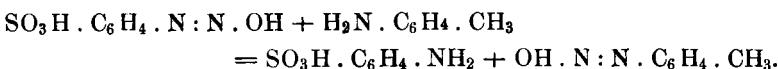


51. C. Schraube und M. Fritsch: Wanderungen der Diazogruppen.

(Eingegangen am 23. Januar.)

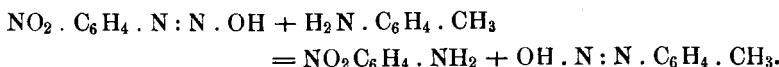
Griess<sup>1)</sup> beobachtete an einer Mischung von Diazosulfanilsäure und salzsaurem *p*-Toluidin in wässriger Lösung, dass die Reaction nicht wie erwartet zur Bildung eines Amidoazokörpers führte, sondern ausschliesslich in dem Sinne der Bildung von Diazo-*p*-toluolchlorid und Sulfanilsäure verlief, also zu einer höchst auffallenden Wanderung der Diazogruppe Veranlassung gab.



Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung schien uns von Interesse, namentlich in Rücksicht auf die bekannten, bei der Bildung der Diazoamidooverbindungen sich abspielenden ähnlichen Vorgänge, auf welche wir noch zurückkommen werden.

Bei der Wahl der für das Studium dieser Reaction geeigneten Verbindungen waren zwei Punkte zu berücksichtigen. Erstens musste die störende Bildung von Azokörpern möglichst vermieden werden, zweitens mussten die beiden Diazoverbindungen, die ursprünglich verwendete und die nach vollzogener Wanderung zu erwartende, derart verschieden sein, dass sie mit einfachen Mitteln sich unterscheiden liessen. Diesen Bedingungen entsprechen in vollkommenem Maasse einerseits das *p*-Toluidin, andererseits die nitrirten oder mehrfach chlorirten Basen der Benzolreihe.

So entsteht, wie sich leicht feststellen lässt, in salzsaurer Lösung aus *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und *p*-Toluidin: Diazotoluolchlorid und *m*-Nitranilin, aus *p*-Nitrodiazobenzolchlorid und *p*-Toluidin: gleichfalls Diazotoluolchlorid und *p*-Nitranilin.

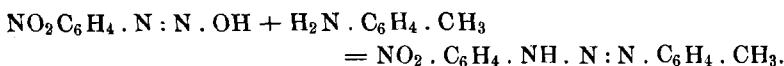


Bei Umkehrung der Verhältnisse dagegen, also z. B. in einer Mischung von *p*-Diazotoluolchlorid und *m*- oder *p*-Nitranilin oder Sulfanilsäure tritt eine Wanderung der Diazogruppe in saurer Lösung nicht ein.

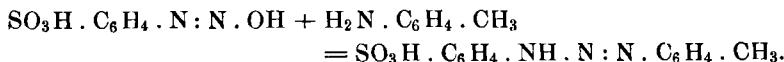
In den oben angegebenen Fällen aber ist dieselbe unter geeigneten Umständen eine nahezu vollkommene und verläuft wie ersichtlich ganz in demselben Sinne wie bei der Darstellung der entsprechenden gemischten Diazoamidooverbindungen: denn

<sup>1)</sup> Griess, diese Berichte 15, 2190.

aus den Mittheilungen verschiedener Bearbeiter<sup>1)</sup> dieses Gebiets, namentlich aber durch H. Goldschmidt<sup>2)</sup>, wissen wir, dass bei gemischten Diazoamidoverbindungen, welche ein elektronegatives Radical enthalten, die Imidogruppe stets auf der elektronegativen, die Diazo-gruppe auf der elektropositiven Seite sich befindet. So entsteht bekanntlich aus *p*-Nitranilin und *p*-Toluidin, gleichgültig welche der beiden Basen diazotirt wird, stets dieselbe Diazoamidoverbindung; es findet also für den Fall, dass man hierbei von der Diazoverbindung des *p*-Nitranilins ausgeht, auch hier eine Wanderung der Diazogruppe wie in der sauren Lösung statt.



