

Atlasglänzende, ponceaurothe Blättchen oder (aus langsam verdunstender Lösung) blattförmig gezahnte, diamantglänzende Nadeln vom Schmp. 71—71.5°. Benzol, Eisessig, Aether, Chloroform lösen schon kalt leicht; Petroläther und besonders Ligroin kalt ziemlich, warm sehr leicht; Alkohol kochend äusserst leicht, kalt ziemlich schwierig. 0.1152 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 723.5 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_2$ . Ber. N 17.42. Gef. N 17.35.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

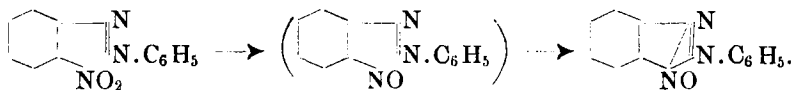
#### 644. Eug. Bamberger und R. Hübner: Reduction von *o*-Nitroazokörpern.

[Auszug aus der Dissertation von R. Hübner, Zürich 1902.]

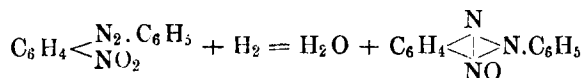
(Eingegangen am 5. November 1903.)

Die erste Reduktionsstufe der Nitrokörper sind bekanntlich<sup>1)</sup> die Nitrosoverbindungen; dieselben lassen sich indess bei der Einwirkung reducirender Mittel auf Nitrokörper — wenigstens bei Anwendung rein chemischer Methoden — in Folge ihrer leichten Reducirbarkeit günstigsten Falls nur in winzigen Mengen nachweisen.

Anders liegen die Verhältnisse nach unseren Beobachtungen bei den *o*-nitrierten Azokörpern; bei ihnen entzieht sich das gewiss auch hier zunächst entstehende Nitrosoderivat der weiteren Reduction, indem es sich spontan in das cyclische, gegen Reduktionsmittel bestimmter Art sehr widerstandsfähige System der »Azimidoxyde« umlagert:



Man kann die Reduction der *o*-Nitroazokörper zur Hauptsache bei dieser ersten Reactionsphase festhalten, wenn man sich einer wässrigen Schwefelnatriumlösung bedient; aus *o*-Nitroazobenzol beispielsweise werden bei Anwendung dieses Reduktionsmittels 84 pCt. der nach der Gleichung:



berechneten Menge Phenylazimidobenzoloxyd erhalten. Weiterer Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1550 [1894]; 31, 1525 [1898] und besonders Haber, Zeitschr. für Elektrochemie 1898, Heft 22.

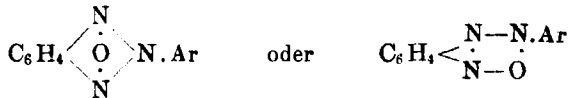
handlung mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen, verwandelt sich das Letztere zu 93 pCt. der theoretischen Ausbeute in Gattermann-

Wichmann's<sup>1)</sup> Phenylazimidobenzol  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} N \cdot C_6H_5$ .

Nach den im experimentellen Theil zusammengestellten Beispielen scheint die stufenweise Reducirbarkeit zu Azimidoxyden und Azimiden eine Klasseneigenschaft der *o*-Nitroazoverbindungen zu sein.

Die Desoxydation der Letzteren zu Phenylazimidobenzolen ist kürzlich auch von Elbs und Keiper<sup>2)</sup> ausgeführt worden, welchen die schon im Jahre 1902 erschienene, die Reduction der *o*-Nitroazokörper zu Azimidoxyden und Azimiden behandelnde Dissertation des Einen von uns<sup>3)</sup> unbekannt war; vermuthlich wird die elektrochemische Methode der genannten Autoren bei Einhaltung eines bestimmten Kathodenpotentials auch die Fixirung der intermediär entstehenden Phenylazimidobenzoloxyle ermöglichen.

