

244. A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin.
Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Diazoamidokörper sind bekanntlich so vielfach und genau untersucht worden, dass durch ihr erneutes Studium kaum neue Thatsachen zu erwarten gewesen wären. Indess konnten auch bei diesen Diazoverbindungen einige auffallende Erscheinungen nachgewiesen werden. Gewisse Diazoamidokörper von asymmetrischer Structurformel lassen sich nicht nur in der constant und hochschmelzenden Form, sondern auch in Gestalt viel tiefer und unscharf schmelzender Producte von gleicher Zusammensetzung und gleichem chemischen Verhalten gewinnen. Diese Erscheinungen dürften vielleicht, da andere Erklärungsmöglichkeiten entweder völlig ausgeschlossen oder wenigstens weniger wahrscheinlich gemacht werden konnten, vielleicht in Zusammenhang zu bringen sein mit den beiden »tautomeren« Formeln



Ueber die Bildung und das Verhalten dieser »Modificationen«, wie sie unter aller Reserve der Kürze halber bezeichnet werden mögen, giebt die folgende Mittheilung Auskunft.

Die Diazoamidokörper von asymmetrischer Structurformel wurden stets nach der bekannten Methode von Griess aus Diazoniumsalzen und Aminen erhalten, wobei erstere theils durch Diazotiren in wässriger Lösung dargestellt und direct combinirt, theils aber vorher auch in reinem Zustande abgeschieden und erst dann weiter verarbeitet wurden. Die Reaction wurde meist, wie üblich in wässrig-essigsaurer Lösung, bisweilen aber auch, um den Diazoamidokörper langsamer abzuschneiden, mit einer äthyl- oder methyl-alkoholischen Lösung der Diazoniumchloride oder Bromide vorgenommen; in allen Fällen aber wurde auf 0°, häufig auch unter 0°, bis zu -15° abgekühlt, wobei die Temperatur der Mischung während der Reaction nur um 3 — 4° stieg. Die Diazoamidokörper wurden gewöhnlich durch Zusatz von Eiswasser vollständig ausgefällt, und dann durch Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser oder durch Behandeln mit lauwarmem Petroläther gereinigt bezw. in Fractionen zerlegt.

Die hierbei etwa eintretenden Veränderungen wurden stets durch Bestimmung der Schmelzpunkte verfolgt. Hierbei constatirten wir zunächst in verschiedenen Fällen, dass die in der Literatur vorhandenen Schmelzpunktangaben über Diazoamidokörper häufig nicht unerheblich von den Schmelzpunkten abweichen, welche man durch wiederholte »Reinigung« nach dem oben angegebenen Verfahren erhält. So liegt der constante Schmelzpunkt des Diazobenzolamido-*p*-toluols,

wie auch Bamberger¹⁾ fand, nicht bei 85°, sondern bei 90—91°, der des Monobromdiazamidobenzols, von verschiedenen Beobachtern zu 90° angegeben, ist von Bamberger auf 103°, von uns sogar auf 104—105° gebracht worden; *m-p*-Dinitrodiazamidobenzol schmilzt nach Meldola und Streatfeild²⁾ bei 213°; wir beobachteten wiederholt stets 223—224°, und selbst bei sehr langsamem Anwärmen immer noch 220°.

Diese Differenzen werden zum Theil dadurch erklärlich, dass sich manche Diazamidokörper nur schwer reinigen lassen; zum anderen Theil schien aber dieses Schwanken des Schmelzpunktes doch nicht ohne weiteres durch mangelhafte »Analysenreinheit« der Präparate verursacht zu sein. Wir haben daher zunächst diese Verhältnisse möglichst genau verfolgt.

Als erstes Versuchsobject haben wir den Monobromkörper gewählt und zwar deshalb, weil bei dieser Substanz durch die Brombestimmung die Reinheit der Präparate besonders scharf analytisch controllirt werden konnte.

Versuche mit *p*-Bromdiazamidobenzol.

Sowohl aus *p*-Bromdiazoniumchlorid und Anilin als auch aus Diazoniumchlorid und *p*-Bromanilin entstand in den weitaus meisten Fällen das normale, leicht auf den Schmp. 104—105° zu bringende Bromdiazamidobenzol. Wir beschreiben von den zahllosen von uns angestellten normal verlaufenden Versuchen nur einen einzigen, willkürlich herausgegriffenen:

0.6 g *p*-Bromdiazoniumchlorid wurden in wenig Methylalkohol gelöst, auf etwa 0° bis —5° abgekühlt, und mit einer gleichfalls abgekühlten methylalkoholischen Lösung von 0.5 g Anilin versetzt. Auf Zusatz von etwas Wasser entstand ein hellgelber Niederschlag, der abfiltrirt, mit verdünntem Methylalkohol gut ausgewaschen und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei wurden schön hellgelbe Krystalle von Schmp. 101—102° erhalten, welche nach dem nochmaligen Umkrystallisiren aus heissem Ligroin den Schmp. 104—105° besaßen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$.

Procente: C 52.17, H 3.62, Br 28.99.

Gef. » » 52.34, » 3.67, » 28.85.

Die »abnorme Modification« entstand bei etwa einem Viertel der Versuche und zwar merkwürdiger Weise anscheinend unter gleichen Bedingungen, also ohne direct nachweisbare Ursache. Sie entstand ferner auch nach beiden Combinationsmethoden.

$BrC_6H_4N_2Cl + NH_2.C_6H_5$ und $C_6H_5N_2Cl + NH_2.C_6H_4Br$, nach der letzteren Reaction jedoch seltener. Da zudem die erstere stets glatt verläuft, die letztere aber bisweilen durch die später zu

1) Diese Berichte 28, 839.

2) Journ. Chem. Soc. 55, 416.

besprechende Bildung von Dibromdiazamidobenzol complicirt wird, so sollen die nach dem ersteren Schema ausgeführten Versuche zuerst und zwar ausführlicher beschrieben werden.

A. Abnormes Bromdiazamidobenzol aus Bromdiazoniumbromid und Anilin

a) Indirect durch Diazotirung von *p*-Bromanilin in wässriger Lösung und Combination mit Anilin in verdünnt essigsaurer Lösung.

Versuch I. 5 g *p*-Bromanilin wurden in einem Gemisch von 12 g conc. Salzsäure und 50—70 ccm Wasser gelöst, mit 2.4 g Natriumnitrit diazotirt und bei 0° mit einer Lösung von 3 g Anilin in 4.4 conc. Salzsäure, sodann mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumacetat versetzt. Hierdurch entstand eine halb feste, klebrige Masse, die nach Hinzufügen von 20—30 ccm Alkohol rasch hart und sandig wurde. Ihre Menge betrug nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und verdünntem Alkohol 7.5 g (d. i. 93 pCt. der Theorie. Sie schmolz unscharf zwischen 79—87°. Durch heisses Ligroin wurde sie in zwei Fractionen zerlegt; die erste (A) schmolz bei 80—83°, die zweite (B) bei 87°.