In Uebereinstimmung damit lässt sich leicht feststellen, dass die Bildung der Diazoamidoverbindung aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin in neutraler Lösung in entsprechender Weise verläuft:



Wir finden also in der Richtung der Wanderung der Diazo-gruppe vollkommene Uebereinstimmung, gleichgültig ob dieselbe sich in saurer oder neutraler Lösung vollzieht, ob dabei eine neue Diazo-verbindung oder eine Diazoamidoverbindung sich bildet, ein sehr grosser Unterschied besteht dagegen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Wanderung. In saurer Lösung bedarf eine Mischung von Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin bei 0° C. etwa 24—36 Stunden zur Vollendung derselben; in neutraler Lösung dagegen vollzieht sie sich innerhalb weniger Minuten; ähnlich liegen die Verhältnisse für die Diazonitriline gegenüber *p*-Toluidin. Bemerkenswerth ist, dass die Wanderung um so langsamer verläuft, je mehr Säure die Mischung einer gegebenen Diazoverbindung und einer Base enthält; sie kann durch ein Uebermaass an Säure gänzlich verhindert werden.

Soweit die vorhandenen Angaben der Literatur erkennen lassen, sind gemischte Diazoamidoverbindungen ausschliesslich unter Verwendung der Säuresalze der Diazoverbindungen dargestellt worden. Dieser Umstand im Zusammenhang mit der Griess'schen Beobachtung und den daran sich anschliessenden eigenen Versuchen führte zu der Vermuthung, dass hierin auch die Ursache der bei den Diazoamidoverbindungen auftretenden Wanderung zu suchen sei. War dies der

<sup>1)</sup> Meldola und Streatfeild, diese Berichte 19, 3239; Heumann und Oeconomides, diese Berichte 20, 904; Noelting und Binder, diese Berichte 20, 3004.

<sup>2)</sup> H. Goldschmidt und Molinari, diese Berichte 21, 2537; H. Goldschmidt und Bardach, diese Berichte 25, 1347.

Fall, so liess sich hoffen, durch Ausschluss der Säuresalze dieselbe zu verhindern und so zu isomeren Diazoamidoverbindungen zu gelangen.

Diese letztere Erwartung hat sich nicht erfüllt, dagegen konnte festgestellt werden, dass die Alkalosalze der Diazoverbindungen einen wesentlich anderen Gang der Reaction bedingen.

Die Auswahl der für die Prüfung dieser Frage zur Verfügung stehenden Diazoverbindungen ist eine sehr begrenzte, denn von den für die Wanderung in saurer Lösung besonders geeigneten Diazo- verbindungen sind die nitriten und mehrfach chlorirten Basen hier nicht zu gebrauchen, da sie in Berührung mit Alkali bekanntlich augenblicklich in eine nicht mehr reactionsfähige Form — Isodiazo- verbindungen — übergehen. Es blieb somit nur übrig, dem Verhalten der Sulfanilsäure und des *p*-Toluidins bezw. deren Diazoverbindungen in ihren gegenseitigen Beziehungen nachzuforschen.

Hierbei hat sich Folgendes ergeben: In einer Mischung von molekularen Mengen des Dinatriumsalzes der Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin in Wasser beobachtet man die Abscheidung eines schwach gelb gefärbten Körpers und die Bildung einer intensiv gelb gefärbten Lösung; Reaction auf Diazoverbindung ist nach etwa 24 Stunden nicht mehr vorhanden. Die von der Ausscheidung abfiltrte Lösung zeigt nach der Spaltung der offenbar vorliegenden Diazoamidoverbindung durch Säure ausschliesslich Reaction der Diazosulfanilsäure. Dieses Ergebniss schien zunächst eine Bestätigung der Annahme zu erbringen, dass in alkalischer Flüssigkeit eine Wanderung der Diazogruppe nicht eintritt, und wir glaubten schon die isomere Diazoamidoverbindung



