

wählt: Das Radikal  $\text{SO}_2$  kann man Sulfonyl nennen, einen Namen, den ich im Hinblick auf die Sulfone der Bezeichnung Sulfonyl vorziehe. Die Endsilbe »id« soll an die Ähnlichkeit im Bau der Sulfonylide und der cyclischen Doppelster der  $\alpha$ -Oxysäuren und aromatischen  $o$ -Oxycarbonsäuren — den Lactiden und Disalicyliden — erinnern, sowie an die auf »olid« endigenden Namen, die die Genfer Nomenklatur für die Lactone, die cyclischen einfachen Ester, gebildet hat.

Dehnt man diese Betrachtung auf die Lactide und die Salicylide aus, so käme man für sie von dem Namen Carbonyl für das Radikal  $\text{CO}$  zu der Bezeichnung Carbonylide, Das Diglykolid wäre Methylene-carbonylid, das Lactid: Äthyliden-carbonylid, das Disalicylid: Phenylene- $o$ -carbonylid.

Mit Versuchen, aliphatische Sulfonylide darzustellen, bin ich beschäftigt. Denn die Isäthionsäure z. B. sollte das Äthylene-sulfonylid,  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ , liefern können.

Bonn, den 12. Juli 1912.

## 297. Felix H. Witt: Über das *ortho*-Amino-azobenzol.

(Eingegangen am 18. Juli 1912.)

Unter den Aminoazo-Verbindungen der Benzolreihe sind solche, welche die Aminogruppe in *para*-Stellung zur Azogruppe enthalten, seit langer Zeit bekannt und am besten erforscht. Zeitweilig wurden sie sogar für allein möglich und namentlich die Existenz von *o*-Amino-azo-Verbindungen für unwahrscheinlich gehalten. Dafür sprachen Versuche von Hofmann und Geyger<sup>1)</sup> und später von Nietzki<sup>2)</sup> mit *p*-Toluidin. Erst Noeltling und O. N. Witt<sup>3)</sup> zeigten, daß die Schwierigkeiten, auf welche die vorgenannten Forscher gestoßen waren, rein experimenteller Natur waren. Sie führten *p*-Toluidin in seine Diazo-amino-Verbindung über und erhielten aus dieser durch Umlagerung das *o*-Amino-azotoluol. Noeltling debnte in Gemeinschaft mit Forel<sup>4)</sup> die Versuche auf die verschiedenen Xylidine aus. Dagegen ist das Prototyp dieser Verbindungen, das *o*-Amino-azobenzol selbst, bis heute noch nicht dargestellt worden. Janovsky<sup>5)</sup> glaubte, es durch Reduktion von *o*-Nitro-azobenzol mit Ammoniumsulfhydrat erhalten zu haben. Nachdem aber Werner und Stiasny<sup>6)</sup> nachgewiesen

<sup>1)</sup> B. 5, 475 [1872].    <sup>2)</sup> B. 10, 662 [1877].    <sup>3)</sup> B. 17, 77 [1884].

<sup>4)</sup> B. 18, 2681 [1885].    <sup>5)</sup> M. 8, 49 [1887].    <sup>6)</sup> B. 32, 3256 [1889].

haben, daß das *o*-Nitro-azobenzol von Janovsky ein Gemisch von *p*-Nitro-azobenzol, *p*-Nitro-azoxybenzol und *p*-Dinitro-azobenzol gewesen ist, verliert auch das daraus erhaltene Reduktionsprodukt seine Bedeutung. Bamberger und Hübner, die später das *o*-Nitro-azobenzol darstellten <sup>1)</sup>, fanden <sup>2)</sup>, daß durch seine Reduktion nicht *o*-Amino-azobenzol, sondern Phenyl-amido-benzol-oxyd entstände, eine Angabe, welche ich nach Wiederholung dieser Versuche nur bestätigen kann.

Bei der seit langer Zeit auch fabrikmäßig in sehr großem Maßstab durchgeführten Umlagerung des Diazoaminobenzols zu Amino-azobenzol entsteht fast ausschließlich die *para*-Verbindung. Erst Gattermann und Wichmann <sup>3)</sup> gelang es, bei der Untersuchung der Nebenprodukte dieser Fabrikation einen Beweis dafür zu erbringen, daß neben der *para*- in jedenfalls sehr kleinen Mengen auch die *ortho*-Verbindung gebildet, die aber in der Fabrikation selbst zu Azimidobenzol weiter oxydiert wird.