Fraction (A) (Schmp. 80—83°) wurde wieder durch Ligroin in zwei Fractionen gespalten: α_1 vom Schmp. 103°, und α_2 vom Schmp. 85—91°. Die Fraction α_2 wurde ebenso in gleicher Weise nochmals in zwei Fractionen zerlegt: Schmp. von α_1 85°, von α_2 98°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$.	Gef. in α_1	in α_1	in B.
C 52.17,	52.19,	—	—
H 3.62,	3.84,	—	—
N 15.22,	—	—	15.53,
Br 28.99,	—	29.26,	28.96, 29.25.

Versuch II. Das Monobromdiazamidobenzol wurde durch portionenweisen Zusatz des Natriumacetats von vornherein in zwei gesonderten Fractionen ausgefällt.

Fraction A, von helloranger Farbe, zuerst klebrig, aber allmählich erhärtend, schmolz dann bei 95—99°. Die Hälfte derselben, aus Ligroin umkrystallisirt, schmolz bei 99—101°, die andere Hälfte aus Methylalkohol krystallisirt, bei 95°.

Fraction B, aus einem sandigen dunkel orangefarbenen Pulver vom Schmp. 85—91° bestehend, wurde ebenfalls durch Methylalkohol in zwei Fractionen zerlegt. α_1 vom Schmp. 78—81°, α_2 vom Schmp. 77—85°. Fraction α_2 aus heissem Ligroin umkrystallisirt, erhöhte den Schmp. auf 97—101°. Fraction α_1 vom Schmp. 78—81° wurde vollständig analysirt.

Ber. Procente: C 52.17, H 3.62, N 15.22, Br 28.99.

Gef. » » 52.35, » 3.90, » 15.36, » 28.66.

Versuch III ergab eine direct bei 79° schmelzende Substanz, welche ohne weiteres analysirt wurde:

Gef. Procente: C 52.53, H 3.73, N 15.32, Br 28.66.

Versuch IV. Das Bromdiazamidobenzol wurde aus so verdünnter Lösung abgedehnt, dass während seiner Bildung wiederholt filtrirt und fünf verschiedene Fractionen erhalten werden konnten.

1)	Schmp. direct	66—75 ^o ,	aus Methylalkohol	krystallisirt	76—78 ^o .	
2)	»	»	68—81 ^o ,	»	»	76—78 ^o .
3)	»	»	66—80 ^o ,	»	»	65 ^o .
4)	»	»	78—86 ^o ,	»	»	69—70 ^o .
5)	»	»	77—80 ^o ,	»	»	66—70 ^o .

Von der Analyse dieser Präparate wurde abgesehen; sie wurden zu den später folgenden Versuchen der Einwirkung des Phenylisocyanats verwandt.

Der Verdacht, die abnorme Modification könne in Folge von Nebenreactionen bei der Diazotirung des Bromanilins entstanden sein, erwies sich als unbegründet. Denn auch

b) direct aus festem Bromdiazoniumsalz und Anilin, und zwar sowohl aus Bromdiazoniumchlorid, als auch aus dem leichter neutral und völlig rein zu erhaltenden Bromdiazoniumbromid, entstand unter gleichen Bedingungen zwar ebenfalls meist das normale, bisweilen aber auch das abnorme, tiefschmelzende Bromdiazamidobenzol, ebenfalls ohne dass die Entstehungsbedingungen hätten präcisirt werden können.

So wurde, um nur ein Versuchsergebnis mitzutheilen, einmal aus Methylalkohollösung direct ein Diazoamidokörper erhalten, dessen erste Fraction bei 64^o, dessen zweite bei 66^o schmolz, und welche, vereint aus Holzgeistlösung durch Wasser gefällt, eine erste Fällung vom Schmp. 62—65^o ergaben. Auch dieses Präparat gab gut stimmende Zahlen für $C_{12}H_{10}N_3Br$.

Analyse: Ber. Procente: Br 28.99, N 15.21.

Gef. » » 28.98, » 15.71.

Die zweite Fällung schmolz auffallender Weise höher, nämlich bei 94—98^o, nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 101^o.

Wie schon aus der genauen Beschreibung der abnorm verlaufenden Versuche hervorgeht, ist es bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen, unter welchen diese tiefschmelzende Substanz entsteht, festzustellen. Es scheint keinen Unterschied zu machen, ob man einen Ueberschuss von Diazoniumsalz oder umgekehrt einen Ueberschuss von Aminen anwendet, denn in beiden Fällen entstand zwar meist das normale, bisweilen aber auch das tiefschmelzende Product. Auch scheint es ohne Einfluss zu sein, ob man den Diazoamidokörper aus seiner Lösung augenblicklich mit Wasser ausfällt, oder ob man diese Lösungen erst längere Zeit stehen lässt, wie die folgenden Parallelversuche zeigen.

1) Bromdiazoniumchlorid und Anilin wurde in Methylalkohollösung vermischt und sofort mit Wasser gefällt; es entstand zweimal die normale Substanz, das drittemal eine Substanz vom Schmp. 66—68^o.

2) Wurde dasselbe Gemisch nach 40 Minuten langem Stehen in Methylalkohol-Lösung mit Wasser ausgefällt, so erhielt ich zweimal die normale, das drittemal aber eine Substanz vom Schmp. 83–86°.

B. Die Reaction zwischen Diazoniumchlorid und Parabromanilin lässt zwar bisweilen ganz ähnliche Erscheinungen hervortreten, jedoch viel weniger scharf; dieselben wurden nämlich dadurch getrübt und verwickelt, dass merkwürdigerweise in den meisten Fällen symmetrisches Dibromdiaoamidobenzol



in nicht unerheblicher Menge störend auftrat, und zwar sowohl, wenn erst das reine Diazoniumchlorid dargestellt, als auch wenn direct in wässriger Lösung diazotirt wurde. Doch wurde auch hier einige Male das tiefschmelzende Product beobachtet. So entstand z. B. einmal nach der Methode von Griess eine directe Fällung vom Schmp. 70°, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 65° schmolz, und wieder den für Monobromkörper berechneten Bromgehalt aufwies.

Analyse: Ber. Procente: Br 28.99.
Gef. » » 28.76.

Bei einem anderen Versuch, ebenfalls in methylalkoholischer Lösung ausgeführt, resultirte ein Product vom Schmp. 81°, welches diesen Schmelzpunkt auch nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist und schliesslich aus Petroläther beibehielt.