Wir haben die Letzteren als  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO} \end{array} N \cdot \text{Ar}$  formulirt, ohne da-  
mit die Möglichkeit anderer Symbole, wie



in Abrede stellen zu wollen. Gleichviel wie diese Formelfrage entschieden werden möge — wir halten es auf alle Fälle für wahrscheinlich, dass die Azimidoxyde Structuranaloga der von Zincke<sup>4)</sup> durch Reduction diazotirter *o*-Aminoazokörper erhaltenen »Diazohydrüre« sind:



Mit dieser Annahme steht die Thatsache, dass wir genetische Beziehungen zwischen beiden Körperklassen nicht nachzuweisen vermochten<sup>5)</sup>, durchaus nicht im Widerspruch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1633 [1888].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 580 [1903].

<sup>3)</sup> Rud. Hübner, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 1457 [1886].

<sup>5)</sup> Vergl. die Dissertation von Hübner, S. 120 und 121. Die von uns erhaltenen Azimidoxyde gehören wahrscheinlich zu derselben Klasse wie Willgerodt's »Aznitrosokörper«; s. Journ. prakt. Chem. [2] 55, 392.

*Reduction von o-Nitroazobenzol zu Phenylazimidobenzoloxyd.*

Die zu dem nachfolgenden Versuch benutzte Natriumsulfidlösung ist aus einer Lösung von 160 g Aetznatron in 2 L Wasser hergestellt worden, deren eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit der anderen vermischt wurde.

1600 ccm dieses Reagens wurden einer Lösung von 10 g *o*-Nitroazobenzol<sup>1)</sup> in 450 ccm Alkohol unter Umrühren hinzugefügt und die so bereitete Suspension 16 Stunden lang kräftig auf der Maschine durchgeschüttelt; alsdann hatte sich der Azokörper fast vollständig in das Azimidoxyd verwandelt. Letzteres wurde von 0.8 g als Bodensatz hinterbleibendem Nitroazobenzol abdecantirt, filtrirt und mit etwas Wasser ausgewaschen. Rückstand 7.1 g vom Schmp. 72°<sup>2)</sup>. Aus dem Filtrat liessen sich durch Abdestilliren des Alkohols im Vacuum weitere 0.72 g gewinnen.

Das zum Zweck der Analyse aus siedendem Ligroin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirte Phenylazimidobenzoloxyd bildet weisse, stark glänzende, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 88.5°. In concentrirter Salzsäure löslich und durch Wasser wieder fällbar.

0.2152 g Sbst.: 0.5376 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O. — 0.1495 g Sbst.: 0.3724 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.0925 g Sbst.: 17.1 ccm N (20°, 722 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 68.24, H 4.26, N 19.90.  
Gef. » 68.13, 67.94, » 4.25, 4.51, » 20.06.

Ebull. Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform. K = 36.6.

0.510 g Sbst.: 19.29 g Chloroform, δ = 0.5°. — 0.447 g Sbst.: 25.76 g Chloroform, δ = 0.34°.

Mol.-Gew. Ber. 211. Gef. 193.5, 187.

Das Phenylazimidobenzoloxyd ist identisch mit dem von Zinin<sup>3)</sup> durch Reduction von *o*-Nitroazoxybenzol erhaltenen und von Werner und Stiasny<sup>4)</sup> richtig gedeuteten »Phenylaznitrosobenzol.«

Trägt man die ca. 50° warme, alkoholische Lösung des Nitroazobenzols unter kräftigem Schütteln in die Natriumsulfidlösung ein, so ist die Reaction schon nach etwa einer Stunde beendet.

*Reduction von Phenylazimidobenzoloxyd zu Phenylazimidobenzol.*

1.5 g des Ersteren werden 5 Minuten lang der Einwirkung einer siedenden Lösung von 7 g krystallisirtem Zinnchlorür in 30 ccm concentrirter Salzsäure überlassen, mit 90 ccm Wasser versetzt, filtrirt

<sup>1)</sup> S. die vorliegende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 114, 222 [1860].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 3271 [1900].

und ausgewaschen. Der Rückstand (1.3 g vom Schmp. 103—106°) ist fast reines Phenylazimidobenzol.

Aus Benzol oder Petroläther umkrystallisirt, farblose, glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 109.5° (Bad 104°).

