

Bei der Umsetzung mit Anilin ergaben 2 g davon ca. 2.4 g Diphenylaminderivat = 95% der theoretischen Ausbeute.

3.5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 5-Nitro-2-chlor-toluol.

3 g reines 5-Nitro-2-chlortoluol vom Schmp. 44° wurden unter den gleichen Bedingungen wie die 3-Nitroverbindung nitriert. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Ausfällen durch Eiswasser fast sofort und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 63—64° des reinen 3.5-Dinitro-2-chlortoluols.

Für die präparative Beschaffung größerer Mengen von 3.5-Dinitro-2-chlortoluol ist es natürlich nicht nötig, die beiden Nitro-*o*-chlortoluole bzw. Nitro-*o*-toluidine zu trennen. Wir verfahren nach Abschluß der eben beschriebenen Vorversuche vielmehr so, daß wir das rohe Acetyl-nitro-*o*-toluidin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konzentrierter Säure + 3 Vol. Wasser) kochten, bis es sich vollkommen gelöst hatte<sup>1)</sup>, filtrierten und nach dem Erkalten das Gemisch der beiden Nitro-*o*-toluidine durch Ammoniak ausfällten. Es lieferte etwa 70% der Theorie an Nitro-*o*-chlortoluol, das in derselben Weise wie die reinen Verbindungen auf das Dinitroprodukt weiter verarbeitet wurde.

#### 34. R. Stollé: Über die Darstellung und Reaktionen von Azo-acyl-Verbindungen.

(Nach Versuchen von J. Mampel<sup>2)</sup>, J. Holzapfel<sup>3)</sup> und K. C. Leverkus<sup>4)</sup>).

(Eingegangen am 11. Januar 1912.)

Während J. Thiele<sup>5)</sup> Hydrazo-dicarbonamid mittels einer schwefelsauren Lösung von Kalium-pyrochromat zu Azo-dicarbonamid oxydierte, Curtius und Heidenreich<sup>6)</sup> Hydrazi-dicarbonester durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in Azo-

<sup>1)</sup> Bei einigen Ansätzen blieb dabei ein nicht sehr beträchtlicher, unlöslicher Rückstand, der aus Eisessig in gelben Nadelchen vom Schmp. 212° krystallisierte und sich als das bereits bekannte 2-Amido-3.5-dinitro-toluol erwies.

<sup>2)</sup> »Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1907.

<sup>3)</sup> »Über die Darstellung und Reaktionen von Azoacylverbindungen.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1909.

<sup>4)</sup> »Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden.« Inaug.-Diss., Heidelberg 1909.

<sup>5)</sup> A. 271, 129 [1892]. <sup>6)</sup> B. 27, 773 [1894]; J. pr. [2] 52, 478 [1895].

dicarbonester überführten, liefern sekundäre symmetrische Säurehydrazide, wie Dibenzhydrazid, Diacethydrazid usw. mit diesen und den gewöhnlichen Oxydationsmitteln keine Azo-Verbindungen.

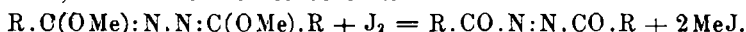
Stollé und Benrath<sup>1)</sup> erhielten zuerst Azo-dibenzoyl durch Einwirkung von Jod auf Dibenzhydrazid-silber.

E. Mohr<sup>2)</sup> hat dann später gezeigt, daß Dibenzhydrazid auch durch Hypobromit, Jod-Jodkalium und angesäuerte Chlorkalklösung in möglichst alkaliarmer Lösung, auch durch Ferricyankalium unter geeigneten Bedingungen in Azodibenzoyl übergeführt werden kann.

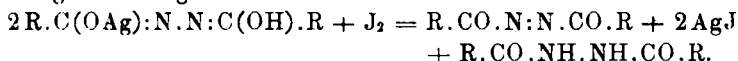
Die Überführbarkeit eines sekundären Säurehydrazids in die entsprechende Azoverbindung läßt sich unter Umständen durch die, wenn auch vorübergehend auftretende Färbung feststellen, wenn man zu der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des sekundären Säurehydrazids, falls dieses schwer löslich, besser der Natriumverbindung, einige Tropfen einer verdünnten Chlorkalklösung setzt. So zeigen Diacet-hydrazid und Dibutyryl-hydrazid Gelbrotfärbung, während Diform-hydrazid nur Gasentwicklung erkennen läßt, da die Azoverbindung gegen Wasser äußerst empfindlich ist.

Es gelang aber, nach dem von Stollé und Benrath eingeschlagenen Verfahren, da Wasser ausgeschlossen werden kann, Azodiformyl,  $\text{CHO.N:N.CHO}$ , wenn auch nur in ätherischer Lösung, darzustellen.

Die Einwirkung von Jod oder Brom auf die Säurehydrazid-Metallverbindungen vollzieht sich, wenn man diese als O-Verbindungen auffaßt, wohl im Sinne des Schemas:



Am besten eignen sich die Di-silber-Salze, die jedoch oft nicht herzustellen und im allgemeinen auch wenig haltbar sind. Geht man von der Monosilberverbindung aus, so wird nur die Hälfte der Hydrazoverbindung in den Azokörper übergeführt, dessen Reindarstellung damit zugleich erschwert wird:



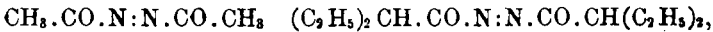
Bei Verwendung der Quecksilberverbindungen wird das in Äther gelöste Quecksilberjodid durch Schütteln mit Jodkaliumlösung, oder wenn der Azokörper wasserempfindlich ist, mit metallischem Quecksilber zur Überführung in ätherunlösliche Oxydulverbindung entfernt.

Während die aus den sekundären symmetrischen Hydraziden der aromatischen Säuren gewonnenen Azoverbindungen verhältnismäßig

<sup>1)</sup> B. 33, 1769 [1900]; J. pr. [2] 70, 263 [1904].

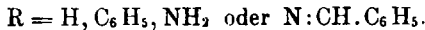
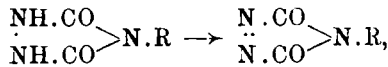
<sup>2)</sup> J. pr. [2] 70, 281 [1904].

beständig sind, wurden Azo-diacetyl und Azo-bis-diäthylacetyl,



nur als Rohprodukt in Form eines rot gefärbten Öls und Azo-diformyl, wie erwähnt, nur in ätherischer Lösung gewonnen. Diese zersetzt sich auf Zusatz von Wasser augenblicklich unter Gasentwicklung, und Azodiacetyl ist kaum weniger empfindlich.

Hydrazi-dicarbonimid, Hydrazi-dicarbon-phenylimid, Amido-urazol, Benzal-amido-urazol lassen sich ebenso in die entsprechenden Azokörper überführen:

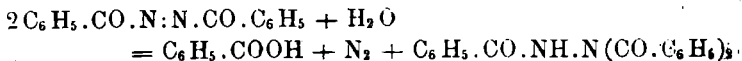


Azodicarbonimid und der entsprechende Amidoabkömmling sind so empfindlich gegen Wasser, daß sie auch nur unter völligem Ausschluß desselben gewonnen werden können.

Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phenylhydrazin verwandeln die Azodiacidyl-Verbindungen in die sekundären Hydrazide zurück, die sich aus der ätherischen Lösung der ersteren dann gewöhnlich sofort ausscheiden.

Durch Titration des aus einer angesäuerten Jodkalium-Lösung in Freiheit gesetzten Jods läßt sich der Gehalt einer Lösung an Azo-Verbindung feststellen.

Stollé und Benrath<sup>1)</sup> haben bei Einwirkung von Wasser auf Azodibenzoyl die Bildung von Tribenzoylhydrazin und Benzoesäure neben wenig Dibenzhydrazid unter Entwicklung der Hälfte des Gesamtstickstoffs festgestellt und die Gleichung:



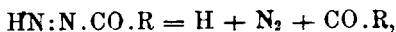
für den Verlauf der Reaktion gegeben.

Azodinaphthoyl liefert Trinaphthoylhydrazin und Azobisdiäthylacetyl das entsprechende Triacidylhydrazin.

Die Annahme, daß in diesen Fällen die hydrolytische Spaltung nur einseitig statthat:

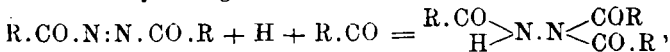


daß der entstehende Diimidabkömmling sofort unter Entwicklung von Stickstoff zerfällt:

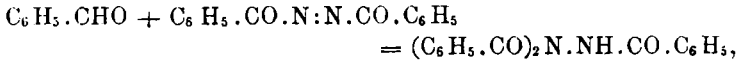


<sup>1)</sup> J. pr. [2] 70, 266 [1904].

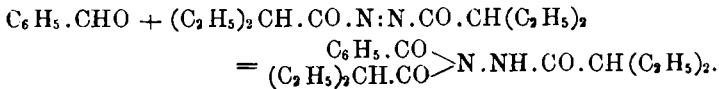
und sich die beiden Reste H und RCO unmittelbar an das zweite Molekül Azodiacidyl anlagern:



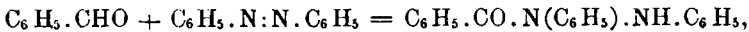
findet eine Stütze darin, daß sich Benzaldehyd an Azo-dibenzoyl beim Erhitzen auf 130° unter Bildung von Tribenzoyl-hydrazin,



an Azo-[bisdiäthyl-acetyl] beim Erwärmen unter Bildung von Benzoyl-[bisdiäthyl-acetyl]-hydrazin anlagert,



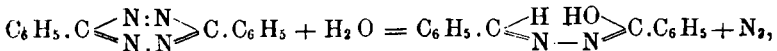
Es konnte dann gezeigt werden, daß Benzaldehyd<sup>1)</sup> sich auch an Azobenzol unter Bildung von Benzoyl-hydrazobenzol<sup>2)</sup> anlagert,



wobei die Ausbeute an Benzoylhydrazobenzol unter den gewählten Versuchsbedingungen (120° und kein Sonnenlicht) allerdings sehr gering war.

Tafel<sup>2)</sup>, sowie Gattermann, Johnson und Hölzle<sup>3)</sup> haben bei der Oxydation von Acyl-phenylhydrazinen die Bildung von Acyl-diphenylhydrazinen beobachtet; nimmt man die entsprechende Azoverbindung als Zwischenprodukt an, so könnte der Reaktionsverlauf ganz der Bildung von Tribenzoylhydrazin aus Azodibenzoyl entsprechen.

Einseitige hydrolytische Spaltung einer Azoverbindung hat Pinner<sup>4)</sup> beim Köchen des Diphenyltetrazins mit alkoholischer Kalilauge festgestellt:



wobei unter Entwicklung von Stickstoff Benzalbenzhydrazid entsteht<sup>5)</sup>.

Da die Bildung von Dibenzhydrazid neben Tribenzoylhydrazin bei der Zersetzung des Azodibenzoyls nachgewiesen worden ist, so hat zum geringen Teil wohl auch doppelseitige hydrolytische Spaltung

<sup>1)</sup> Hantzsch und Glogauer, B. **30**, 2555 [1897], haben gezeigt, daß sich Benzolsulfinsäure an Azobenzol unter Bildung von Phenylsulfonhydrazobenzol,  $C_6H_5.NH.N(C_6H_5).SO_2.C_6H_5$ , anlagert.

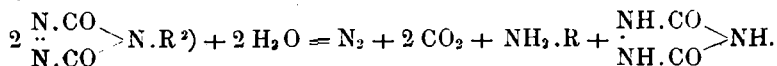
Über die Anlagerung von Aldehyden vergl. auch Klinger, A. **249**, 137 [1888]; B. **31**, 1214 [1898]; Benrath, J. pr. [2] **73**, 384 [1906].