Die Versuche, bei welchen Dibromdiaoamidobenzol als Nebenproduct erhalten wurde, verliefen ebenfalls äusserlich anscheinend ganz genau wie die oben beschriebenen, sollen aber, weil sie nicht direct auf den Monobromdiaoamidkörper Bezug haben, erst später behandelt werden.

Nach dem Bisherigen steht also sicher fest:

Ausser dem gewöhnlichen Monobromdiaoamidobenzol, welches bei 104–105° schmilzt und gut ausgebildete flache Nadeln von hellgelber bis dunkelgelber Farbe bildet, entstehen bisweilen ohne nachweisbare Ursache und scheinbar unter denselben Bedingungen viel tiefer schmelzende Producte. Dieselben besitzen stets genau die Zusammensetzung des Monobromdiaoamidobenzols, wie durch Zusammenstellung aller Analysen der Producte von verschiedener Darstellung nochmals gezeigt werde:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br}$.		C	H	N	Br	
		52.17,	3.62,	15.22	28.99	pCt.
Gef. 1)	Schmp. 85°	52.19	3.84	—	—	pCt.
2)	» 87°	—	—	15.53	28.96	»
3)	» 78–81°	52.65	3.90	15.36	28.66	•
4)	» 79°	52.53	3.73	15.32	—	»
5)	» 65°	—	—	15.71	28.98	»
6)	» 65°	—	—	—	28.76	•

Diese tiefschmelzenden Modificationen besitzen zufolge der kryoskopischen Untersuchung einer Substanz vom Schmp. 65—66° in Benzollösung das einfache Molekulargewicht:

Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Br$. Mol. Gew. 276. Gef. 266, 263.

Sie unterscheiden sich von dem hochschmelzenden Körper im Wesentlichen nur durch ihre sehr beträchtliche, 30—40° betragende Schmelzpunktdifferenz, durch leichtere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit. Sie bilden meist ein sandig-körniges Pulver von dunklerer Farbe; doch ist dieser Habitus nicht wesentlich, denn bisweilen lassen sich auch tiefschmelzende Formen in gut ausgebildeten lichtgelben Krystallen darstellen, die mit organischen Flüssigkeiten rein gelbe Lösungen bilden.

Sehr häufig lösen sie sich in alkoholischem Kali mit tief rother Farbe, während die Substanz vom Schmp. 104° stets eine rein gelbe Lösung ergab. Allein auch dieser anfangs für charakteristisch gehaltene Unterschied besteht thatsächlich nicht; denn es lassen sich auch tiefschmelzende Modificationen darstellen, die sich rein gelb in alkoholischem Kali lösen, wie aus folgenden, von Hrn. Dr. M. Schmiedel wiederholt angestellten Versuchen hervorgeht:

1 Mol. reines, neutrales *p*-Bromdiazoniumchlorid wurde in methylalkoholischer Lösung bei -10° in eine ebenfalls methylalkoholische Lösung von 2 Mol. Anilin eingetragen; das im Kältegemisch aus der anfangs carminroth, aber rasch gelb gewordenen Lösung auskrystallisirende Monobromdiazamidobenzol bildete stets ganz lichtgelbe Krystalle von wechselndem Schmelzpunkt, die sich in alkoholischem Kali rein gelb auflösten. Dies galt z. B. auch für ein bei 85—88°, also fast 30° tiefer schmelzendes Product.

Auch umgekehrt löst sich gewöhnliches Diazoamidobenzol, welches ganz rein ebenfalls eine rein gelbe Lösung giebt, bisweilen, obgleich es anscheinend rein ist, in alkoholischem Kali mehr oder minder rothstichig, und zwar selbst nach sehr häufigem Umkrystallisiren. Diese Rothfärbung ist also in allen Fällen auf minimale Mengen von Verunreinigungen zurückzuführen, die wenn sie einmal vorhanden sind, durch Umkrystallisiren kaum entfernt werden können.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Schraube, dem wir wegen seiner grossen Erfahrungen auch auf dem Gebiete der Diazoamidokörper die vorliegende Arbeit zur Einsichtnahme zustellten, verdanken wir nachträglich die Kenntniss eines vorzüglichen Mittels zur Reinigung von Diazoamidokörpern: »Umkrystallisiren aus einem mit Kali oder Natron versetzten Aethyl- oder Methyl-Alkohol, wobei ein geringer Wassergehalt unschädlich ist. Es bilden sich mit äquivalenten Mengen Alkali die auch beim Erwärmen sehr beständigen Alkalisalze, welche jedoch (abgesehen von besonderen Fällen, z. B. bei der Diazoamidoverbindung des *p*-Nitranilins) nicht als solche auskrystallisiren, sondern die freie Diazoamidoverbindung abscheiden.« Bei Anwendung

die-er Reinigungsmethode, die freilich in Folge intermediärer Bildung von Salzen bereits einen gewissen chemischen Eingriff bedeutet, erhöhten sich allerdings meist die Schmelzpunkte, allein zufolge verschiedener Parallelversuche meist ebenso wenig regelmässig, wie beim Umkrystallisiren aus Ligoïn; auch liess sich damit die rothe Färbung der alkoholischen Alkalilösung, wenn sie einmal vorhanden war, kaum zum Verschwinden bringen. Allein selbst wenn hierbei, ähnlich wie durch Krystallisiren aus Ligoïn, bald rascher, bald langsamer, der Schmelzpunkt stieg, so bleibt doch nach wie vor unerklärlich, warum Substanzen, welche 30—40° tiefer schmelzen, als das »reine« Monobromdiazamidobenzol, wenigstens der Analyse zufolge ebenfalls als »rein« zu bezeichnen sind. Die Möglichkeit, dass derartige Schmelzpunktsdifferenzen auf eine analytisch nachweisbare Verunreinigung durch einen anders zusammengesetzten Fremdkörper zurückzuführen wären, dürfte angesichts der zahlreichen Analysen ausgeschlossen sein. Allein wohl hätte ein isomerer Körper die Verunreinigung hervorrufen können. Hierbei waren zuerst folgende Fälle möglich:

1. Möglichkeit: Vorhandensein von Stereoisomerie.

Diese Annahme ist für jeden, der die stereoisomeren Diazosulfonate und Diazocyanide unter den Händen gehabt hat, sicher ausgeschlossen; denn die tiefschmelzenden Substanzen, die doch als labile, d. i. als Syndiazamidokörper hätten angesehen werden müssen, verhalten sich hinsichtlich aller später zu besprechenden Reactionen fast ebenso wie die höher schmelzenden. Sie zersetzen sich weder leichter, als diese unter Abspaltung des Diazostickstoffs, noch kuppeln sie direct, noch gehen sie beim Erwärmen in die hochschmelzende Modification über; sie bleiben vielmehr an sich unverändert.