0.1568 g Sbst.: 31 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{12}H_9N_3$ . Ber. N 21.54. Gef. N 21.53.

0.3998 g Sbst.: 12.82 g Benzol, Siedeerhöhung 0.45°.  $K = 26.7$ .

Mol.-Gew. Ber. 195. Gef. 192.5.

Das von uns erhaltene Reductionsproduct ist identisch mit dem von Gattermann und Wichmann<sup>1)</sup> in technischem *p*-Aminoazobenzol nachgewiesenen »*N*-Phenylphentriazol«; durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Gattermann waren wir in der Lage, beide Präparate durch unmittelbaren Vergleich identificiren zu können.

*Reduction des o-Nitrophenylazo-p-Brombenzols zu p-Bromphenylazimidobenzoloxyd*,  $C_6H_4 \begin{matrix} N_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NO_2 \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot Br \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ NO \end{matrix} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot Br$ .

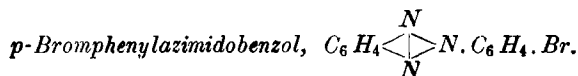
Zur Darstellung der Sulfdlösung wurden auf 320 g Aetznatron nur 2 L Wasser verwendet.

Man lässt die 50° warme Lösung von 35 g *o*-Nitrophenylazobrombenzol in 2 L Alkohol in zwei Hälften zu je einem Liter der auf 50—60° erwärmten Schwefelnatriumlösung unter heftigem Rühren hinzufliessen, bewahrt die Lösung unter öfterem Schütteln 16 Stunden lang auf (die zunächst orangefarbige Fällung ist bereits nach 5—10 Minuten weiss), saugt ab und wäscht mit Wasser aus. Das Rohproduct bildet weisse, glänzende Nadeln und ist fast rein. Der anfangs bei 158—159° liegende Schmelzpunkt erhöht sich beim Umkrystallisiren aus Ligroin oder Benzol auf 162—162.5° (Bad 155°).

0.1276 g Sbst.: 0.0826 g AgBr. — 0.1131 g Sbst.: 0.0734 g AgBr.

$C_{12}H_9N_3OBr$ . Ber. Br 27.58. Gef. Br 27.55, 27.62.

Löslichkeit: Aether oder Petroläther kalt sehr wenig, warm sehr schwer. — Alkohol heiss ziemlich leicht, kalt sehr schwer. — Ligroin kalt sehr schwer, kochend sehr leicht. — Benzol, Eisessig kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Chloroform leicht. — Aceton kalt ziemlich schwer, heiss leicht.



Aus 2 g des Vorigen, 10 g Zinnchlorür und 40 ccm concentrirter Salzsäure. Das nach 5 Minuten langem Kochen und nach Zusatz von 120 ccm Wasser abfiltrirte Azimid wog 1.87 g und schmolz bei 172°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1633 [1888].

Feine, weisse, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 174° (Bad 158°), einige Grade vorher Erweichen.

0.0998 g Sbst.: 0.0687 g AgBr.

$C_{12}H_8N_3Br$ . Ber. Br 29.19. Gef. Br 29.29.

Löslichkeit: Alkohol, Petroläther kalt sehr schwer, heiss schwer — Eisessig, Benzol, Aether, Aceton kalt ziemlich leicht. — Chloroform schon kalt sehr leicht. — Ligroin kalt sehr schwer, warm sehr leicht.

*Reduction des o-Nitrophenylazo-p-Chlorbenzols zu p-Chlorphenylazimidobenzoloxyd,*



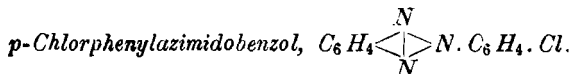
Ausführung wie bei der entsprechenden Bromverbindung. Ausbeute 62 pCt. der Theorie.

Das Oxyd bildet weisse, seidglänzende, bei 155.5—156.5° (Bad 145°) schmelzende Nadeln.