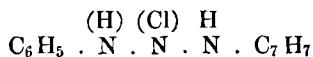
in der Hand zu haben, zumal sich durch das Verhalten gegen Kohlensäure mit Sicherheit nachweisen liess, dass nicht etwa Isodiazo- verbindung der Sulfanilsäure in der Lösung vorhanden war. Die Analyse der in Form des Baryumsalzes abgeschiedenen Verbindung liess jedoch erkennen, dass in der löslichen Substanz die Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure vorlag, der während der obigen Reaction ausgeschiedene Körper aber erwies sich als Diazoamidotoluol, dessen Menge annähernd der Menge des angewandten Toluidins entspricht.

Trotzdem die Diazogruppe unter den angegebenen Umständen zum grossen Theil nicht gewandert war, hatte also die Bildung der zu erwartenden gemischten Diazoamidoverbindung nicht stattgefunden, es war vielmehr ein Gemisch von zwei einfachen Diazoamidoverbindungen entstanden. Zu bemerken ist noch, dass bei sehr grossen Mengen von Alkali eine Wanderung der Diazogruppe zum *p*-Toluidin nicht eintritt.

Es erübrigt noch, das Verhalten von Diazotoluolnatrium gegenüber dem sulfanilsauren Natron zu erörtern. Dasselbe erschien in

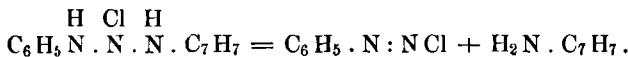
sofern von ganz besonderem Interesse, als hier sich eine Wanderung der Diazogruppe in einer zu der bisher beobachteten entgegengesetzten Richtung vollzieht, indem z. Th. die Diazogruppe vom Toluidin zur Sulfanilsäure übergeht. Aber auch hier entsteht keine gemischte Diazoamidoverbindung, sondern wie in dem vorbeschriebenen Falle ein Gemisch der Diazoamidoverbindungen des *p*-Toluidins einerseits und der Sulfanilsäure andererseits in molekularem Verhältniss.

Zur Erklärung der auffallenden Thatsache, dass gemischte Diazoamidoverbindungen stets nur in einer Form auftreten, sowie zur Erklärung der bei der Bildung der Diazoamidoverbindungen sich abspielenden Vorgänge hat V. Meyer<sup>1)</sup> die Bildung intermediärer Additionsproducte angenommen, so z. B. für die Diazoamidoverbindung aus *p*-Toluidin und Anilin einen Körper von der Zusammensetzung:



aus welchem durch Abspaltung von Salzsäure die Diazoamidoverbindung entsteht.

Diese Erklärung behält ihre volle Gültigkeit für die in Vorstehendem geschilderten Vorgänge, welche sich zwischen Diazoverbindungen und Basen in saurer Lösung abspielen, und ist für diesen Fall nur dahin zu ergänzen, dass nicht eine Abspaltung von Salzsäure als weitere Phase folgt, sondern eine Spaltung der Verbindung selbst.



Für die Bildung der Diazoamidoverbindung aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin ist die V. Meyer'sche Erklärung ferner dahin zu ergänzen, dass nicht H. Cl, sondern H. OH als addirende Bestandtheile auftreten. Die Uebertragung aber dieser Erklärung auf die in alkalischer Lösung stattfindenden Vorgänge erschien zunächst nicht zutreffend, denn da hierbei aus dem anzunehmenden Zwischenkörper:

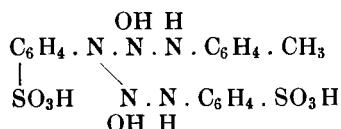


scheinbar sowohl Diazosulfanilsäure und Toluidin wie Diazotoluol und Sulfanilsäure als Spaltungsproducte auftreten, würde man zu der Annahme gezwungen, dass in alkalischer Lösung die Spaltung des Zwischenproducts an verschiedenen Stellen stattfinden könnte.

