

Rohproduct. Die Reinigung erfolgt durch Extraction mit siedendem Alkohol und Fällen des Extractes mit Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird nunmehr in viel siedendem Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen fractionirt mit niedrig siedendem Ligroïn gefällt.

Feine braunrothe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194°.

$C_{19}H_{15}N_5O_3$ . Ber. N 19.39. Gef. N 19.03.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelgrün, in concentrirter Salpetersäure farblos; in heissen, verdünnten Alkalien, in warmem Alkohol sowie in den übrigen Solventien mit Ausnahme von Ligroïn ziemlich leicht löslich.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzalamidoguanidin.

Behandelt man in der beim Nitrodiphenyltetrazol angegebenen Weise (II. Methode) Nitrobenzalamidoguanidin vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure, indem man für etwas niedrigere Temperatur sorgt, so verschwindet sofort die rothe Farbe und nach dem Ausfällen mit Wasser erhält man ein gelbes, wohl charakterisirtes Product. Dasselbe wird durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Wasser in gelben Nadelchen vom Schmp. 248—249° erhalten.

Analyse: Berechnet für Dinitrobenzalamidoguanidin.

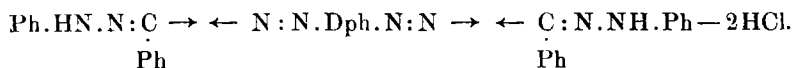
$C_8N_6H_3O_4$ . Ber. N 30.17. Gef. N 30.97.

#### 88. Edgar Wedekind: Ueber den halbseitigen Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid durch Wasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. W. Markwald.)

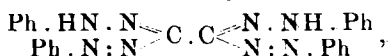
Gelegentlich einer an anderer Stelle<sup>1)</sup> veröffentlichten Mittheilung über die durch Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester erhaltenen Cycloformazyilverbindungen wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass das Tetrazochlorid auf Körper mit einem reactionsfähigen Wasserstoffatom am Kohlenstoff, wie Benzalphenylhydrazon, unter zweimaliger Verkettung einwirke:



(In diesem Schema ist Dph =  $.C_6H_4.C_6H_4$  und Ph =  $C_6H_5$ .)

<sup>1)</sup> E. Wedekind, Ann. d. Chem. 295. 331.

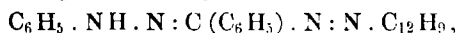
Das Endproduct wäre ein Di-Formazylkörper, welcher sich aber dadurch von dem bereits von Bamberger<sup>1)</sup> aus Lävulinsäure und Diazobenzol dargestellten Diformazyll,



unterscheidet, dass nicht zwei Formazyldradicale mit einander verknüpft sind, sondern zwei Reste des Formazyllbenzols.

Da das zur Verwendung kommende Hydrazon nicht wasserlöslich ist, musste das Benzidin in alkoholischer Suspension diazotirt und bei Gegenwart von alkoholischem Kali in Reaction gebracht werden. Das schön krystallisirende Reactionsproduct besass aber nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern erwies sich als ein in der Parastellung phenylirtes Formazyllbenzol.

Zur Gewinnung dieses Körpers:

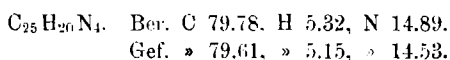


bereitet man:

1. eine Benzaldehydphenylhydrazonlösung durch Vernischen von 10.6 g Benzaldehyd, 50 g Alkohol und 10.8 g Phenylhydrazin und Auflösen in 1 L Alkohol:

2. werden 9.3 g Benzidin mit 22 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.18) und 75 g Alkohol bis zur Bildung des salzsauren Salzes erwärmt, nach dem Abkühlen mit 7—8 g Natriumnitrit diazotirt und von dem gebildeten Niederschlage filtrirt.

Beide Lösungen lässt man dann gleichzeitig in entsprechendem Tempo zu einer Lösung von 28 g Kali in 125 g Alkohol fließen, wobei mit einer Turbine gerührt und die Temperatur zwischen 35 und 40° gehalten wird. Nach 3-stündigem Stehen wird der dunkelviolette Bodensatz abgesaugt, mit 50-procentigem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Alkohol langsam gefällt; zur Analyse wurde dreimal so verfahren:



Dunkelvioletes Pulver, das sich durch fractionirte Fällung mit Alkohol in grünvioletten Krystallen mit bronceähnlichem Reflex erhalten lässt.

Schmelzpunkt 174°; leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Aether, Eisessig und Alkohol.

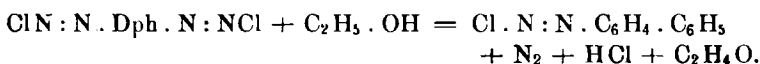
Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe, beim Erhitzen Farbumschlag in gelbbraun, Wasser bewirkt keine Fällung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2979.

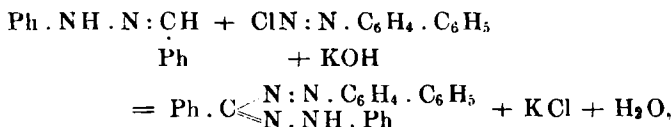
Da das Filtrat nach Ausfällung des Körpers noch stark roth gefärbt war, aber selbst nach dem Einengen mit Alkohol keine Fällung mehr gab, so wurde der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und mit Ligroïn gefällt. Der auf diese Weise wiederholt gereinigte Körper zeigte bei verschiedenen Darstellungen zwischen 195 und 217° variirende Schmelzpunkte und erwies sich als das eigentlich erwartete normale Product, als unreines Di-Formazylobenzol.