Unter diesen Umständen mußte, wenn die bestehende Lücke in unserer Kenntnis der einfachsten Abkömmlinge des Azobenzols ausgefüllt werden sollte, ein anderer Weg zur Erreichung des Zieles gesucht werden. Ein solcher schien in dem bekannten und namentlich von Bamberger mehrfach mit Erfolg angewandten Verfahren der Kondensation von Nitrosoverbindungen mit primären Aminbasen gegeben zu sein. Bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Acetyl- oder Benzoyl-*o*-phenylendiamin war die Bildung der entsprechenden Abkömmlinge des *o*-Amino-azobenzols zu erwarten. Einige Vorversuche ergaben, daß der Vorgang bei Verwendung der Benzoylverbindungen am glattesten sich abspielt, während bei den Acetylderivaten einige Schwierigkeiten sich einstellten.

Das Benzoyl-*o*-nitranilin und das aus diesem durch Reduktion erhältliche Benzoyl-*o*-phenylendiamin sind bekannt. Bei ihrer Darstellung verfuhr ich etwas anders, als die veröffentlichten Vorschriften es angeben.

Für die Einführung der Benzoylgruppe in das *o*-Nitranilin mit Hilfe von Benzoylchlorid erwies sich Diäthyl-anilin als sehr bequemes Kondensationsmittel, dessen Verwendung der sonst so vielfach benutzten Schotten-Baumannschen Vorschrift wegen der verseifenden Wirkung der Natronlauge auf bereits gebildete Benzoylverbindung vorzuziehen ist.

14 g *o*-Nitranilin werden auf dem Wasserbad in 15 g Diäthylanilin gelöst und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt.

Die Kondensation tritt unter starker Erwärmung ein, und die Reaktion ist in etwa 15 Minuten beendet. Das Gemisch wird in Wasser gegossen und

<sup>1)</sup> B. 36, 3818 [1903].    <sup>2)</sup> B. 36, 3822 [1903].    <sup>3)</sup> B. 21, 1636 [1888].

der ausgeschiedene feste Kuchen zur Entfernung des überschüssigen Diäthyl anilins mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Benzoyl-*o*-nitranilin rein erhalten. Die Ausbeuten betragen 96—98% der Theorie.

Für die Reduktion erwies sich Eisen und Essigsäure als sehr geeignet, weil dieses Gemisch im Gegensatz zu anderen Reduktionsmitteln weder verseifend noch wasserabspaltend auf die Benzoylverbindung einwirkt.

60 g Eisenpulver werden in einer Schale mit 65 ccm 5-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Entwicklung von Wasserstoff etwas nachgelassen hat, werden unter dauerndem Rühren 24 g Benzoyl-*o*-nitranilin in kleinen Portionen eingetragen. Es wird noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird die Essigsäure mit Sodalösung abgestumpft und der Brei erkaltet gelassen. Die wäßrige Salzlösung wird von dem festen Rückstand getrennt und aus diesem das Benzoyl-phenylendiamin mit heißem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Base aus; sie kann ohne weitere Reinigung zur Kondensation verwendet werden. Die Ausbeuten betragen etwa 95% der Theorie.

Die Kondensation des Benzoyl-phenylendiamins mit Nitrosobenzol verläuft am günstigsten und mit Ausbeuten von bis zu 60% der Theorie in einer Lösung von Eisessig und Alkohol in der Kälte. In der Wärme tritt Verharzung und Schmierbildung ein.

2 Teile Benzoyl-phenylendiamin werden in einem Gemisch aus 10 Teilen Eisessig mit 4 Teilen Alkohol kalt gelöst. Dann wird 1 Teil Nitrosobenzol hinzugefügt und durch Schütteln in Lösung gebracht. Die anfangs grüne Lösung färbt sich allmählich dunkler, zuletzt nimmt sie eine tiefbraunrote Farbe an. Unter merklicher Erwärmung erstarrt das Gemisch zu einem festen Kuchen. Nach 24-stündigem Stehen wird das [*o*-Benzoyl-amino]-azobenzol durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Methylalkohol gereinigt.

Es scheidet sich aus beiden Lösungsmitteln in rotgelben, drusenförmig angeordneten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 122°. In Äther ist es fast unlöslich.

0.1961 g Sbst.: 0.5432 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — 0.1976 g Sbst.: 0.5434 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 75.67, H 5.03.  
Gef. » 75.43, 75.69, » 5.32, 5.22.

Die Verseifung verläuft glatt durch Kochen mit Natriumäthylat am Rückflußhler. Nach 3—4 Stunden ist sie beendet. Man gießt auf Eis, das *o*-Amino-azobenzol scheidet sich in hellroten Flocken aus. Die Reinigung erfolgt am besten durch Krystallisation aus Ligroin und darauf aus Alkohol. Es ist in beiden Lösungsmitteln leicht löslich und scheidet sich erst aus sehr konzentrierten Lösungen allmählich in großen, dicken, monoklinen Prismen von granatroter Farbe

aus. Einige Flächen zeigen leichten grünen Metallglanz. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 59°.

