältemischung gekühlten Lösung gefällt und der rothe feste Niederschlag sofort abfiltrirt und auf einem Thonteller getrocknet. Der Schmelzpunkt des nicht weiter gereinigten Körpers lag bei etwa 150° und stieg nach Umkrystallisation auf 172° . Die Anwesenheit einer mit der eben beschriebenen isomeren Verbindung konnte ich keinesfalls sicher nachweisen.

Tribromphenylcarbazinsäureäthyläther,



Durch Zusammenbringen von Tribromphenylhydrazin und Chlorameisensäureäther in benzolischer Lösung dargestellt, krystallisirt die Verbindung in spröden Nadeln oder langen Prismen, die bei 103° schmelzen und in Benzol oder Alkohol äusserst leicht, in Ligroïn schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_9H_9Br_3N_2O_2$.

Procente: Br 57.49, N 6.72.

Gef. » » 57.35, » 7.05.

Tribromphenylazocarbonensäureäther, $C_6H_2Br_3.N:N.COOC_2H_5$.

1 g von der eben beschriebenen Verbindung wurde in eisessigsaurer Lösung von 0° mit genau 0.19 g Kaliumpermanganat oxydirt. Die Farbe der Lösung war immer schwarzbraun von gebildetem Manganoxysalz. Bei geringem Verdünnen mit Wasser krystallisirte die Verbindung in blättrigen, spiessigen, goldglänzenden Krystallen aus, welche bei $72-73^{\circ}$ schmolzen. Die Substanz, welche in Benzol und

sogar in Petroleumäther sehr leicht löslich ist, besitzt grosses Krystallisationsvermögen. Scheidet sich aus Petroleumäther in Rhomboëdern aus.

Analyse: Ber. für $C_9H_7Br_3N_2O_2$.

Procente: Br 57.77, N 6.75.

Gef. » » 57.44, » 6.89.

Tribromphenylazocarbonsäure und ihre Salze. Das Kaliumsalz, $C_6H_2Br_3.N:N.COOK$, habe ich in ganz reinem Zustande erhalten und zwar in folgender Weise. Eben dargestelltes, noch feuchtes Tribromphenylazocarbonamid wurde in wenig Wasser aufgeschlemmt, so dass Alles fein vertheilt war, die Mischung auf etwa 60° erwärmt und dann mit einem geringen Ueberschuss von 10 procentiger Kalilauge versetzt, worauf das Reagenzrohr tüchtig geschüttelt und vorsichtig erwärmt wurde, so dass die Temperatur bei etwa 60° blieb. Hierbei schieden sich unter schwacher Gasentwicklung und Freiwerden von Ammoniak gelbe Nadeln ab. Als die rothe Farbe vollständig verschwunden und ins Hellgelbe übergegangen war, wurde die Lösung sofort mit der Kältemischung abgekühlt, wobei sie von auskrystallisiertem Kaliumsalz erstarrte. Das auf dem Saugfilter abfiltrirte Salz erwies sich indessen von ein wenig bei der Reaction gebildetem Tribrombenzol verunreinigt und wurde deshalb in der kleinsten Menge Wasser von Zimmertemperatur gelöst. Die klare gelbe Lösung gab dann beim Schütteln mit festem Chlorkalium und Abkühlung mit einer Kältemischung eine beträchtliche Menge Krystalle, welche nach einmaligem Waschen auf dem Filter mit Eiswasser und Trocknen auf Thontellern das ganz reine Salz darstellten.

Das Salz krystallisirt in schönen, gelben, langen Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse aus der Darstellungsweise hervorgehen. Es ist sehr zersetzlich. Getrocknet explodirt es mit Knall, wenn es langsam auf einem Uhrglas erhitzt wird. Ebenso verpufft es heftig beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Bei der Analyse muss man deshalb die eingewogene Probe mit Wasser im Wasserbade erwärmen, bis sie vollständig zersetzt worden ist, ehe man die Schwefelsäure zusetzt.

Analyse: Ber. für $C_6H_2Br_3N:N.COOK$.

Procente: K 9.12.

Gef. » » 9.21.

Auf dieselbe Weise kann man auch das Natriumsalz darstellen, welches dem Kaliumsalze ganz gleicht.

Auch andere Salze dürften dargestellt werden können.

Wenn die klare, verdünnte Lösung des Kaliumsalzes stark abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, so entsteht sogleich ein gelbweisser Niederschlag von freier Tribromphenylazocarbonsäure ohne alle Gasentwicklung. Nach wenigen Secunden

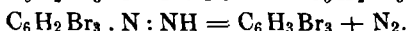
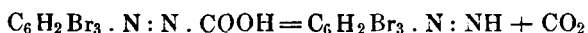
tritt aber Zersetzung unter starker Gasentwicklung ein. Hierbei wird das symmetrische Tribrombenzol gebildet. Das feste Product war nämlich mit Wasserdämpfen ausserordentlich leicht flüchtig, krystallisirte in langen weissen Nadeln und schmolz bei 119—120° (Körner giebt den Schmelzpunkt 119.6° an).

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_3$.

Procente: Br 76.15.

Gef. » » 76.01.

Wenn überhaupt ein »Phenylazowasserstoff« existenzfähig wäre, könnte hier die Zersetzungsreaction in zwei Stadien verlaufen:



Ein wenn auch nur momentanes Auftreten von Tribromphenylazowasserstoff habe ich aber nicht bemerken können.

Schliesslich lasse ich eine kurze Beschreibung der beiden Acetyl-derivate des *s*-Tribromphenylhydrazins folgen.

β -Acettribromphenylhydrazid, $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$, durch Vermischen des Hydrazins mit einer äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid oder auch durch längeres Kochen des Tribromphenylhydrazinhydrochlorats mit Eisessig dargestellt, krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, wohl ausgebildeten, vierseitigen Prismen, die bei 188° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, äusserst schwer löslich in kochendem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_7Br_3N_2O$.

Procente: N 7.25.

Gef. » » 7.47.

α - β -Diacettribromphenylhydrazid, $C_6H_2Br_3 \cdot N_2H(COCH_3)_2$, wird erhalten, wenn man das *s*-Tribromphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Minuten kocht und dann mit Wasser verdünnt. Krystallisirt aus Alkohol in spröden Nadeln, die bei 144—145° schmelzen.

Derselbe Körper wird auch gebildet, wenn das Tribromphenylsemicarbazid einige Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9Br_3N_2O_2$.

Procente: N 6.54.

Gef. » » 6.73.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juni 1895.