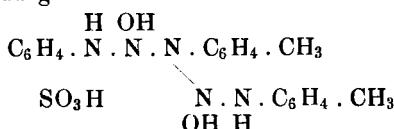
Wir glauben nun unter Beibehaltung der V. Meyer'schen Formeln für die intermediären Additionsproducte und unter Berücksichtigung der während der Umlagerungen sich abspielenden Erscheinungen eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2447.

befriedigende Erklärung für die Vorgänge in alkalischer Lösung in folgender Annahme gefunden zu haben. Aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin entsteht zunächst das durch obige Formel ausgedrückte Additionsproduct, auf dieses wirkt in der alkalischen Lösung Diazosulfanilsäure unter Bildung einer dem v. Pechmann'schen Bisdiazo-benzolanilid ähnlichen Verbindung ein<sup>1)</sup>. Der Eingriff dieses zweiten Moleküls Diazosulfanilsäure erfolgt in Folge stärkerer Anziehung durch den Sulfanilsäurerest an der entsprechenden Stelle, es kommt eine Verbindung von der Formel:



zu Stande, aus welcher durch Spaltung die Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure hervorgeht, während das sich abspaltende Diazotoluol mit *p*-Toluidin zu Diazoamidotoluol zusammengeht. In entsprechender Weise findet bei Einwirkung von Diazotoluol auf Sulfanilsäure in alkalischer Lösung zunächst die Bildung desselben Zwischenprodukts und durch Einwirkung noch nicht in Reaction getretenen Diazotoluols auf dieses die Bildung eines der obigen isomeren Bis-diazoamidoverbindung



statt, aus welcher durch Spaltung Diazoamidotoluol und Diazosulfanilsäure entsteht, welch letztere mit noch vorhandener Sulfanilsäure sich zu der entsprechenden Diazoamidoverbindung vereinigt.

### Experimenteller Theil.

#### Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin.

a) In saurer Lösung. Die Griess'schen Angaben können wir in einigen Punkten ergänzen: 1.84 g Diazosulfanilsäure und etwa 2 g *p*-Toluidinchlorhydrat in 250 ccm Wasser gelöst, lassen nach etwa 1 Stunde bereits die Anwesenheit von Diazotoluol erkennen; die Menge desselben nimmt stetig zu, nach etwa 24 Stunden ist die Wandlung nahezu beendet. In Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Diazotoluolchlorids ist die Temperatur bei 0° zu halten. Der Verlauf der Wanderung ist durch Mischen von Proben mit alkalischer β-Naph-

<sup>1)</sup> H. v. Pechmann und L. Frobenius, diese Berichte 27, 704 und 28, 170.

tollösung leicht quantitativ zu verfolgen, da das *p*-Toluolazo- $\beta$ -naphtol vollkommen unlöslich, der Azokörper aus Diazosulfanilsäure und  $\beta$ -Naphtol dagegen leicht löslich ist, die Anwesenheit von *p*-Toluidin aber auf die Farbstoffbildung keinen Einfluss ausübt.

Wird die obige Mischung von vornherein mit 10 ccm Salzsäure (30 pCt. HCl) versetzt, so wird die Wanderung bedeutend verlangsamt, so dass sie nach 3 Tagen noch bei weitem nicht beendet ist; ein Zusatz von 100 ccm Salzsäure aber verhindert die Wanderung vollkommen.