0.1747 g Sbst.: 0.4675 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O. — 0.1741 g Sbst.: 0.4667 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O. — 0.1963 g Sbst.: 36.3 ccm N (18.5°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.05, H 5.62, N 21.32.  
Gef. » 72.98, 73.11, » 5.53, 5.87, » 21.56.

Von besonderem Interesse war die Farbe der Salze des *o*-Amino-azobenzols und ihrer Lösungen. Noeltling und Witt<sup>1)</sup> haben in ihrer oben erwähnten Abhandlung darauf hingewiesen, daß die Salze des *o*-Amino-azotoluols im Gegensatz zu denen der *p*-Amino-azoverbindungen, welche rot oder violett sind, im festen Zustande eine blaßgelbe, in Lösung eine grüne Färbung zeigen.

Das aus verdünnter Schwefelsäure in Nadeln krystallisierende schwefelsaure Salz des *o*-Amino-azobenzols ist im feuchten Zustande orangegelb, nach dem Trocknen zeigt es eine hellgrüne Farbe mit metallischem Schimmer, seine Lösung ist tief braunrot.

0.2169 g Sbst.: 0.1705 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 33.22. Gef. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 33.02.

Das salzsaure Salz fällt aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von rauchender Salzsäure in feinen Nadeln aus. Es ist im festen Zustande ledergelb, seine Lösungen sind rotbraun.

0.1837 g Sbst.: 0.8571 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>,HCl. Ber. Cl 15.61. Gef. Cl 15.32.

Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid liefert die Acetylverbindung, welche aus Eisessig in schönen, rötlich gelben, seidenweichen Nadeln krystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 126°.

0.1226 g Sbst.: 0.3176 g CO<sub>2</sub>, 0.0613 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 70.26, H 5.48.  
Gef. » 70.65, » 5.59.

Die Konstitution des *o*-Amino-azobenzols, welche ja schon aus der Darstellungsweise sich ergibt, wurde durch sein Verhalten bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bestätigt. Es spaltet sich dabei glatt in Anilin und *o*-Phenyldiamin. Letzteres konnte ich durch seine Reaktion mit Phenanthrenchinon, wobei Phenanthrophenazin vom Schmp. 215° entstand, identifizieren.

Die Oxydation mußte nach den Beobachtungen von Gattermann und Wichmann<sup>2)</sup>, die ich bereits anführte, Phenyl-azimidobenzol liefern. In der Tat erhielt ich durch Einwirkung von Chromsäure in essigsaurer Lösung Phenyl-azimidobenzol vom Schmp. 109.5°.

<sup>1)</sup> B. 17, 77 [1884].

<sup>2)</sup> B. 21, 1636 [1888].

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Oxydation vor sich geht, erklärt es, weshalb die genannten Forscher in den Nebenprodukten der fabrikmäßigen Darstellung des *p*-Amino-azobenzols nicht die *ortho*-Verbindung selbst, sondern nur ihr um 2 Wasserstoffatome ärmeres Oxydationsprodukt aufgefunden haben. In sauren Lösungen vermögen Amino-azoverbindungen bekanntlich nach Art von Oxydationsmitteln zu wirken, indem sie 4 Wasserstoffatome aufnehmen und dabei in ihre Komponenten zerfallen. In diesem Sinne wirkt ein Teil des in dem Rohprodukt enthaltenen *p*-Amino-azobenzols, indem es vermutlich den erforderlichen Wasserstoff zunächst der empfindlicheren *ortho*-Verbindung entzieht.

Weitere Versuche über das vorliegende Thema sind im Gange; über die erzielten Resultate werde ich in einer späteren Mitteilung berichten.

Charlottenburg, Technisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule.

**298. Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Magnesiumjodmethyl.**

[4. Mittlg., aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 9. Juli 1912.)

In dem Journal der Chemical Society<sup>1)</sup> (laufender Jahrgang) ist eine Abhandlung von Harold Hibbert, betitelt: »The quantitative estimation of hydroxy-, amino- and imino-derivatives of organic compounds by means of the Grignard reagent«, erschienen. Der genannte Autor weist darauf hin, daß die niederen Glieder der Fettalkohole (Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol) bei Reaktion mit Magnesiumjodmethyl das Methan in einer Menge ausscheiden, die der Theorie nicht gleichkommt und zwar ergab Methylalkohol 45.5%, Äthylalkohol 71%, Propylalkohol 82.8% des zu erwartenden Methans.

Die Reaktion wurde von Hibbert unter Anwendung von Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

Diese Beobachtungen Hibberts veranlaßten uns, unsere Bestimmungsmethode von aktiven Wasserstoffatomen mittels Magnesiumjodmethyl eben bei diesen Alkoholen nachzuprüfen. Als Lösungsmittel haben wir das Pyridin benutzt. Die entsprechenden Ver-

<sup>1)</sup> Soc. 101, 328—341 [1912].