2. Möglichkeit: Vorhandensein von Spuren des structurisomeren Bromamidoazobenzols $C_6H_4Br.N:N.C_6H_4NH_2$, worauf uns auch die Herren H. Goldschmidt und R. Meldola unter Hinweis auf ihre Erfahrungen mit Diazoamidokörpern freundlichst aufmerksam machten.

Diese Verunreinigung hätte sich durch ein Deficit an Diazostickstoff zu erkennen geben müssen. Allein durch Kochen mit Salzsäure im Kohlensäurestrom wurde bei zwei tiefschmelzenden Producten gefunden:

Analyse: Ber. Procente Diazostickstoff: 10.14. Gef. 10.07, 10.20.

Wie man sieht, wurde der Diazostickstoff nicht zu niedrig gefunden. Eine irgendwie erhebliche Menge von Amidoazokörpern konnte also nicht vorhanden sein; sie war zudem auch durch die hellrothe Farbe der mit Salzsäure gekochten Lösung, wie eigentlich schon durch die momentane Bildung der tiefschmelzenden Modification aus-

geschlossen, bei der zu einer partiellen Umlagerung zumal in schwach essigsaurer Lösung bei etwa 0° weder Zeit noch Gelegenheit war. Trotzdem wurden noch, um eventuell vorhandene Spuren von Brom-amidoazobenzol zu isoliren, folgende Parallelversuche, zuerst mit normalem, dann mit tiefschmelzendem Diazoamidokörper angestellt.

Je 2 Gramm des bei $104-105^{\circ}$ schmelzenden und des bei $65-67^{\circ}$ schmelzenden Körpers wurden unter genau gleichen Bedingungen mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, das entstandene Phenol mit Wasserdampf entfernt, und nach dem Erkalten von Spuren einer halbfesten Masse abfiltrirt. Die nur schwach röthlich gefärbte, stark saure Mutterlauge enthielt keine merkliche Menge der in Salzsäure kaum löslichen salzsauren Amidoazokörper. Um letztere eventuell in dem Rückstande nachzuweisen, wurde derselbe in ätherischer Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, mit Aether zur Entfernung der harzigen Verunreinigungen extrahirt und alsdann die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft. Wären Amidoazokörper vorhanden gewesen, so hätten sie in dieser Lösung enthalten sein müssen. Das Gewicht des Rückstandes aus den 2 Grammen des hochschmelzenden Diazoamidokörpers betrug aber nur 0.0021 g, das aus den 2 Grammen der tiefschmelzenden Modificationen fast ebensoviel, nämlich 0.0016 g.

Diese exact ausgeführten Spaltungsversuche beweisen noch schärfer, als die Bestimmung des Diazostickstoffs, dass, falls der tiefere Schmelzpunkt durch eine Verunreinigung bedingt wäre, diese Verunreinigung nicht aus Amidoazobenzol bestehen könnte.

3. Möglichkeit:

- a) Vorhandensein eines gleichmolekularen Gemisches von bromfreiem und Dibrom-Diazoamidobenzol;
- b) Vorhandensein einer festen Lösung dieses Gemisches in Monobromdiazoamidobenzol.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde untersucht, ob beim Vermischen von Diazoamidobenzol mit Monobrom- und Dibrom-Diazoamidobenzol eine Substanz von den Eigenschaften der tiefschmelzenden Modification entsteht.

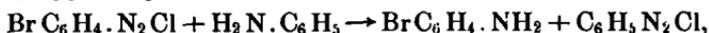
Diese viermal genau durchgeführten Versuche ergaben in Kürze Folgendes:

Aus Gemischen gleichmolekularer Mengen von Dibrom-, Monobrom- und bromfreiem Diazoamidobenzol entstehen allerdings gewisse Mengen tiefschmelzender Producte von wechselnden und unscharfen Schmelzpunkten. Dieselben besitzen jedoch nicht einen auf die Formel des Monobromkörpers stimmenden Bromgehalt, indem die eine Substanz vom Smp. $55-70^{\circ}$ über 12 pCt. zu wenig, die andere Substanz vom Smp. $74-77^{\circ}$ umgekehrt über 3 pCt. zu viel, die dritte allerdings nur 0.5 pCt. zu viel Brom enthielt. Es ist also mindestens höchst unwahrscheinlich, dass der tiefschmelzende Bromkörper nach 2a) ein Gemisch von Dibrom- und bromfreiem Diazoamidobenzol in gleich-

molekularen Mengen, bezw. eine feste Lösung nach 2 b) darstellen sollte, weil beim Vermischen der drei Componenten keine derartige Substanz erhalten wurde.

Diese dritte Möglichkeit wird aber noch unwahrscheinlicher, ja geradezu ausgeschlossen aus folgendem Grunde:

Da nach ihr Dibromdiazamidobenzol in den tiefschmelzenden Producten vorhanden sein müsste, so setzt sie voraus, dass aus Bromdiazoniumsalz und Anilin zum Theil Dibromdiazamidobenzol (neben gewöhnlichem Diazoamidobenzol) entstehen könnte; und dies wiederum, dass eine partielle Atomwanderung zwischen dem Diazonium und der Amidogruppe möglich wäre, etwa folgendermaassen:



wobei sich dann das gebildete Bromanilin mit dem unveränderten Bromdiazoniumsalz zu Dibromdiazamidobenzol (und analog die zwei bromfreien Körper zu gewöhnlichem Diazoamidobenzol) combiniren könnten. Nun lassen sich derartige Atomwanderungen allerdings nachweisen, aber gerade nur in der umgekehrten Richtung, also nur bei Anwendung von gewöhnlichem Diazoniumsalz und Bromanilin (s. die folgende Mittheilung), und zwar gerade durch directe Isolirung des Dibromdiazamidobenzols. Daraus darf man wohl schliessen: da sich der im letzteren Falle entstandene Dibromkörper direct nachweisen lässt, so ist er im ersteren Falle, aus Bromdiazoniumsalz und Bromanilin, weil unter gleichen Bedingungen nicht nachweisbar, auch nicht entstanden. Die Möglichkeit sub 3 ist also zwar nicht direct widerlegt, aber doch höchst unwahrscheinlich.