b) In neutraler Lösung. 18.4 g Diazosulfanilsäure in 200 ccm Wasser suspendirt geben auf Zusatz einer Lösung von 22 g *p*-Toluidin in 80 ccm Alkohol sofort einen dicken gelben Krystallbrei; Diazosulfanilsäure ist nach wenigen Minuten nicht mehr nachweisbar. Der ausgeschiedene Körper ist das Toluidinsalz der Diazoamidoverbindung  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Nach dem Verdünnen mit Wasser kann man dasselbe mit 4 g Natronhydrat als Natronsalz lösen unter Abscheidung von Toluidin. Aus dieser Lösung krystallisiert bei genügender Concentration nach mehreren Tagen das Natronsalz der Diazoamidoverbindung in centimeterlangen, sehr dünnen, blassgelben Blättern; Anwesenheit eines Ueberschusses an Natronhydrat, welches offenbar die Bildung eines Dinatriumsalzes unter starker Gelbfärbung der Lösung veranlasst, hindert die Krystallisation nicht, begünstigt vielmehr dieselbe. Beim Ansäuern einer Lösung des Natronsalzes tritt sofort Spaltung ein in Sulfanilsäure und Diazo-toluolechlorid. Auf Zusatz von Chlorcalcium scheidet sich auch aus sehr verdünnten Lösungen ein Kalksalz in glänzenden blassgelben Schuppen aus; noch schwerer löslich ist das auf gleiche Weise erhältliche Baryumsalz.

Analyse des Natronsalzes: Ber. für  $\text{SO}_3\text{NaC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Procente: Na 7.3, N 13.4, S 10.2.

Gef. » » 6.7, » 12.9, » 10.0.

Analyse des Kalksalzes: Ber. für  $\text{SO}_3\text{CaC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Procente: Ca 6.4, S 10.3.

Gef. » » 6.18, » 9.6.

c) in alkalischer Lösung. Eine Lösung von 18.4 g Diazosulfanilsäure in 200 ccm Wasser und 8 g Natronhydrat mit 12 g fein vertheiltem *p*-Toluidin in 200 ccm Wasser versetzt (*p*-Toluidin aus der Lösung des Chlorhydrats mit Sodalösung gefällt) lässt sogleich den Beginn einer Reaction durch Gelbfärbung der Mischung erkennen. Die Reaction auf Diazooverbindung im Auslauf auf Papier ist jedoch erst nach etwa 24 Stunden verschwunden.

Zur Abscheidung der nach Verlauf dieser Zeit in Lösung befindlichen Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure wird die filtrirte Flüssigkeit zunächst mit Chlorbaryumlösung versetzt, man filtrirt von etwas

ausgeschiedenem Baryumcarbonat ab und gibt nun Chlorammonium zu dem Filtrat, bis dieses nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Es erfolgt hierbei Ausscheidung eines Baryumsalzes, welches durch Umkristallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in Wasser, auf Zusatz von Lauge bildet sich ein leicht lösliches Baryum-Natronsalz unter intensiver Gelbfärbung der Lösung. Bei Zusatz von Säure tritt sofort Spaltung ein.

Analyse des Baryumsalzes: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{SO}_3$       Ba —  $\text{SO}_3$   
 Proconte: S 13.0, N 8.5.  
 Gef.      »      » 13.0, » 8.3.

Verringert man bei obiger Reaction die Alkalimenge, so ist der Verlauf insofern ein etwas anderer, als neben der Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure auch die gemischte Diazoamidoverbindung,  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_3$  auftritt und das sich bildende Diazoamidotoluol sich in vollkommen reinem Zustand abscheidet.

#### Diazotoluol und Sulfanilsäure.

Diazotoluolchlorid und Sulfanilsäure wirken bei Gegenwart von Mineralsäure nicht auf einander ein. Diazotoluolchlorid und sulfanilsaures Natron bilden in normaler Weise Diazoamidoverbindung. Zwischen Diazotoluonatrium und sulfanilsaurem Natron dagegen verläuft die Reaction wie erwähnt im Sinne der Bildung zweier Diazoamidoverbindungen. Eine 10.7 g *p*-Toluidin entsprechende Menge von Diazotoluolchlorid in 150 ccm Eiswasser wird mit einer zur Bildung des Natronsalzes der Diazoverbindung nöthigen Menge Natronhydrat, sowie einem Ueberschuss desselben von 25 pCt. versetzt; mischt man hierzu eine Lösung von 20 g sulfanilsaurem Natron in 200 ccm Wasser, so tritt nach einiger Zeit eine milchige Trübung ein unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Lösung; die Trübung nimmt zu und nach Verlauf einiger Stunden ist ein Niederschlag abgeschieden, dessen Menge nach etwa 24 Stunden das Maximum erreicht hat, zu dieser Zeit ist auch keine Reaction auf Diazoverbindung mehr vorhanden. — Im Filtrat befindet sich die Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure, der unlösliche Körper ist im Wesentlichen Diazoamidotoluol. Wird an Stelle des Natronhydrats die äquivalente Menge Soda angewendet, so entsteht fast ausschliesslich die mehrerwähnte gemischte Diazoamidoverbindung, welche sich in Form von Gallerte abscheidet.