<sup>2)</sup> B. **25**, 413 [1892]. <sup>3)</sup> B. **25**, 1078 [1892]. <sup>4)</sup> A. **297**, 265 [1897].

<sup>5)</sup> Vergl. auch Th. Curtius, Z. Ang. **1911**, I, 8 u. B. **40**, 1176 [1907].

stattgefunden, wie Thiele <sup>1)</sup> eine solche bei der Einwirkung von Salzsäure auf Azodicarbonamid und Wasser, Säuren und Alkalien auf azodicarbonsaure Salze annimmt.

Die bislang untersuchten ringförmigen Abkömmlinge der Azodicarbonsäure werden durch Wasser entsprechend unter doppelseitiger hydrolytischer Spaltung zersetzt:



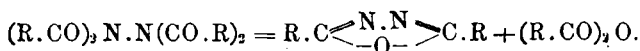
Das Verhalten der Azodiadyl-Verbindungen bei höherer Temperatur muß noch eingehender untersucht werden. Azo-dibenzoyl liefert beim Eintragen in einen auf 200–300° erhitzten Kolben Benzil, wenn auch in geringer Ausbeute:



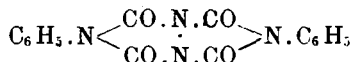
Azo-dinaphthoyl zersetzt sich beim Erhitzen anscheinend nicht glatt. Zum Teil zwar scheint unter Abspaltung von Stickstoff Dinaphthoyl entstanden zu sein. Vielleicht ist auch mit einer Anlagerung der Säurereste an unveränderte Azoverbindung unter Bildung von Tetra-acidyldiazin zu rechnen:



und mit einem weiteren Zerfall dieses in Furodiazol und Säureanhydrid:



Wenn Azodicarbonanil,  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CO} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , für sich erhitzt wird, so tritt Abspaltung von Kohlenoxyd und Stickstoff ein, zugleich entstehen geringe Mengen von Phenylisocyanat und ein Körper, dem wohl die Konstitution



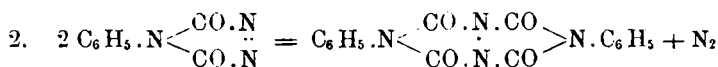
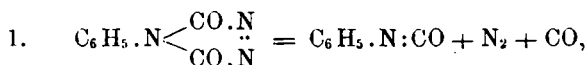
zukommt. Die daneben beobachtete Bildung geringer Mengen von Hydrazidicarbonanil ist wohl auf das Vorhandensein von etwas Wasser zurückzuführen.

Es scheint also ein Teil der Azoverbindung Zerfall in Stickstoff und den unbeständigen Rest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  zu erleiden. Dieser Rest spaltet zum Teil Kohlenoxyd ab unter Bildung von Carbanil, lagert sich andererseits an unveränderte Azoverbindung zum Bis-phenylimid der

<sup>1)</sup> A. 270, 9 [1892].

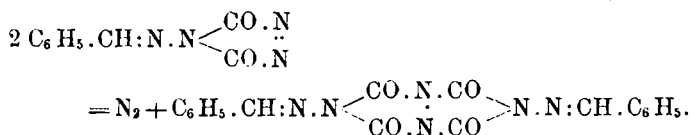
<sup>2)</sup> R = H, NH<sub>2</sub>, N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Hydrazin-tetracarbonsäure an. Dieser Zerfall würde dann im Sinne der beiden Gleichungen:



erfolgt sein. Daneben muß die Zersetzung aber wohl noch in anderem Sinne verlaufen sein, denn die Menge des abgespaltenen Stickstoffs erwies sich geringer, als selbst bei vollständigem Zerfall im Sinne der zweiten Gleichung zu erwarten wäre.

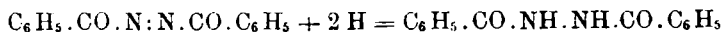
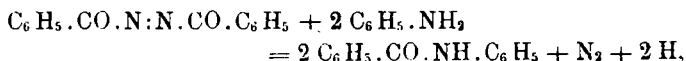
Ebenso dürfte der beim Erhitzen der aus dem [Benzyliden-amido]-urazol gewonnenen Azoverbindung entstehende, schwer lösliche Körper einen Doppelring<sup>1)</sup> darstellen:



Auch hier wurde ungefähr ein Viertel des Gesamtstickstoffs in Gasform abgespalten.

Diels und Fritzsche<sup>2)</sup> haben in neuester Zeit Additionsprodukte des Azodicarbonsäure-diäthylesters mit Anilin und Dimethylanilin erhalten.

Ich habe bei einigen daraufhin angestellten Versuchen mit mir noch zur Verfügung stehendem Azodibenzoyl feststellen können, daß dieses sich im wesentlichen bei der Einwirkung von Anilin im Sinne der Gleichungen:



unter Entwicklung annähernd der Hälfte des Azostickstoffs und Bildung von Benzanilid und Dibenzhydrazid zersetzt. Dimethyl-anilin reduziert Azodibenzoyl fast quantitativ zu Dibenzhydrazid, wird dabei selbst in noch näher zu untersuchende Oxydationsprodukte, darunter Tetramethyl-diphenylmethan, übergeführt.

<sup>1)</sup> Pellizzaro und Roncagliolo, G. **31**, I, 477 [1901], haben ähnliche Verbindungen aus Guanazol-chlorhydrat und Dicyandiamid und aus Guanazol und Biuret erhalten.

<sup>2)</sup> B. **44**, 3018 [1911].

## Praktischer Teil.

Dibenzhydrazid-Quecksilber,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O \end{matrix} \text{---} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} \diagup C \cdot C_6H_5$ .