Löslichkeit: Aether, Petroläther kalt kaum, warm sehr schwer. — Alkohol warm leicht, kalt schwer. — Chloroform, Eisessig, Benzol schon kalt leicht. — Aceton kalt ziemlich schwer, heiss leicht.

0.1299 g Sbst.: 0.0749 g AgCl.

$C_{12}H_8N_3OCl$ . Ber. Cl 14.46. Gef. Cl 14.27.



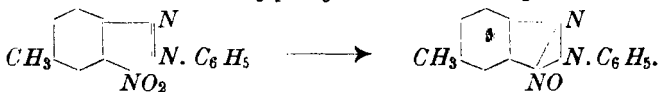
Aus dem Vorigen (3 g) beim Erhitzen mit Zinnchlorür zu fast 90 pCt. der Theorie erhältlich.

Atlasglänzende, weisse, bei 167.5—168.5° (Bad 155°) schmelzende Nadeln, in kaltem Alkohol fast nicht, in heissem schwer, in Aether, Benzol, Chloroform schon kalt leicht, in Ligroin kalt schwer, heiss leicht, in Eisessig schon kalt ziemlich leicht löslich.

0.0986 g Sbst.: 0.0612 g AgCl.

$C_{12}H_8N_3Cl$ . Ber. Cl 15.46. Gef. Cl 15.35.

*Reduction von 2-Nitro-4-Methylphenylazobenzol zu Phenylazimidotoluoloxyd,*



Ausführung nach der beim o-Nitroazobenzol gegebenen Vorschrift; 10 g Azokörper in 250 ccm Alkohol gelöst, werden drei Tage lang mit 1600 ccm Schwefelnatriumlösung geschüttelt. Ausbeute 16 g Azimidoxyd aus 20 g Azokörper.

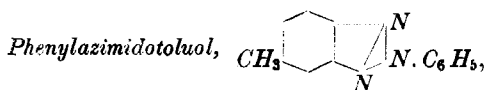
Ganz schwach gelbliche, fast farblose Blättchen vom Schmp. 142.5° (Bad 135°).

0.2097 g Sbst.: 0.5318 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O. — 0.1026 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 721.5 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 69.33, H 4.88, N 18.66.

Gef. » 69.15, » 4.76, » 18.88.

Löslichkeit: Benzol, Chloroform, Eisessig schon kalt leicht. — Aether kalt sehr schwer, warm schwer. — Petroläther kalt fast garnicht, warm sehr schwer. — Aceton kalt ziemlich leicht, warm sehr leicht. — Alkohol kalt ziemlich schwer, heiss sehr leicht. — Ligroin kalt schwer, heiss leicht. — In concentrirter Salzsäure löslich und mit Wasser wieder fällbar.



scheidet sich in einer Menge von 4.4 g (Schmp. 95°) aus, wenn man 5 g des Vorigen mit einer siedenden Lösung von 30 g Zinnchlorür in 120 ccm concentrirter Salzsäure reducirt und dann mit Wasser verdünnt.

Weisse, glänzende, bei 98.5° schmelzende, feine Prismen (aus Alkohol). Aceton, Aether, Benzol, Eisessig lösen schon kalt sehr leicht, Ligroin kalt mässig leicht, kochend leicht, Alkohol kalt ziemlich schwierig, heiss sehr leicht.

0.1038 g Sbst.: 18.80 ccm N (16°, 728 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 20.09. Gef. N 20.21.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

#### 645. Eug. Bamberger und Rud. Hübner:

##### Oxydation des Paraphenyldiamins.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Am Beispiel des *p*-Phenyldiamins kann man sich besonders gut überzeugen, um wieviel grösser die Oxydationsfähigkeit der Hydroxylamino- als diejenige der Amino-Gruppe ist. Unterwirft man das genannte Diamin der Einwirkung des Caro'schen Reagens unter Verwendung eines nicht allzu grossen Ueberschusses an activem Sauerstoff, so entsteht — gleichviel ob eine wässrige oder ätherische Lösung oxydirt wird — unter allen Umständen als Hauptproduct der Reaction Paranitranilin, ohne Zweifel im Sinne der Zeichen:

