

Diaminoazobenzols besitzen: er war aus zwei Molekeln *o*-Nitroacetanilid durch Reduction der Nitrogruppen unter Bildung einer Azobindung entstanden.

Die Ausbeute an reinem Azoacetanilid war sehr wechselnd, von Reactionsbedingungen abhängig; sie betrug in günstigstem Falle 10 pCt. von der Quantität des angewandten Nitroacetanilids. Weitere Versuche haben gezeigt, dass dieser Körper auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht, jedoch war die Ausbeute in diesem Fall noch geringer und die Reinigung des Körpers bedeutend schwieriger.

Die Eigenschaften meiner Präparate stimmen mit den Angaben von Willstätter und Pfannenstiel überein. Nur bezüglich der Krystallform herrscht eine geringe Differenz, welche wahrscheinlich auf Anwendung verschiedener Lösungsmittel zurückzuführen ist: ich erhielt nämlich immer aus Alkohol lange Nadeln, während Willstätter und Pfannenstiel von Prismen sprechen, vermuthlich weil der Körper direct aus der Reactionsmasse aus Essigsäureanhydrid resp. aus Eisessig krystallisirte.

Das *o*-Azoacetanilid entstand bei meinen Versuchen als ein Nebenproduct und besass für mich kein weiteres Interesse; es wurde deswegen nicht weiter untersucht, und die Nachricht über seine Bildungsweise sollte im Zusammenhang mit der Beschreibung der Reducionsvorgänge verschiedener in *o*-Stellung nitrirter Acylamine gelegentlich publicirt werden. Auf dieses Thema hoffe ich, noch bald zurückzukommen; dann sollen auch die anderen Producte der Reaction näher beschrieben werden.

Lwów, 8. Februar 1906. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 105. W. Meigen und E. Nottebohm:

Ueber die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf primäre aromatische Amine.

(Eingegangen am 14. Februar 1906.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Normann<sup>1)</sup> gezeigt, dass man bei der Oxydation im Kern substituirtter Aniline mit unterchlorigsauren Salzen Azoverbindungen erhält, während  $\beta$ -Naphthylamin und 2.6-Naphthylaminsulfosäure unter den gleichen Bedingungen Azine liefern,  $\alpha$ -Naphthylamin und seine Sulfosäuren aber überhaupt keine fassbaren Verbindungen geben. Unsere Untersuchungen mit einigen weiteren Aminen, insbesondere mit Amido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2711 [1900].

chinolinen, haben das bisherige Ergebniss insofern bestätigt, als wir sowohl aus *ps*-Cumidin, wie auch aus *p* Amidobenzoësäure die entsprechenden Azoverbindungen erhielten, während *p*-Amidochinolin in ein Chinolinazin übergeht, *ana*-Amidochinolin und *o*-Amido-*ana*-nitrochinolin aber keine fassbaren Producte lieferten. Wenn es erlaubt ist, aus den bisherigen Versuchen bereits allgemeinere Schlüsse zu ziehen, so scheint daraus hervorzugehen, dass aromatische, primäre Amine mit einem einfachen Benzolkern bei dieser Art der Oxydation stets in Azoverbindungen übergehen, während bei den Verbindungen mit condensirten Kernen die Stellung der Amidogruppe insofern von Einfluss ist, als bei  $\beta$ -Derivaten Azine entstehen,  $\alpha$ -Derivate aber überhaupt keine fassbaren Producte ergeben.

Die Versuche wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, mit dem einzigen Unterschiede, dass wir das unterchlorigsaurer Natrium durch das bequemer herzustellende unterbromigsaurer Natrium ersetzten, nachdem wir uns durch Controllversuche überzeugt hatten, dass dies auf den Verlauf der Oxydation ohne Einfluss ist. Es wurde also zu der Lösung des Amins in Chloroform unter ständigem Rühren etwa das doppelte bis dreifache der berechneten Menge einer annähernd 20-procentigen Lösung von unterbromigsaurer Natrium zugefügt.

#### Oxydation des *ps*-Cumidins.

Die Reinigung des Reactionsproductes gelang in der früher beschriebenen Weise, indem die stark verharzte Masse auf Thon gestrichen und unter eine Glasglocke neben eine Schale mit Benzol gestellt wurde. Nach einigen Stunden haben die Benzoldämpfe die schwarze Masse zu einer öligen Flüssigkeit erweicht, die vom Thon eingesogen wird, während ziemlich reine, blutrothe Krystalle zurückbleiben. Man darf jedoch nicht zu lange warten, da sich sonst auch die Krystalle lösen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz die reine Verbindung bei 173–174° und erwies sich hierdurch wie durch ihr sonstiges Verhalten als Azo-*ps*-cumol.

#### Oxydation der *p*-Amido-benzoësäure.

Die *p*-Amidobenzoësäure wurde aus *p*-Toluidin dargestellt, indem dieses zunächst acetylirt, sodann mit Kaliumpermanganat zur Acetamidobenzoësäure oxydirt und diese schliesslich durch Salzsäure wieder verseift wurde.

Zur Oxydation wurde die Amidobenzoësäure in Wasser gelöst und unter Kühlung unterbromigsaurer Natrium zugefügt. Die anfangs schwach gelbe Lösung färbte sich hierbei allmählich dunkelroth. Sie wurde mit Salzsäure gefällt, worauf aus dem Niederschlag die Ver-

unreinigungen durch Auskochen mit Eisessig entfernt wurden. Das erhaltene Oxydationsproduct war ein röthlichgelbes, fleischfarbiges Pulver, das gegen  $240^{\circ}$  schmolz und sich als übereinstimmend mit der von Beilstein dargestellten *p*-Azo-benzoësäure erwies.

*m*-Amidobenzoësäure sowie Anthranilsäure gaben bei der Oxydation nur verharzte Massen, die nicht zu reinigen waren.

#### Oxydation des *p*-Amido-chinolins.

Das in Chloroform gelöste *p* Amidochinolin wurde langsam mit einer stark alkalischen Lösung von unterbromigsaurem Natrium versetzt. Das braune Oxydationsproduct wurde mit Alkohol ausgezogen und der reingelbe Rückstand in heissem Eisessig gelöst, aus dem beim Erkalten das Reactionsproduct in gelben, glänzenden Nadeln auskrystallisirte. Die Verbindung schmilzt erst oberhalb  $420^{\circ}$ . In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, in Wasser ist sie nahezu unlöslich.

0.2036 g Sbst.: 0.5710 g  $\text{CO}_2$ , 0.0632 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1446 g Sbst.: 26.1 ccm N ( $21^{\circ}$ , 743 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4$  (M. 282). Ber. C 76.53, H 3.54, N 19.90.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (M. 284). Ber. » 75.99, » 4.25, » 19.76.

Gef. » 76.50, » 3.50, » 20.20.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so fällt das Platinsalz sofort ganz rein als broncegelber, krystallinischer Niederschlag aus.

0.1072 g Sbst.: 0.0304 g Pt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$  (M. 692). Ber. Pt 28.17. Gef. Pt 28.4.

Wie ein Vergleich mit dem von Knueppel<sup>1)</sup> dargestellten *p*-Azochinolin zeigte, war die Verbindung nicht damit identisch. Ersteres schmilzt bei  $248^{\circ}$ . Dass es sich überhaupt nicht um eine Azoverbindung handeln konnte, ergab sich auch bei der Reduction, bei der sonst wieder *p*-Amidochinolin hätte entstehen müssen.

Versetzt man die erwärmte, salzsaure Lösung mit Zinnchlorür, so färbt sie sich grün, und das Zindoppelsalz des Reductionsproductes scheidet sich als dunkelgrüner Niederschlag ab. Das Zindoppelsalz des *p*-Amidochinolins bildet glänzende, weisse bis gelbe Krystallblättchen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure löst sich das grüne Salz mit gelber Farbe, und beim Neutralisiren fällt die ursprüngliche Verbindung als gelber Niederschlag wieder aus.

Bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure entstand eine dunkelrothe Lösung, die beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure hell-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 310, 75 [1900].

grün wurde, auf Zusatz von Wasser aber eine hellblaue Farbe annahm. Concentrirte Salzsäure gab eine dunkelviolette Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls in hellblau umschlug. Versetzte man einen Theil der essigsäuren Lösung mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür, so bildete sich das erwähnte dunkelgrüne Zinndoppelsalz. Durch Salpetersäure färbte sich die Lösung gelb. Diese verschiedenen Reactionen sprechen alle dafür, dass es sich um ein Hydroazin handelt, das verhältnissmässig leicht wieder zum Azin oxydirt wird. Diese Oxydation tritt schon beim Stehen an der Luft ein, es war daher auch nicht möglich, das Hydroazin rein zu erhalten.

#### Oxydation des Brom-*p*-amidochinolins.

Das nach der Vorschrift von Claus und Schnell<sup>1)</sup> dargestellte Brom-*p*-amidochinolin lieferte bei der Oxydation genau die gleiche Verbindung.

0.1898 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 746 mm).

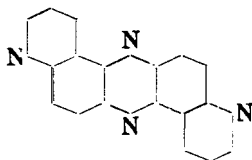
$C_{18}H_{10}N_4$  (M. 282). Ber. N 11.90. Gef. N 19.5.

Auch das Platinsalz erwies sich als gleich.

0.1368 g Sbst.: 0.388 g Pt.

$C_{18}H_{10}N_4 \cdot H_2PtCl_6$  (M. 692). Ber. Pt 28.17. Gef. Pt 28.4.

Die Rings hliessung erfolgt also nach der von dem Bromatom eingenommenen Stelle hin. Wie wir an anderer Stelle mittheilen werden, ist dies aber nicht, wie Claus und Schnell annahmen, die *m*-, sondern die *ana*-Stelle des Chinolinringes. Dem vorher beschriebenen Chinolinazin muss also folgende Constitution



zukommen.

Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat. (Abt. d. phil. Fak.).

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 108 [1896].