Berücksichtigt man nunmehr die Eventualität von Structurisomerie, so käme wenigstens formell in Betracht:

4. Möglichkeit: Vorhandensein eines Structurisomeren von dem Typus R.N—N.R



Allein diese letztere Formel steht bekanntlich im Widerspruch mit ziemlich allen Eigenschaften der Diazoamidokörper überhaupt, wie sie denn auch noch von keinem Bearbeiter dieser Substanzen vertheidigt und z. B. erst kürzlich von V. Meyer¹⁾ gegenüber C. Walther²⁾ zurückgewiesen worden ist. Ständen aber doch etwa die tief schmelzenden Modificationen des Bromdiazamidobenzols zu diesem Formeltypus in Beziehung, so müssten derartige Modificationen auch bei dem bromfreien und bei dem Dibrom-Diazoamidobenzol zu

¹⁾ Lehrbuch d. organ. Chemie II, 2, 347.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 51, 528 und 581.

beobachten sein; denn diese Isomerie wäre hiernach auch bei symmetrisch constituirten Körpern $R.N_3H.R$ zu erwarten:



Allein weder bei der Entstehung des einfachen, noch auch namentlich des dibromirten Diazoamidobenzols konnten nach zahlreichen, zum Theil auch von Herrn Dr. M. Schmiedel wiederholten Versuchen ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wie bei der Bildung des Monobromderivates (bezw. Monochlorderivates) von unsymmetrischer Structur.

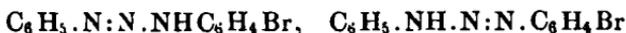
Nach alledem bleibt als letzte Möglichkeit die Annahme übrig, die wir deshalb wenigstens für wahrscheinlich halten:

Die beiden Modificationen des Bromdiazoamidobenzols stehen in Beziehung zu den Structurformeln

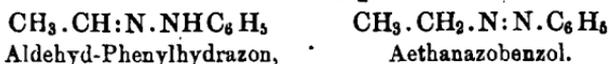


Danach wäre erklärlich, dass diese abnormen Modificationen nur bei gemischten Diazoamidokörpern, gemäss den Beobachtungen, existiren. Es wäre auch begreiflich, dass bei der grossen Aehnlichkeit der Gruppen C_6H_5 und C_6H_4Br die zwei Isomeren in ihren Eigenschaften und Stabilitätsverhältnissen einander sehr ähnlich sein müssten. Man hätte alsdann wohl anzunehmen, dass die constant bei $104-105^\circ$ schmelzende Substanz aus einem einheitlichen Isomeren (und zwar aus später folgenden Gründen aus dem von der ersten Formel) bestände und dass die unscharf und tief schmelzenden Formen das andere Isomere (von der zweiten Formel) neben einer wechselnden Menge des ersten enthalten. Freilich sind auch bei Annahme dieser Erklärung zwei Punkte auffallend:

Erstens die Erfolglosigkeit der Versuche zur directen Umwandlung des tief schmelzenden in den normalen Diazoamidokörper. In gewisser Uebereinstimmung mit der Indifferenz der tief schmelzenden Formen beim Umkrystallisiren blieb der ursprüngliche Schmelzpunkt ($66-68^\circ$, bezw. 79°) auch nach anhaltendem Erwärmen und selbst nach dem Schmelzen unverändert. Die »labile« Form ist also an sich durchaus nicht einer spontanen oder auch nur directen Umlagerung in die stabile fähig. Doch könnte diese relative Indifferenz gerade auch bei Annahme der Formeln:



in Beziehung gebracht werden zum Verhalten der in gewisser Hinsicht ähnlichen structurisomeren Verbindungen:



Denn auch diese Isomeren sind nicht in einander überzuführen. Vielleicht dass überhaupt nur solche Structurisomere sich direct bezw.

spontan umlagern, bei welchen der Sauerstoff durch seine verschiedene Bindungsweise Antheil an der Isomerie hat (wie z. B. zwischen $\text{CO} \cdot \text{NH}$ und $\text{C}(\text{OH})\text{:N}$, $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ und $\text{C}(\text{OH})\text{:CH}$, $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ und $\text{CHNO} \cdot \text{OH}$ u. a. m.). Vielleicht ist also gerade der Sauerstoff der Ueberträger der intramolekularen Atomverschiebung, die ohne ihn gehemmt wird.

Eigenthümlich ist ferner, weil in allen wesentlichen Punkten gleichartig, das

Chemische Verhalten der zwei Modificationen.

1) Spaltung durch Säuren.

Hier war zunächst eine Angabe von Noelting und Binder¹⁾ zu berücksichtigen, wonach Monobromdiazamidobenzol, welches nach diesen Autoren bei $90-91^\circ$ schmelzen soll, einheitlich und glatt nur in *p*-Bromanilin und Phenol gespalten werde und danach nicht tautomer reagire, sondern einheitlich nach der Formel



Indessen erhielten wir zunächst aus dem hochschmelzenden Bromderivate (Smp. $104-105^\circ$) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben *p*-Bromanilin auch Anilin, namentlich aber auch neben Phenol eine erhebliche Menge von *p*-Bromphenol. Denn die aus der sauren Lösung mit Wasserdampf übergetriebene, anfangs ölige Substanz erstarrte theilweise beim Berühren mit etwas festem *p*-Bromphenol, und schmolz, von etwas ölig gebliebenem Phenol abgepresst, alsdann wie ersteres, bei 63.5° . Bromdiazamidobenzol reagirt also gegenüber wässrigen Säuren, wie alle übrigen Verwandten, tautomer, und liefert bei der Spaltung, bezw. bei der Einwirkung freier Ionen alle vier möglichen Producte. Dass die gegentheilige, oben citirte Angabe auf einem Irrthum beruht, ist uns von Herrn Noelting bestätigt worden.

Auch bei Ausschluss von Wasser verlief die Spaltung des Körpers vom Schmp. $104-105^\circ$ nicht einheitlich; so wurde aus seiner Ligroinlösung durch Salzsäuregas ein Gemisch von Diazoniumchlorid und Bromdiazoniumchlorid gefällt.

Die tief schmelzende Modification (1 g vom Schmp. 79°) lieferte nach der erst angegebenen Spaltungsmethode in ganz gleicher Weise ebenfalls alle vier Producte, und zwar anscheinend in demselben Mengenverhältniss. Sie reagirte also chemisch genau wie die hochschmelzende Form.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3012.

2) Einwirkung von Phenylisocyanat

a) auf normales Bromdiazamidobenzol.

Diese von Goldschmidt und Molinari¹⁾ erfolgreich angewandte Reaction wurde nach deren Vorschrift nochmals mit dem normalen Bromkörper ausgeführt, weil derselbe nicht wie das von jenen angewandte Präparat bei 90°, sondern bei 104° schmolz.

Genau nach ihren Angaben entstand beim Versetzen der auf 40° erwärmten Ligroinlösung mit einer ebensolchen Lösung von Phenylcyanat (2 $\frac{1}{2}$ Moleküle) eine grauweiße krystallinische Fällung, die nach 8–10-stündigem Stehen im Exsiccator filtrirt und mit Ligroin gewaschen, bei 115° unter Verpuffung schmolz. Dieser auch von Goldschmidt und Molinari angegebene Schmelzpunkt stieg indess nach dem Umkrystallisiren aus Aceton oder einem Gemisch von Chloroform und Alkohol bis auf 132°.