Die warme, alkoholische Lösung von Dibenzhydrazid (1 Mol.) und Natriumäthylat (2 Mol.) wurde mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid (1 Mol.) versetzt. Weißer, schwerer Niederschlag.

0.3836 g Sbst.: 21.7 ccm N (18°, 744 mm). — 0.6254 g Sbst.: 0.3254 g HgS.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Hg$ . Ber. N 6.39, Hg 45.6.

Gef. » 6.31, » 44.7.

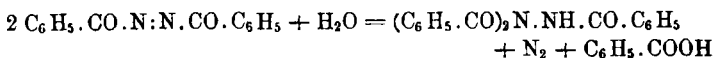
Azo-dibenzoyl,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Dibenzhydrazid-quecksilber (1 Mol.) und Brom ( $\frac{2}{3}$  der für 1 Mol. berechneten Menge) in ätherischer Lösung. Das Filtrat wurde durch Schütteln mit Quecksilber von Quecksilberbromid befreit und im Vakuum eingedunstet. Ausbeute etwa 90 % (auf das angewandte Brom berechnet).

Quecksilberoxyd und Jod sind ohne Einwirkung auf Dibenzhydrazid in Äther; Quecksilberoxyd und Brom liefern Azodibenzoyl, wenn auch in schlechter Ausbeute an reinem Produkt.

1 g Azodibenzoyl wurde in kleinen Mengen in einem auf 270° erhitzten Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure eingetragen, wobei jeweils leichte Verpuffung eintrat. Die alkoholische Lösung des Zersetzungsproduktes wurde durch Fälln mit alkoholischer Silbernitratlösung von 0.17 g Diphenyl-furodiazol befreit. Durch das alkoholische Filtrat wurde Wasserdampf geleitet und dem Destillat die geringe Menge des übergetriebenen Benzils mit Äther entzogen, dieses nach Eindunsten durch Mischschmelzpunkt und Farbreaktion mit Kali identifiziert.

Anlagerung von Benzaldehyd an Azo-dibenzoyl. Azo-dibenzoyl wurde  $5\frac{1}{2}$  Stunden mit der doppelten Gewichtsmenge Benzaldehyd auf 110° erhitzt, wobei, auf 1 g Azodibenzoyl berechnet, unter Entwicklung von 0.025 g Stickstoff 0.83 g Tribenzoyl-hydrazin und 0.13 g Diphenylfurodiazol (entspricht 0.2 g Tribenzoylhydrazin und ist wohl aus diesem entstanden) erhalten wurden.

Rührt die Gesamtmenge des entwickelten Stickstoffs von der Zersetzung von Azodibenzoyl durch (ja nur schwer vollständig auszuschließendes) Wasser her, so haben sich im Sinne der Gleichung:



0.3 g Tribenzoylhydrazin aus 0.42 g Azodibenzoyl gebildet. 1.03 g — 0.3 g = 0.73 g Tribenzoylhydrazin müssen also aus 1 g — 0.42 g = 0.58 g Azodibenzoyl durch Anlagerung von Benzaldehyd entstanden sein.

Di-*p*-chlorbenzoyl-hydrazin-Natrium,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{ONa})\text{:N.NH.CO.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung von Di-*p*-chlorbenzoylhydrazin<sup>1)</sup> (1 Mol) nach Zusatz von Natronlauge (1 Mol.) beim Erkalten in matt glänzenden, schwach gelben Blättchen aus.

0.1879 g Sbst.: 0.0395 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2395 g Sbst.: 0.2071 g Ag Cl.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Na}$ . Ber. Na 6.96, Cl 21.42.

Gef. > 6.74, > 21.35.

Di-*p*-chlorbenzoyl-hydrazin-Silber aus dem Natriumsalz (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit wäßriger Silbernitratlösung (1 Mol.). Gelblich-weißes, sich erst nach längerer Zeit schwach grau färbendes Pulver.

0.1026 g Sbst.: 0.0345 g Ag Cl. — 0.1513 g Sbst.: 9.05 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 25.83, N 6.71.

Gef. > 25.32, > 6.81.

Azo-di-*p*-chlorbenzoyl,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CO.N:N.CO.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , aus Di-*p*-chlorbenzoylhydrazin-Silber und Jod in ätherischer Lösung. Gelbe Nadeln, die bei 147° unter Dunkelrotfärbung und starker Gasentwicklung schmelzen.

0.1796 g Sbst.: 0.3607 g  $\text{CO}_2$ , 0.0433 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0812 g Sbst.: 6.53 ccm N (15°, 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 54.73, H 2.63, N 9.13.

Gef. > 54.75, > 2.70, > 9.35.

Leicht in Äther, Alkohol und besonders Benzol, nicht in Wasser löslich. Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium entfärben die gelbrot gefärbte ätherische Lösung sofort unter Abscheidung von Di-*p*-chlorbenzoylhydrazin (Schmp. 289°).

Di- $\alpha$ -naphthoyl-hydrazin-Silber,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.C}(\text{OAg})\text{:N.NH.CO.C}_{10}\text{H}_7$ , aus Di- $\alpha$ -naphthoylhydrazin<sup>2)</sup> (1 Mol.) und Natronlauge (1 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Silbernitrat (1 Mol.). Schwach gelb gefärbtes Pulver.

0.1225 g Sbst.: 0.03 g Ag.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 24.14. Gef. Ag 24.50.

Azo-dinaphthoyl,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.CO.N:N.CO.C}_{10}\text{H}_7$ , aus Di- $\alpha$ -naphthoylhydrazin-Silber und ätherischer Jodlösung. Schöne, orangerote Nadeln vom Schmp. 148°.

0.1692 g Sbst.: 0.4833 g  $\text{CO}_2$ , 0.067 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1119 g Sbst.: 8.41 ccm N (16°, 742 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 78.07, H 4.19, N 8.26.

Gef. > 77.9, > 4.39, > 8.56.