#### *p* - Nitrodiazobenzolchlorid und *p* - Toluidin.

a) in sauer Lösung. *p*-Nitrodiazobenzolchlorid mit *p*-Toluidin-chlorhydrat gemischt bildet bekanntlich trotz Anwesenheit der Mineralsäure reichlich Diazoamidoverbindung, will man daher die Wanderung der Diazogruppe in Lösung unter Vermeidung der Bildung

von Diazoamidoverbindung vornehmen, so ist ein grosser Zusatz von Salzsäure nothwendig, welche andererseits freilich die Geschwindigkeit der Wanderung stark beeinträchtigt.

Eine Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolchlorid, dessen Menge 1.38 g *p*-Nitranilin entspricht, wird auf 100 ccm verdünnt, hierzu giebt man 75 ccm Salzsäure von 30 pCt. und eine Lösung von etwa 2 g *p*-Toluidin-chlorhydrat in 150 ccm Wasser. Die Wanderung der Diazogruppe ist nach etwa 12 stündigem Stehen bei 0° deutlich erkennbar, sie schreitet bei längerem Stehen ununterbrochen fort, ist jedoch nach 3 Tagen noch nicht beendet.

Zur Erkennung des jeweiligen Standes der Wanderung bedient man sich am besten einer stark sauren Mischung von  $\alpha$ -Naphylamin-chlorhydrat mit Salzsäure (18.0 g  $\alpha$ -Naphylaminchlorhydrat auf 1 L Wasser mit 200 ccm Salzsäure von 30 pCt.) Eine derartige saure Mischung vermag nicht mehr mit der Diazoverbindung des *p*-Toluidins unter Bildung eines Azokörpers zu reagiren, sie combinirt jedoch mit der Diazoverbindung des *p*-Nitranilins. Bringt man daher das obige Reactionsgemisch nach etwa 1tägigem Stehen mit dem sauren Naphylaminchlorhydrat zusammen, so scheidet sich innerhalb einiger Minuten das *p*-Nitrobenzolazo- $\alpha$ -Naphylamin vollständig aus, während das Diazotoluol in Lösung bleibt. Um dasselbe in der Mutterlauge nachzuweisen, neutralisirt man mit Soda, wodurch die Combination des Diazotoluols mit dem  $\alpha$ -Naphylamin ermöglicht wird, der entstandene gelbe Amidoazokörper lässt sich an der violetten Färbung, welche er mit Salzsäure annimmt, erkennen.

b) in neutraler bzw. schwach saurer Lösung entsteht der bekannte Diazoamidokörper, welcher in fein vertheiltem Zustand besser in alkoholischer Lösung mit Salzsäure leicht gespalten wird; als Spaltungsproducte treten, wie bei einer nach vorstehenden Angaben ausgeführten Untersuchung sich ergiebt, ausschliesslich Diazotoluol und *p*-Nitranilin auf, die Methode der Spaltung durch Salzsäure in der Kälte und nachfolgende Combination der entstandenen Diazoverbindung erscheint sonach für die vorbesprochenen Fälle als eine einfache und befriedigende Methode.

Laborat. der Badischen Anilin u. Soda-fabrik, 17. Januar 1896.

---