Bei wiederholter Darstellung wurde es zweckmässiger gefunden, über Natrium getrocknetes Benzol als Lösungsmittel anzuwenden, und nur bei 6–8° zu digeriren; man erhält alsdann sofort den fast reinen Diazoharnstoff vom Schmp. 131° und in einer Ausbeute von 80–90 pCt. der Theorie.

Die Analyse dieses Monobromdiazoharnstoffs ergab:

Analyse: Ber. für C₁₉H₁₅N₄BrO.

Procente: Br 20.28.

Gef. » » 20.43.

b) Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazamidomonobrombenzol vom Schmp. 79°

lieferte bei absolut gleicher Behandlung bemerkenswerter Weise ebenfalls dasselbe Product von genau demselben Schmelzpunkt und in derselben grossen Ausbeute.

Trotz der hiernach wahrscheinlichen Identität wurde doch noch zum genauen Vergleich eine Spaltung der beiden Diazoharnstoffe aus hoch und tief schmelzendem Diazomidkörper vorgenommen, und zwar durch Kochen mit conc. Salzsäure. Das mit Wasserdampf aus der sauren Lösung übertriebene Product war in beiden Fällen fast reines Phenol und enthielt nur minimale Spuren von Brom; als Rückstand blieb Monobromdiphenylharnstoff. Derselbe wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, besass jedoch auch dann ebenso wie zu Anfang einen unscharfen Schmelzpunkt, und zersetzte sich zwischen 230°–240° unter Verkohlung.

Doch ergab die Analyse:

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₁BrN₂O.

Procente: Br 27.49.

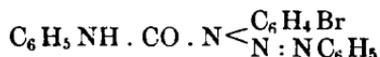
Gef. » » 27.26.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2577.

ebenso zeigte ein synthetisch aus *p*-Bromanilin und Phenylisocyanat in Ligroönlösung dargestellter Harnstoff genau denselben zwischen 230—240° liegenden Zersetzungspunkt. Br: Ber. 27.49pCt Gef. 27.23pCt.

Bei einer Zersetzung des Diazoharnstoffderivates mit alkoholischer Salzsäure wurden ganz analoge Resultate erhalten. Als Zersetzungsproducte entstanden Benzol, Monobromdiphenylharnstoff und Stickstoff.

Diese Versuche bestätigen also diejenigen Goldschmidt's und Molinari's, wonach der ursprüngliche Diazoharnstoff die Constitution



besitzen muss. Denn nur ein solches Product kann Phenol und Monobromdiphenylharnstoff liefern. Der isomere Diazoharnstoff hätte Bromphenol und Diphenylharnstoff liefern müssen.

Bei der Spaltung des Diazoharnstoffs wurde allerdings, wie auch schon Goldschmidt und Molinari fanden, in dem erhaltenen Phenol bezw. Benzol stets die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge von Brom constatirt. Zufolge der möglichst genau und annähernd quantitativ ausgeführten Bestimmungen, die hier nicht im Detail angeführt sein sollen, war jedoch die Menge dieses als Bromphenol auftretenden Broms aus gleichen Mengen des hoch- und des tiefschmelzenden Bromdiazooamidobenzols (Schmp. 79—80°) genau gleich: Je 0.873 g der beiden Modificationen lieferten je 0.003 g Brom in Form von Bromphenol — also eine äusserst geringe, vor allem aber genau gleiche Menge Brom.

Die oben beschriebenen Parallelversuche mit Phenylisocyanat wurden deshalb mit aller Genauigkeit durchgeführt, weil sie zeigen, dass die tiefschmelzende Modification des Diazoamidomonobrombenzols sich qualitativ und quantitativ völlig gleich der normalen hochschmelzenden Form verhält. Es muss ferner darauf aufmerksam gemacht werden, dass man dieses gleichartige Verhalten gegen Phenylisocyanat, also die Bildung ein und desselben Harnstoffs aus beiden Formen nach den für letztere vorausgesetzten Structurformeln eigentlich nicht erwarten sollte, denn es müsste hiernach im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen bei der Einwirkung von Phenylisocyanat eine Umlagerung der labilen, tiefschmelzenden Modification in die stabile, hochschmelzende erfolgen.

Indessen, wenn die niedrig schmelzende Modification unter bisher nicht einmal zu präcisirenden Bedingungen, und zwar nur bisweilen statt der normalen Form entsteht, wenn sie ferner wenigstens bisweilen durch Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln ihren Schmelzpunkt erhöht, sich also der normalen Form nähert, so dürfte dies bei Anwesenheit von dritten activen Stoffen, wie Phenylisocyanat, wohl in

erhöhtem Grade der Fall sein können. Da hierbei aus beiden Formen ein und derselbe Diazoharnstoff $C_6H_5NH \cdot CO \cdot N \begin{matrix} < C_6H_5 & N_4 & Br \\ & N : N & \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ entsteht, so ist gemäss Goldschmidt und Molinari die Atomgruppierung $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NHC_6H_4Br$ gegenüber der Gruppierung $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$ bevorzugt; wenn man daher dem gewöhnlichen Bromdiazamidobenzol die erstere Formel beigelegt hat, so ist kein Grund hiervon abzugehen. Die tiefschmelzenden Modificationen dürften danach vielleicht das Isomere $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_4Br$ enthalten und zwar — entsprechend ihren stark wechselnden Schmelzpunkten bei constant bleibender Zusammensetzung — in wechselnden Verhältnissen. Vielleicht, dass die Modification von dem bisher tiefsten Schmelzpunkt (65°), wenn nicht ausschliesslich, so doch ganz vorwiegend dieser Strukturformel entspricht, und dass die Substanzen, deren Schmelzpunkte zwischen diesen Extremen liegen, Gemische der beiden Isomeren darstellen.

Versuche mit *p*-Chlordiazoamidobenzol.

Die Erscheinungen, welche bei Ersatz des Bromanilins durch Chloranilin, bezw. des Bromdiazoniumsalzes durch Chlordiazoniumsalz eintreten, sind fast völlig dieselben. Auch hier werden bisweilen tiefschmelzende Producte von gleicher Zusammensetzung erhalten. Deshalb seien die analog angestellten und analog varriirten Versuche nur kurz beschrieben. Das bisher noch nicht dargestellte normale Monochlordiazoamidobenzol, welches aus der Mehrzahl der Prozesse hervorgeht, ist durch Umkrystallisiren leicht auf den Schmp. $87-88^\circ$ zu bringen, den es constant beibehält; es bildet schöne goldgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Cl$.

Procente: Cl 15.30.

