

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°.

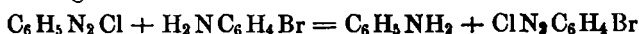
Aehnlich dem soeben beschriebenen Versuche verliefen die meisten anderen. Auch wenn z. B. gleiche Mol. Diazoniumsalz und Bromanilin bei Gegenwart von Natriumacetat reagirten, entstand nicht nur Monobromdiazamidobenzol, sondern fast immer auch Dibromdiaz-

amidobenzol in grösserer oder geringerer Menge. Die entsprechende Menge des bromfreien Diazoamidobenzols haben wir zwar nicht isoliren können, doch glauben wir, dass es sich in der lange ölig bleibenden Mutterlauge befunden haben wird.

Ganz analog verlief auch die Reaction von Diazoniumchlorid mit *p*-Chlor- und mit *p*-Jod-Anilin; auch sie führte also meist zu mehr oder weniger bedeutenden Mengen von *p*-Dichlor- bzw. Dijod-Diazoamidobenzol.

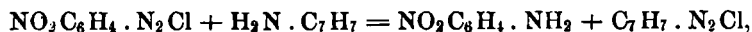
Die Thatsache, dass bei der Combination des nicht substituirten Diazoniumsalzes mit einem substituirten Amin nicht nur der zu erwartende gemischte Diazoamidokörper, sondern häufig auch der symmetrisch disubstituirte Diazoamidokörper entsteht, ist sehr merkwürdig; noch auffallender ist, dass man den Dihalogenkörper nur dann erhält, wenn man Diazoniumchlorid mit Parabromanilin combinirt, aber niemals auch nur in Spuren findet, wenn man umgekehrt Bromdiazoniumsalz bzw. Chlor- oder Jod-Diazoniumsalz mit Anilin reagiren lässt.

Das bisweilen in recht erheblichen Mengen entstandene symmetrische *p*-Dibromdiazoamidobenzol kann nun schwerlich anders als durch Combination von *p*-Bromanilin und *p*-Bromdiazoniumsalz gebildet worden sein; es folgt daraus weiter, dass aus Diazoniumchlorid durch Berührung mit *p*-Bromanilin zum Theil *p*-Bromdiazoniumchlorid gebildet worden sein muss, und daraus endlich, dass gemäss der Gleichung



ein partieller Austausch zwischen dem Diazonium und dem Amid stattgefunden haben muss.

Es findet hier also anscheinend dieselbe eigenthümliche Atomverschiebung statt, welche zuerst von Griess¹⁾ beobachtet und neuerdings von Schraube und Fritsch²⁾ in einer Arbeit über »Wanderungen der Diazogruppe« eingehender behandelt worden ist. Die zuletzt genannten Forscher erhielten z. B. aus Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem *p*-Toluidin: *p*-Toluoldiazoniumchlorid und Nitroanilin:



während bei Umkehrung dieser Verhältnisse (Anwendung von *p*-Toluoldiazoniumchlorid und Nitroanilin) eine Wanderung der Diazogruppe in saurer Lösung nicht stattfindet. Während also in diesem Falle die Diazogruppe vom negativen zum positiven Rest wandert, tritt sie nach den genannten Forschern, — zufolge der Bildung von der Diazoamidoverbindung der Sulfanilsäure aus Diazotoluol und Sulfanil-

¹⁾ Diese Berichte 15, 2190.

²⁾ Diese Berichte 29, 287.

säure (neben Diazoamidotoluol) — in alkalischer Lösung auch in umgekehrter Richtung über. In diesem Sinne vollzieht sich also auch die Wanderung der Diazogruppe unter den oben angegebenen Bedingungen bei den Halogenderivaten, da sie sich vom positiven Phenyl zum negativen Bromphenyl biegt. Im übrigen dürfte die Reaction unter den von uns eingehaltenen Bedingungen wesentlich anders sein, als namentlich in wässrig-alkalischer Lösung. Dies zeigt sich auch darin, dass hier die Diazogruppe auch umgekehrt vom positiveren zum negativeren Rest übertritt (s. l. c.), während Bromdiazoniumchlorid mit 2 Mol. Anilin, wie erwähnt, in methylalkoholischer Lösung keine derartige Erscheinung hervorruft.