<sup>1)</sup> Aus *p*-Chlorbenzoylchlorid (2 Mol.), Hydrazinsulfat (1 Mol.) und Natronlauge. Aus heißem Alkohol verfilzte Nadelchen vom Schmp. 289°.

<sup>2)</sup> Aus  $\alpha$ -Naphthoylchlorid, Hydrazinsulfat und Natronlauge, Schmp. 260°.



Schwer in kaltem, leichter in heißem Äther, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol, nicht in Wasser löslich.

Reduktionsmittel wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Hydrosulfit, Hydrazinhydrat, Jodwasserstoff führen Azodinaphthoyl in Dinaphthoylhydrazin vom Schmp. 260° über. Azodinaphthoyl spaltet bei vorsichtigem Erhitzen auf 140—150° Stickstoff ab und liefert, wenn auch in schlechter Ausbeute, einen gelben, in Äther und Alkohol schwer, in Benzol leicht löslichen Körper vom Schmp. 187°, der wohl Dinaphthoyl,  $C_{10}H_7.CO.CO.C_{10}H_7$ , ist.

0.1199 g Sbst.: 0.3732 g  $CO_2$ , 0.052 g  $H_2O$ .

$C_{22}H_{14}O_2$ . Ber. C 85.1, H 4.6.

Gef. » 84.9, » 4.85.

Wasser wirkt auf Azodinaphthoyl nach und nach, schneller bei schwachem Erwärmen, unter Bildung von Trinaphthoyl-hydrazin (Schmp. 188°), Naphthoesäure und etwas Dinaphthoyl-hydrazin ein, wobei die Hälfte des Gesamtstickstoffs entweicht.

Trinaphthoyl-hydrazin wurde andererseits durch Einwirkung von Naphthoylchlorid auf Dinaphthoyl-hydrazin-Silber erhalten. Weiße Krystalle vom Schmp. 188°.

0.179 g Sbst.: 0.5276 g  $CO_2$ , 0.071 g  $H_2O$ . — 0.1214 g Sbst.: 6.05 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{32}H_{22}O_3N_2$ . Ber. C 80.13, H 4.5, N 5.63.

Gef. » 80.38, » 4.44, » 5.66.

Leicht in heißem Alkohol, kaum in Äther, nicht in Wasser löslich. Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien leicht einen Naphthoylrest unter Bildung von Dinaphthoylhydrazin ab.

Acetyl-benzoyl-hydrazin-Natrium aus Acetyl-benzoyl-hydrazin<sup>1)</sup> und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Weißer Niederschlag, in Wasser und heißem verdünntem, nicht in absolutem Alkohol löslich.

0.3304 g Sbst.: 39.2 ccm N (13.5°, 764 mm). — 0.473 g Sbst.: 0.1634 g  $Na_2SO_4$ .

$C_9H_9O_2N_2Na$ . Ber. N 14.00, Na 11.5.

Gef. » 14.07, » 11.2.

Acetyl-benzoyl-hydrazin-Quecksilber aus Acetyl-benzoyl-hydrazin-Natrium (1 Mol.), Natriumäthylat (1 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung als weißer Niederschlag.

0.3378 g Sbst.: 21.4 ccm N (14°, 762 mm).

$C_9H_8O_2N_2Hg$ . Ber. N 7.45. Gef. N 7.48.

Acetyl-azo-benzoyl,  $CH_3.CO.N:N.CO.C_6H_5$ , aus Acetyl-benzoyl-hydrazin-Quecksilber mit ätherischer Jodlösung als rotgefärbtes Öl.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 298 [1894].

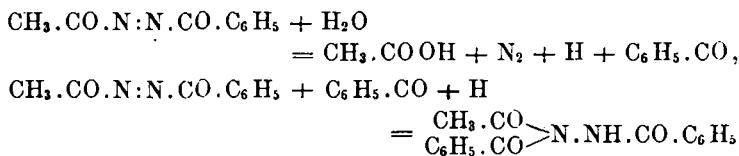
0.2622 g Sbst.: 0.5918 g CO<sub>2</sub>, 0.113 g H<sub>2</sub>O. — 0.2096 g Sbst.: 28.6 ccm N (15°, 753 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.3, H 4.54, N 15.91.

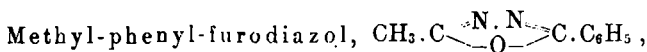
Gef. » 61.5, » 4.82, » 15.93.

Die Titration des aus angesäuerter Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzten Jods ergab einen Gehalt des Öls von etwa 80% der Azoverbindung. Die Verbrennungen lassen eine Verunreinigung durch Acetyl-benzoyl-hydrazin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, nur durch zu hohen Wasserstoffwert erkennen.

Wasser wirkt unter Stickstoffentwicklung ein; das aus dem Reaktionsprodukt neben Dibenzhydrazid und Benzoesäure herausgearbeitete Acetyl-dibenzoyl-hydrazin (Schmp. 171°) zeigt, daß zum Teil jedenfalls Reaktion im Sinne der Gleichungen:



stattgefunden hat.

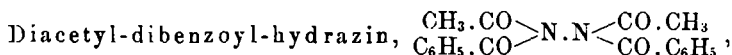


wurde dargestellt, da bei der Zersetzung von Acetylazobenzoyl mit seiner Bildung zu rechnen war. 5 g Acetyl-benzoyl-hydrazin wurden mit 10 g Phosphoroxchlorid 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von Äther vorsichtig mit Eis zersetzt, der nach Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende Tafeln vom Schmp. 67°.

0.2034 g Sbst.: 30.8 ccm N (22.5°, 752 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 17.55. Gef. N 16.95.

Leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, wenig in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung eine aus heißem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisierende Doppelverbindung vom Schmp. 185°. Die ätherische Lösung von Methyl phenyl-furodiazol gibt mit ätherischer Quecksilberchloridlösung eine weiße, in viel Äther lösliche Doppelverbindung.



wurde sowohl durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibenzhydrazid-Quecksilber, wie von Benzoylchlorid auf Diacetylhydrazid-Quecksilber erhalten. Aus Äther Blättchen vom Schmp. 109°.

0.2144 g Sbst.: 0.5184 g CO<sub>2</sub>, 0.0947 g H<sub>2</sub>O. — 0.3978 g Sbst.: 30.6 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ . Ber. C 66.63, H 4.96, N 8.66.  
Gef. • 65.95, » 4.94, » 8.72.

Leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser löslich; löst sich, wenn fein verteilt, in Natronlauge, was die leichte Abspaltbarkeit mindestens einer Acetylgruppe beweist.

Diform-hydrazid-Silber,  $HC(OAg):N:N:CH(OAg)$ ,  
aus Diformhydrazid (1 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.) in wäßriger kalter Lösung. Gelblichweißer, käsiger, bald krystallinisch und fast rein weiß werdender Niederschlag, der sich allnählich zersetzt.

0.4419 g Sbst.: 38 ccm N (22°, 742 mm). — 0.3812 g Sbst.: 0.2718 g Ag.

$C_3H_2O_2N_2Ag_2$ . Ber. N 9.88, Ag 71.49.  
Gef. » 9.50, » 71.33.

Explodiert, rasch erhitzt, lebhaft unter Abscheidung von metallischem Silber. Bei der Silberbestimmung wurde mit einigen Tropfen Alkohol und verdünnter Salpetersäure oder einer Spur Hydrazinhydrat vor dem Glühen eingedampft.

Diform-hydrazid-Quecksilber,  $HC \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown O.Hg.O \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown N \\ \diagup CH \end{matrix}$ ,  
aus Diformhydrazid (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Feiner, weißer Niederschlag.

0.832 g Sbst.: 0.6794 g HgS.

$C_2H_2O_2N_2Hg$ . Ber. Hg 69.83. Gef. Hg 70.38.

Azo-diformyl,  $HCO:N:N:CHO$ ,

konnte zunächst nur in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Jod auf Diformylhydrazin-Silber gewonnen werden. Das himbeerrote Filtrat hinterließ beim Eindunsten im Vakuum einen verhältnismäßig geringen schmierigen Rückstand von stechend saurem Geruch, der ammoniakalische Silbernitratlösung reduzierte.

Da schon 0.2 g Wasser genügen, um 1.5 g der Azoverbindung zu zersetzen, so wird solches, vielleicht durch Zusatz von Bariumoxyd und Magnesia, noch sorgfältiger auszuschließen sein.

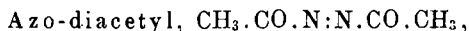
Die ätherische Lösung wird auf Zusatz von Wasser, wobei an der Berührungsstelle lebhaft Gasentwicklung eintritt, fast augenblicklich entfärbt. Phenylhydrazin reduziert Azodiformyl zu Diformhydrazid.



aus Diacethydrasid (1 Mol.), Natriumäthylat (1 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in wäßriger Lösung. Feiner, weißer Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt.

0.3089 g Subst.: 24.78 ccm N (20.5°, 755.5 mm). — 0.4598 g Subst.: 0.3324 g HgS.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}$ . Ber. N 8.91, Hg 63.73.  
Gef. » 9.19, » 62.3.



aus Diacethydrasid-Quecksilber und Jod in Äther unter Zusatz von etwas Magnesia und Bariumoxyd. Die durch Schütteln mit Quecksilber von Quecksilberjodid befreite Lösung hinterließ die Azoverbindung in Form eines dunkelrot gefärbten Öls. Der stechende Geruch rührt wohl von Verunreinigung her, die auch die Zersetzung beim Aufbewahren, auch im Vakuumexsiccator oder zugeschmolzenen Rohr, bewirken dürfte.

Azodiacetyl wird durch Wasser zunächst zum geringen Teil mit gelbroter Farbe gelöst, dann fast unmittelbar unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei sich kleine Mengen eines rosenroten, von Äther mit gleicher Farbe aufgenommenen Körpers bilden.

Azodiacetyl wird durch Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod, langsamer durch Schwefelwasserstoff, zu Diacethydrasid reduziert.

Sekundäres Diäthyllessigsäure-hydrazid,



aus Diäthylacetylchlorid (durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Säure gewonnen) und Hydrazinhydrat in Gegenwart von Soda. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 230°.

0.4462 g Subst.: 46.3 ccm N (12°, 744 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 12.28. Gef. N 12.17.

Leicht in heißem Alkohol, wenig in Äther, nicht in Wasser löslich.

Bis-diäthylacet-hydrazid-Quecksilber

aus sekundärem Diäthyllessigsäurehydrazid (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung. Weißer, sich langsam absetzender Niederschlag.

0.4046 g Subst.: 22.8 ccm N (18°, 764 mm).

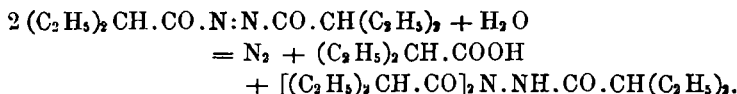
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Hg}$ . Ber. N 6.57. Gef. N 6.51.

Azo-bis-diäthylacetyl,  $(C_2H_5)_2CH.CO.N:N.CO.CH(C_2H_5)_2$ , aus dem Quecksilbersalz des sekundären Hydrazids mit ätherischer Bromlösung unter Zusatz von Magnesia. Das in Lösung gegangene Quecksilberbromid wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Der beim Eindunsten verbleibende, intensiv rot gefärbte, dickflüssige Rückstand wurde mit wenig trockenem Äther zur Trennung von beigemengtem sekundärem Hydrazid aufgenommen. Das beim Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende rote Öl bestand nach der Titration des aus angesäuerter Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzten Jods zu etwa 90 % aus reiner Azoverbindung. Als Verunreinigung kommt wohl wesentlich sekundäres Diäthyleessigsäurehydrazid in Frage, so daß die Stickstoffbestimmung annähernd den richtigen Wert ergab.

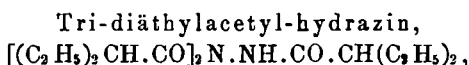
0.3094 g Sbst.: 32.4 ccm N (18°, 749.8 mm).

$C_{12}H_{22}O_2N_2$ . Ber. N 12.39. Gef. N 11.87.

Azo-bis-diäthylacetyl verpufft beim Erhitzen schwach, liefert, in ätherischer Lösung mit Schwefelammonium geschüttelt, eine weiße Ausscheidung von sekundärem Diäthyleessigsäurehydrazid. Wasser zersetzt die Azoverbindung nach und nach unter Bildung von Tri-diäthylacetylhydrazin, wobei die Hälfte des Gesamtstickstoffs entweicht:



Benzaldehyd lagert sich an Azo-bis-diäthylacetyl unter Bildung von Benzoyl-bis-diäthylacetyl-hydrazin vom Schmp. 123° an.



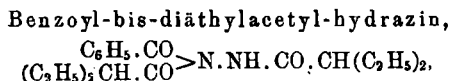
aus sekundärem Diäthyleessigsäurehydrazid (1 Mol.) und Diäthyleessigsäurechlorid (1 Mol.) in Pyridinlösung bei 100°. Farblose Prismen vom Schmp. 95°.

0.2528 g Sbst.: 0.6131 g  $CO_2$ , 0.2368 g  $H_2O$ . — 0.2082 g Sbst.: 16.3 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{18}H_{34}O_3N_2$ . Ber. C 66.26, H 10.43, N 8.59.

Gef. » 66.14, » 10.41, » 9.15.

Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

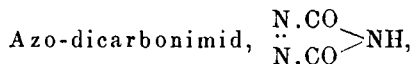


aus sekundärem Diäthyleessigsäurehydrazid (1 Mol.) + Benzoylchlorid (1 Mol.) in Pyridinlösung. Kleine Prismen vom Schmp. 123°.

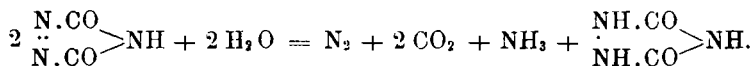
0.2879 g Sbst.: 0.7225 g CO<sub>2</sub>, 0.2152 g H<sub>2</sub>O. — 0.3071 g Sbst.: 23.5 ccm N (15°, 757 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber C 68.67, H 8.64, N 8.64.  
Gef. » 68.44, » 8.3, » 8.87.

Leicht in Benzol, Alkohol und Äther, wenig in Petroläther, nicht in Wasser löslich; löst sich, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge.

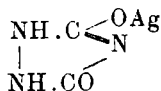


aus Hydrazidicarbonimid-Silber und ätherischer Jodlösung unter Zusatz von etwas Bariumoxyd und Magnesia. Violettes Öl, das durch Wasser sofort unter lebhafter Gasentwicklung und deutlicher Erwärmung zersetzt wird:



Die ätherische Lösung macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung sofort Jod frei und gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen blauvioletten Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak zunächst klar löst, worauf fast augenblicklich Trübung unter Abscheidung anscheinend von metallischem Silber eintritt.

Die Ausbeute an Azoverbindung ist sehr schlecht, was wohl auf die nicht einheitliche Zusammensetzung des Silbersalzes —



dürfte kein Azodicarbonimid liefern — zurückzuführen ist.

#### Monosilbersalz des Hydrazo-dicarbonanils

aus Hydrazidicarbonanil (1 Mol.), Ammoniak (1 Mol.) und Silbernitrat (1 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Weißer, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag.

0.1704 g Sbst.: 0.0588 g Ag.

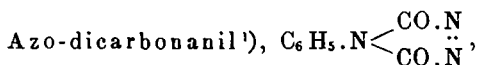
C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ag. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 34.60.

#### Disilbersalz des Hydrazo-dicarbonanils

aus Hydrazidicarbonanil (1 Mol.), Ammoniak (2 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung unter guter Kühlung. Gelber, käsiger Niederschlag, leicht in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löslich.

0.2906 g Sbst.: 0.1465 g Ag.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 54.62. Gef. Ag 50.40.



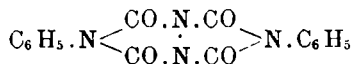
aus dem Disilbersalz der Hydrazoverbindung mit ätherischer Jodlösung. Schlecht ausgebildete, körnige, carminrote Krystalle, die sich in Äther mit violetter Farbe lösen.

0.1435 g Sbst.: 0.2988 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 29.64 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.84, H 2.87, N 24.00.  
Gef. » 55.02, » 2.98, » 23.77.

Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, zersetzt sich mit Alkohol und Alkalien fast augenblicklich unter lebhafter Gasentwicklung, mit Wasser und verdünnten Säuren erst nach einiger Zeit. Wasser bewirkt unter Entwicklung eines Drittels des Gesamtstickstoffs Zerfall im Sinne der S. 278 angegebenen Gleichung. Barytwasser bewirkt in der Kälte Zerfall des Azodicarbonanils unter Stickstoffentwicklung und Bildung eines weißen Niederschlags, der, einige Zeit mit Wasser erhitzt, Anilinreaktion zeigt und wohl aus carbanilsaurem oder anilindicarbonsaurem Barium bestehen dürfte.

Azodicarbonanil zerfällt beim Erhitzen unter Gasentwicklung und Bildung von Phenylisocyanat (durch Geruch und Überführung in Diphenylharnstoff nachgewiesen) und einem aus viel heißem Eisessig in weißen, glänzenden Blättchen krystallisierenden Körper, der bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in glänzenden Nadelchen sublimiert. Die Analyse ergab für die Formel



stimmende Werte. .

0.1536 g Sbst.: 0.3347 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 750 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 59.6, H 3.14, N 17.4.  
Gef. » 59.43, » 3.34, » 17.54.

#### Disilbersalz des Amido-urazols

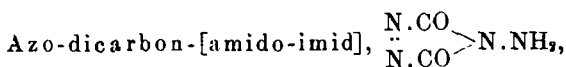
aus Amido-urazol<sup>2)</sup> (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Weißer Niederschlag, dem anscheinend Monosilbersalz beigemischt ist.

0.1455 g Sbst.: 0.0852 g Ag.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 65.45. Gef. Ag 58.55.

<sup>1)</sup> Thiele und Stange, A. 283, 46 [1894], haben Azodicarbonanil durch Oxydation von Hydrazo-dicarbonphenylimid mit Bleisuperoxyd nur als rotes Öl gewinnen können.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 52, 469, 480 [1895].



aus dem Disilbersalz der Hydrazoverbindung mit ätherischer Jodlösung unter Zusatz von Bariumoxyd und Magnesia. Die schön violett gefärbte Lösung schied beim Eindunsten die außerordentlich unbeständige Azoverbindung als violettes, bei etwa 72° verpuffendes Pulver ab. Die ätherische Lösung macht, mit angesäuerter Jodkaliumlösung geschüttelt, sofort Jod frei und wird beim Schütteln mit Wasser allmählich entfärbt, wobei Amido-urazol entsteht.

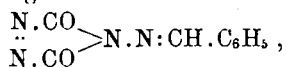
Disilbersalz des [Benzyliden-amido]-urazols aus [Benzyliden-amido]-urazol (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und überschüssigem Silbernitrat in wäbrig-alkoholischer Lösung bei 0°. Gelber, sich bald grau färbender Niederschlag.

0.149 g Sbst.: 0.0771 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4\text{Ag}_2$ . Ber. Ag 51.65. Gef. Ag 51.75.

Verpufft beim Erhitzen; bei der Silberbestimmung wurde etwas Hydrazinhydrat zugesetzt, wodurch schon in der Kälte Reduktion unter Abscheidung von metallischem Silber eintritt.

Benzalverbindung des Azo-dicarbon-[amido-imids],



aus dem Disilbersalz der Hydrazoverbindung mit ätherischer Jodlösung. Carminrote Kryställchen, die bei 135—138° in einen weißen, bei etwa 260° schmelzenden Körper übergehen.

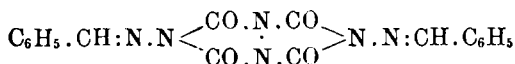
0.134 g Sbst.: 0.2622 g  $\text{CO}_2$ , 0.036 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1355 g Sbst.: 30.9 ccm N (13°, 764 mm).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 53.47, H 2.97, N 27.72.

Gef. » 53.36, » 2.98, » 26.97.

Wasser zersetzt die Azoverbindung unter Bildung der Hydrazoverbindung, wobei sich ungefähr ein Viertel des Gesamtstickstoffs entwickelt.

Beim Erhitzen entfärbt sich die Azoverbindung und gibt etwa ein Viertel des Gesamtstickstoffs ab unter Übergang in eine Verbindung, die aus Eisessig in glänzenden Schüppchen krystallisiert. Schmp. etwa 285°. Die Stickstoffbestimmung ergab einen für die Zusammensetzung



stimmenden Wert.

0.1422 g Sbst.: 27 ccm N (12°, 763 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6$ . Ber. N 22.34. Gef. N 22.53.



Quecksilbersalz des Hydrazi-dicarbonensäureesters<sup>1)</sup>

aus Hydrazi-dicarbonester (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Quecksilberchlorid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung. Weißer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag, der beim Erhitzen schwach verpufft.

0.2218 g Subst.: 16.1 ccm N (27°, 753 mm). — 0.4941 g Subst.: 0.308 g HgS.

$C_6H_{10}O_4N_2Hg$ . Ber. N 7.49, Hg 53.48.

Gef. » 7.93, » 53.73.

Durch Erhitzen des Quecksilbersalzes mit Benzoylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff auf 100° wird Dibenzoyl-hydrazi-dicarbonensäureester gewonnen. Weiße Krystalle vom Schmp. 83°; sehr leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol, Benzol, Ligroin, nicht in Wasser löslich.

0.1421 g Subst.: 0.3268 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.143 g Subst.: 9.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{20}H_{20}O_6N_2$ . Ber. C 62.5, H 5.21, N 7.29.

Gef. » 62.72, » 5.36, » 7.56.

Azo-dicarbonensäureester<sup>2)</sup>

aus dem Quecksilbersalz des Hydrazidicarbonesters mit ätherischer Jodlösung. Dunkelgelbes Öl, durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

0.1727 g Subst.: 25 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_6H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 16.09. Gef. N 16.46.

Anlagerung von Benzaldehyd an Azobenzol.

Azobenzol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge Benzaldehyd etwa 15 Stunden im Luftbad auf etwa 110° erhitzt. Der überschüssige Benzaldehyd wurde mit Natriumbisulfit entfernt. Aus dem Rückstand ließ sich durch Waschen mit Äther etwas Benzoyl-hydrazobenzol herausarbeiten, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 138° schmolz und sich als identisch mit dem aus Benzoylchlorid und Hydrazobenzol in trockenem Pyridin<sup>3)</sup> hergestellten Körper erwies.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Über den Hydrazimonocarbonester. Inaug.-Diss. von Paul Gutmann. Heidelberg 1903.

<sup>2)</sup> Von Curtius und Heidenreich (J. pr. [2] 52, 478 [1895]) durch Oxydation von Hydrazidicarbonester mit rauchender Salpetersäure dargestellt.

<sup>3)</sup> Freundler, C. r. 136, 1553 [1903].