Gef. » » 15.26.

Die abnorme, tiefschmelzende Modification des *p*-Chlordiazoamidobenzols entstand bei etwa einem Viertel der Versuche ebenfalls ohnenachweisliche Verschiedenheit der Entstehungsbedingungen. Sie hatte, gleich dem tiefschmelzenden Bromderivat keinen scharfen bezw. constanten Schmelzpunkt, und liess sich auch nach öfterem Umkrystallisiren nur schwierig, manchmal überhaupt nicht, auf den Schmp. $87-88^\circ$ bringen. Derselbe lag meist gegen 65° , einmal sogar bei $56-57^\circ$; alle Producte zeigten aber stets den auf die Formel $C_{12}H_{10}ClN_3$ genau stimmenden Chlorgehalt. Wegen der völligen Analogie im Verhalten sehen wir hier von der Beschreibung der Einzelversuche ab und begnügen uns mit Angabe der analytischen Daten, die sich sämmtlich auf Producte von verschiedener Darstellung bezw. Reinigungsart beziehen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_3Cl$: Cl 15.30 N 18.15 pCt.

1. Gef. für Substanz Schmp.	63—65° :	»	15.60	—
2. » » » »	71—73° :	»	15.60	—
3. » » » »	69—71° :	»	15.59	18.06 «
4. » » » »	56—57° :	»	15.39	—
5. » » » »	68—71° :	»	15.29	—

Wie man sieht, sind die Schmelzpunktdifferenzen zwischen dem tief- und hochschmelzenden *p*-Chlordiazoamidobenzol zwar geringer, als die in der Bromreihe; sie betragen im Maximum nur 30°, meist nur etwas mehr als 20°; allein alle Producte von wechselndem Schmelzpunkt zeigen den nur mit der normalen Formel vereinbaren Chlorgehalt. Auch das übrige Verhalten entspricht dem des tiefschmelzenden Bromkörpers.

Die Molekularrefraction der beiden Modificationen hat Hr. Perkin sen. freundlichst bestimmt, und zwar in einer 14.37 proc. alkoholischen Lösung. Jedoch konnte der Brechungsexponent wegen der intensiven Farbe der Substanz nur für die rothe Lithiumlinie bestimmt werden. Es ergab sich

für normal schmelzende Substanz Schmp.	88° :	134.221
» tief » » » »	72—74° :	134.877.

Hr. Perkin sen. bemerkt hierzu, dass beide Zahlen sehr gross sind, und dass die um 0.656 grössere Molekularrefraction der tiefschmelzenden Modification nicht auf experimentelle Fehler der Bestimmung zurückgeführt werden könne.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamidobenzol vom Schmp. 87—88° wurde genau wie beim Bromderivat in Benzollösung bei 6—8° ausgeführt; nach einigen Stunden wurde mit Petroläther veretzt und ausgewaschen. Die direct erhaltene Substanz schmolz bei 115°. Nach dem Umkrystallisiren aus Aceton wurde sie in schönen seidenglänzenden Nadeln vom Zersetzungspunkte 126—127° erhalten.

Aus der bei 71—73° schmelzenden Modification entstand derselbe Diazoharnstoff in derselben vorzüglichen Ausbeute. Letztere Substanz gab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_4OCl$.	
	Procente: N 15.98.
Gef. » »	» » 16.00.

Die Versuche, bei welchen nicht *p*-Chlordiazoniumchlorid mit Anilin, sondern umgekehrt Diazoniumchlorid mit *p*-Chloranilin combinirt wurde, wurden deshalb nicht weiter verfolgt, weil sie, ganz ähnlich wie in der Bromreihe, fast stets gewisse Mengen des symmetrischen Dihalogendiazoamidobenzols ergaben.

Versuche mit *p*-Joddiazoamidobenzol.

Das bisher noch nicht beschriebene Jodderivat wird unschwer nach der gewöhnlichen Methode meist als normale Modification vom constanten Schmp. 118—119° erhalten; aus heissem Ligroïn krystallisiert es in prachtvoll goldgelben Nadeln, die sich am Licht bald grünlichbraun färben.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}JN_3$.

Procente: J 39.32.

Gef. » » 39.55.

Die Existenz einer niedrig schmelzenden Modification wurde auch hier wahrscheinlich gemacht; doch besass die Substanz wenig einladende Eigenschaften. So wurde einmal ein bräunlich sandiges Pulver vom Schmp. 77—78° erhalten, das sich nur schwierig aus der Methylalkohol-Lösung durch Wasser wieder ausscheiden liess und alsdann bei 79—85° schmolz. Die Jodbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: J 39.32.

Gef. » » 39.54.

Das nur flüchtig untersuchte Phenylcyanat-Additionsproduct schmolz, auf oben angegebene Weise erhalten, direct bei 132°. Das ebenfalls noch unbekannte *p*-Dijoddiazoamidobenzol aus *p*-Joddiazoniumchlorid und *p*-Jodanilin lässt sich durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn leicht vom constanten Schmp. 165—166° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: J 56.57.

Gef. » » 56.23.

p-Chlor-Brom-Diazoamidobenzol, (*p*)Cl. $C_6H_4.N_3H.C_6H_4Br$ (*p*) entsteht auf die bekannte Weise sowohl aus Chlordiazoniumchlorid und Bromanilin als auch aus Bromdiazoniumchlorid und Chloranilin und zwar in gelben Nadeln, die zuerst zwischen 120—130°, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 138—139° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9ClBrN_3$.

Procente: N 13.53.

Gef. » » 13.69.

Verschiedene »Modificationen« wurden hier nicht beobachtet; doch wurden überhaupt nur zwei Versuche mit dem Chlorbromderivat angestellt.

Diazoamidobenzoltoluol, $C_6H_5.N_3H.C_7H_7$ schmilzt nach Noetting und Binder bei 85°¹⁾, nach Hamberger bei 88.5°²⁾. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich jedoch der Schmp. auf 90—91° bringen, wo er dann constant bleibt.

1) Diese Berichte 20, 3005.

2) Diese Berichte 28, 246.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$.

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.19.

Der Schmelzpunkt einiger anderen Präparate schwankte anfangs zwischen 80 und 90°. Da die Differenz aber stets gering war und beim Umkrystallisiren zudem rasch verschwand, wurde hier nicht weiter auf verschiedene Modificationen gefahndet.