Ueber den wirklichen Verlauf derartiger Atomwanderungen wird man sich vorläufig wohl kein abschliessendes Urtheil bilden können. Doch können wir uns in diesem Punkte nicht der Ansicht Schraube's anschliessen, wonach diese Atomwanderungen durch intermediäre Bildung der hypothetischen, von V. Meyer zuerst angenommenen Zwischenproducte $R_1 \cdot NH \cdot NCl \cdot NH \cdot R_2$ zu erklären seien. Denn diese Formel beruht wiederum auf der Chlorstickstoff-Formel des Diazobenzolchlorids $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$, welche inzwischen durch die ammoniumähnliche Formel des Diazoniumchlorids ersetzt ist.

Anhangsweise sei noch über die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf gewöhnliches Diazoamidobenzol berichtet, welche im Anschluss an erfolglose Versuche studirt wurde, ob sich die beiden Modificationen des Bromdiazamidobenzols etwa in diesem Punkte abweichend verhielten, was aber auch nicht der Fall war.

Fügt man zu einer Benzollösung von Diazoamidobenzol unter Kühlung eine überschüssige alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sich rasch eine krystallinische Substanz ab, die z. Th. in Aceton löslich, z. Th. darin unlöslich ist. Die erste Partie enthält Quecksilber und Chlor, kuppelt und dürfte vielleicht eines der zahlreichen Doppelsalze von Diazoniumchlorid und Quecksilberchlorid enthalten, da die Acetonlösung durch Aether in Form wasserlöslicher Nadeln gefällt wird.

Der zurückbleibende, in allen Flüssigkeiten fast unlösliche Rückstand giebt keine directe Kuppelung, erzeugt beim Kochen mit verdünnten Säuren Phenol, und enthält Quecksilber, aber kein Chlor, dürfte somit ein Quecksilber-Diazoamidobenzol darstellen, zeigte aber eine schwankende Zusammensetzung.

Die ursprüngliche Mutterlauge hatte nach einem Tage eine grosse Menge schöner, rothgelber, perlmutterartig schimmernder Tafeln abgeschieden. Diese sind leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn, färben sich bei 165° dunkel und schmelzen bei 170°. Sie zersetzen sich nicht einmal durch Kochen

mit Salzsäure, sondern geben nur eine tief rothe Lösung, so dass sie keiner Diazoverbindung zugehören können. Sie sind vielmehr ein Doppelsalz von Amidoazobenzol mit Quecksilberchlorid von der Formel



Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Hg}$.

Procente: N 8.98, Cl 15.13, Hg 42.77.

Gef. » » 9.12, 9.13, » 15.53, 15.02, » 42.00, 43.02.

Der Beweis für diese Formel wurde auch dadurch erbracht, dass beim Vermischen einer Lösung von Amidoazobenzol mit Quecksilberchlorid dieselbe Substanz erhalten wurde.

Erwähnenswerth ist die hieraus folgende Thatsache, dass sich Diazoamidobenzol nicht nur durch die bekannten Mittel, sondern auch durch das bekanntlich nur spurenweise hydrolysirte Quecksilberchlorid in Amidoazobenzol umlagert.

Würzburg, im Mai 1897.

246. Rob. Henriques: Cerotinsäure und Cerylalkohol.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im Verfolg einer grösseren analytisch-technischen Arbeit über die sogenannte »kalte Verseifung« hatte ich neuerdings Gelegenheit, eine seltene Wachsart, das chinesische oder Insecten-Wachs näher zu studiren. Dieselbe wird von dem auf der chinesischen Esche (*Fraxinus chinensis*) lebenden *Coccus ceriferus* Fabr. producirt und in China offenbar in grösseren Mengen gewonnen, während sie in Europa bisher nur schwer aufzutreiben ist. Mir lagen zwei verschiedene, direct aus China bezogene Muster vor, die sich in ihrem Aeusseren sowohl, als auch in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich unterschieden: das erstere war strahlig-krystallinisch, leicht zerreibbar und schmolz unscharf bei $81\frac{1}{2}^\circ$, während das zweite dichter und mehr körnig krystallisirt war, sich schwieriger pulvern liess und etwas höheren Schmelzpunkt — bis 83° — zeigte. Im Uebrigen bildeten beide schneeweisse, dem Walrath ähnliche, flache, runde Kuchen. Beide Sorten enthalten neben Estern ungesättigter Alkohole von offenbar verschiedener Natur als Hauptproduct Cerotinsäurecerylester, denselben Körper, den schon Brodie¹⁾ vor langer Zeit aus dem Insectenwachs isolirt und näher untersucht hatte. Krystallisirt man das Wachs aus Petroleumbenzin (Sdp. $115-135^\circ$) um, so erhält man schon nach der vierten Krystallisation den eben erwähnten reinen

¹⁾ Ann. d. Chem. 67, 199.