Das primär erhaltene, phenylirte Formazylobenzol verhielt sich in allen Reactionen wie ein echter Formazylkörper, besonders durch seine Oxydationsfähigkeit; zu diesem Zweck wurden 3 g in der früher beim Cyclodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester <sup>1)</sup> angegebenen Weise mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt, dann in Wasser gegossen und die nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibende, harte Masse mit Alkohol, bei Gegenwart von Salzsäure, erschöpfend extrahirt. Wasser fällt aus dem alkoholischen Extract das »Tetraphenyltetrazoliumchlorid«, das durch langsame Krystallisation in kleinen, gelblichen Nadeln erhalten werden kann, die bei 156° sintern und bei 175° zu schmelzen beginnen; alkalische Reductionsmittel bilden das Ausgangsmaterial zurück.

Das unerwartete Resultat der Bildung eines phenylirten Formazylobenzols beim Zusammenwirken von Diphenyltetrazochlorid mit Benzalphenylhydrazon kommt jedenfalls in der Weise zu Stande, dass nach bereits beendeter Diazotirung durch die bei der Einwirkung erforderliche Steigerung der Temperatur eine Diazogruppe durch den Alkohol reducirt wird, wie Diazoniumchlorid zu Benzol:



Das so auf Umwegen erhaltene *p*-Diphenyldiazoniumchlorid wirkt dann in normaler Weise auf eine Molekel Hydrazon ein unter Erzeugung des beschriebenen neuen Körpers:



welcher leicht in die zugehörige Tetrazoliumverbindung übergeht.

Diese interessante Umwandlung des Diphenyltetrazochlorids in das Diazoniumchlorid des *p*-Amidodiphenyls <sup>2)</sup> (Xenylamins), das sonst aus Nitrodiphenyl durch Reduction dargestellt wird, legte die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 295, 335.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 174, 212 und 209, 342.

Frage nach der allgemeinen Gültigkeit dieser Reaction nahe. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Tetrazolösung auf die oben angegebene Einwirkungstemperatur gebracht und direct mit alkalischem Phenol gekuppelt; es resultirte das erwartete *p*-Phenyloxyazobenzol,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in allerdings nicht sehr befriedigender Ausbeute.

*p*-Phenyloxyazobenzol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ .

9.3 g Benzidin werden nach der oben beschriebenen Weise in alkoholischer Suspension diazotirt und die erhaltene Tetrazolösung unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad vorsichtig auf 40—45° erwärmt. Wenn innerhalb 20 Minuten in der stark roth gefärbten Flüssigkeit keine bemerkenswerthe Reaction mehr sichtbar ist, wird von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat lässt man langsam in eine kalt gehaltene Auflösung von 3.7 g Phenol in 70 g Kalilauge (1 : 10) einlaufen. Nach einigem Stehen wird angesäuert, der gebildete dunkelbraune Niederschlag abgesaugt, gewaschen, in Alkali gelöst und nach dem Filtriren abermals durch Salzsäure gefällt; schliesslich wird noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. N 10.25. Gef. N 10.32.

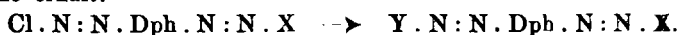
Braunes, mikrokrystallinisches Pulver, das aus heissem Anilin in prächtigen, bronceartigen Blättchen erhalten werden kann, die nach dem Waschen mit Aether-Ligroin vollkommen rein sind. Löslich in warmen Alkalien, etwas weniger in heissem Ammoniak, noch weniger in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform u. s. w., am besten löslich in Anilin, Aceton und Alkohol. In Pottasche und in Soda löst es sich in der Wärme mit hellrother Farbe, die sich allmählich trübt, unter krystallinischer Ausscheidung der schwer löslichen, gelben Alkalisalze.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefcarmoisinoth<sup>1)</sup>er Farbe und in warmer concentrirter Salpetersäure mit rother Farbe. Wasser fällt daraus einen gelblichen Niederschlag, wahrscheinlich ein Nitroderivat. Der nicht sehr charakteristische Schmelzpunkt variirt nach der Schnelligkeit des Erhitzens und nach dem Zustand der Substanz; die amorphe schmilzt gegen 280°, die krystallinische gegen 300°, letztere, sehr fein zerrieben, jedoch schon früher. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt Verkohlung unter Rauchentwicklung ein. Seide wird durch eine Lösung des Kalisalzes hellgelb angefärbt.

Die merkwürdige Thatsache, dass eine Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid eine Sonderstellung einnimmt, bezw. eine grössere Be-

<sup>1)</sup>  $\beta$ -Oxyazonaphtalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe.

ständigkeit besitzt, als die andere, steht im besten Einklange mit der Bildungsweise mancher unsymmetrischer Tetrazofarbstoffe, wie Congo-gelb en pâte, Brillantcongo, Tuchorange u. s. w. Auch hier kuppelt zunächst nur eine Diazogruppe mit der ersten Componente, während die andere sich bis zur Vereinigung mit der zweiten Componente als solche erhält:



Durch den Umstand, dass in neuester Zeit<sup>1)</sup> das Diphenyltetrazochlorid in reinem, festem Zustande zugänglich geworden ist, eröffnet sich die Möglichkeit, die Ausbeuten zu verbessern und die Reaction zu verallgemeinern.

Endlich sei erwähnt, dass das ursprünglich erwartete Di-Formazylbenzol später auf anderem Wege, durch Combination des Tetrazochlorids mit Benzoylameisensäurephenylhydrazon in wässriger Lösung, gewonnen wurde. Dieser Körper soll im Zusammenhang mit einigen ähnlichen Reactionen an anderem Orte ausführlich beschrieben werden.

<sup>1)</sup> E. Castellaneta, diese Berichte 30, 2800.

#### Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 2, S. 219, Z. 20 v. o. lies: »Gruppe NO« statt »Gruppe«.  
 » 31, » 2, » 220, » 6 v. u. lies: »braun« statt »blau«.