Bei Nitrodiazoamidokörpern von asymmetrischer Structurformel konnten bisher nicht die bei den Monohalogenkörpern beobachteten Anomalien aufgefunden werden. Dies gilt wenigstens für *m*-Nitrodiazoamidobenzol, dessen Schmelzpunkt von Goldschmidt und Molinari bei 131°¹⁾, von uns stets bei 129° gefunden wurde, und für *m-p*-Dinitrodiazoamidobenzol. Letzteres, das zuerst von Meldola und Streatfeild²⁾ vom Schmp. 212–213° erhalten wurde, schmolz, sowohl aus *p*-Nitrodiazoniumchlorid und *m*-Nitrilanin als auch aus *m*-Nitrodiazoniumchlorid und *p*-Nitrilanin dargestellt, direct bei 215°. aber nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton stets constant bei 223–224°.

Nach Meldola schmilzt seine Substanz bei rascherem Erhitzen auch höher, z. B. zwischen 220–230°³⁾; doch haben wir bei unseren Präparaten einen wesentlichen Einfluss der Zeit und des Erhitzens auf die Höhe des Schmelzpunktes nicht beobachten können.

Das Ergebniss unserer Versuche lässt sich also folgendermaassen zusammenfassen.

Aus *p*-Chlor-, *p*-Brom- und wahrscheinlich auch aus *p*-Jod-Diazoniumsalzen und Anilin entstehen ausser den »normalen«, constant und hochschmelzenden Diazoamidobenzolen



unter nicht zu fixirenden Bedingungen tief und unscharf schmelzende Substanzen, von genau derselben Zusammensetzung und völlig gleichem chemischen Verhalten.

Zur Erklärung dieser Thatsache ist die Annahme von Stereoisomerie sowie von Verunreinigung durch die isomeren Amidoazokörper ausgeschlossen, und die weitere Annahme der Existenz fester Lösungen von bromfreiem und dibromirtem Diazoamidobenzol in Monobromdiazoamidobenzol so gut wie ausgeschlossen. Weiterhin hat allerdings der Verdacht, dass eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung den Schmelzpunkt so sehr herabdrücke, nicht völlig beseitigt werden können. Denn man wird sich auch der ursprünglich »*p*-Thiophensäure« genannten Verbindung erinnern, die sich schliesslich

1) Diese Berichte 21, 2572.

2) Journ. Chem. Soc. 55, 416.

3) Proc. Chem. Soc. 1894, 50.

doch als eine verunreinigte α -Thiophensäure erwies, sowie der zwei anfangs für verschieden gehaltenen tautomeren Amidine. Allein der vorliegende Fall erscheint doch vielfach anders und eigenthümlicher. Denn diese »Verunreinigung« müsste höchst eigenthümlicher Art sein: sie würde auch aus reinsten Ausgangsmaterialien gebildet werden können; sie würde den Schmelzpunkt um mehr, als 30° herabdrücken können und doch weder analytisch, noch im Verhalten, noch in der Qualität und Quantität der Umwandlungs- und Zersetzungs-Producte nachzuweisen sein. Gegenüber dieser Schwierigkeit scheint uns die andere geringer zu sein: die beiden »Modificationen« in Beziehung zu bringen zu den Structurformeln



wobei die normale Modification der ersteren Formel entsprechen würde, und die tiefschmelzenden Modificationen entsprechend ihren wechselnden Schmelzpunkten Gemische wechselnder Mengen der beiden Structur-isomeren darstellen würden.

Zum Schluss sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Tautomerie der Diazoamidokörper (ganz unabhängig davon, ob es sich im vorliegenden Falle wirklich um real gemachte Tautomere handelt) sterisch gemäss ihrer Auffassung als Antidiazoverbindungen, der Tautomerie der Antidiazohydrate völlig entspricht.

Diazoamidokörper oder Diazoanilide erscheinen als Diazohydrate, in denen Sauerstoff durch NC_6H_5 ersetzt ist.



Wie nun Antidiazotate (aber soweit bekannt nur diese und nicht die isomeren Syndiazotate), tautomer als primäre Nitrosamine zu reagiren vermögen, indem das H-Atom an den ihm benachbarten Stickstoff wandert:



so ist in Folge der sterisch analogen Formel des Antidiazooanilids derselbe Wasserstoff in demselben Sinne verschiebbar:



woraus sich die Tautomerie der Diazoamidokörper ergibt. Wenn zu letzterer bemerkt worden ist¹⁾, dass Structurformeln und Stereoformeln in diesem Falle »genau dasselbe sagen«, so dürfte wohl

¹⁾ Diese Berichte 27, 2610.

Folgendes gelten: Alle Stereoformeln geometrisch isomerer Substanzen sagen nothwendiger Weise zunächst stets genau dasselbe, aber ebenso allgemein auch stets noch mehr aus, als die zugehörigen Structurformeln auszudrücken vermögen. Dies gilt, wie aus obiger Parallele hervorgeht, auch für die Diazoamidokörper, deren Tautomerie sich ausserdem sterisch wie die der Isodiazotate gemäss der Anticonfiguration sehr anschaulich darstellen lässt.

Würzburg, im Mai 1897.

245. A. Hantzsch und F. Mollwo Perkin: Zur Wanderung von Diazogruppen.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. W. Marckwald.)

Wie in der vorangehenden Mittheilung bereits flüchtig erwähnt wurde, ist das *p*-Bromdiazamidobenzol, wenn man es aus Diazoniumchlorid und *p*-Bromanilin darstellt, merkwürdigerweise sehr häufig verunreinigt oder begleitet von erheblichen Mengen von Dibromdiazamidobenzol, während letzteres bei der umgekehrten Combination von Bromdiazoniumsalz und Anilin niemals beobachtet wurde.

Wir begnügen uns auch hier, von den zahlreichen Belegversuchen nur einen einzigen als Beispiel des Reactionsverlaufes zu beschreiben:

Aus 1.4 g Diazoniumchlorid und 3.4 g Parabromanilin, welche in Methylalkohol gelöst und unter guter Kühlung gemischt worden waren, wurden durch allmählichen Zusatz von Wasser zwei Fractionen erhalten, deren erste bei 93°, die zweite aber erst bei 132°, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137° schmolz. Die Analyse ergab Zahlen, welche bereits dem Dibromkörper näher liegen, als dem Monobromkörper. Aber erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin blieb der Schmelzpunkt bei 146—147° constant; auch jetzt erst stimmte der Bromgehalt für *p*-Dibromdiazamidobenzol $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, welches nach Griess bei 145° schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3$, Br 45.07, Gef. 45.01 pCt.

Das zum Vergleich aus Bromdiazoniumchlorid und Bromanilin erhaltene Dibromderivat schmolz direct bei 129°, dann bei 145°, dann bei 146—147°.

Aehnlich dem soeben beschriebenen Versuche verliefen die meisten anderen. Auch wenn z. B. gleiche Mol. Diazoniumsalz und Bromanilin bei Gegenwart von Natriumacetat reagirten, entstand nicht nur Monobromdiazamidobenzol, sondern fast immer auch Dibromdiaz-