

Benzoat verwandelt sich trotzdem in ein basisches mit 26,8% Eisen (0.1802 g verbrauchten 8.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung).

Bei einem weiteren Versuch mit 94-prozentigem Alkohol erhielten wir ein Benzoat mit 28.8% Eisen (0.3846 g verbrauchten 19.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung).

Wenn man nun die Lösung dieses nicht einheitlichen, basischen Benzoates in Aceton (5 g Benzoat in 30 g Aceton) bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt, krystallisiert das oben (S. 2678) beschriebene Monobenzoat der Triferribase aus. Man wäscht es rasch mit wenig Aceton und trocknet es bei 40°. Dunkelbraune, 6-seitige Säulen mit Pyramiden.

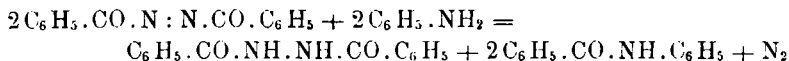
0.2715 g Stbst.: 11.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $S_2O_3Na_2$. — 0.1546 g Stbst.: 0.2646 g CO_2 . — 0.3652 g Stbst.: 0.1199 g Fe_2O_3 .

$Fe_2(C_6H_5.COO)_4(OH)_2O$ (718.7). Ber. Fe 23.31, $C_6H_5.COO$ 67.37.
Gef. » 22.94, 22.97, » 67.26.

349. R. Stollé: Über 4-Dimethylamido-diazobenzolchlorid.

(Eingegangen am 15 August 1912.)

Azodicarbonsäure-diäthylester liefert mit Anilin und Dimethylanilin, wie O. Diels und P. Fritzsche¹⁾ gezeigt haben, Anlagerungsprodukte. Während Azodibenzoyl sich mit Anilin im Sinne der Gleichung:



umsetzt, konnte bei der Einwirkung von Dimethyl-anilin auf Azodibenzoyl neben viel Dibenzhydrazid Di-(4-dimethylamidophenyl)-methan als Oxydationsprodukt des Dimethylanilins gefaßt werden. In geringer Menge wurde noch ein bei 199° schmelzender Körper herausgearbeitet, dessen Analysenzahlen auf ein Anlagerungsprodukt Azodibenzoyl + Dimethyl-anilin hinwiesen.

0.2015 g Stbst.: 0.5456 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.1376 g Stbst.: 13.5 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N_3$. Ber. C 73.53, H 5.84, N 11.69.
Gef. » 73.85, » 6.14, » 11.39.

Für die Formel $C_6H_5.CO.N-NH.CO.C_6H_5$ schien mir die intensive Rotfärbung zu sprechen, die bei Zusatz von etwas Chlorkalklösung zur alkoholischen Lösung des Körpers entsteht; salzsaures Amido-dimethylanilin zeigt eine ganz ähnliche Reaktion²⁾.

$C_6H_4.N(CH_3)_2$

¹⁾ B. 44, 3021 [1911].

²⁾ Dimethylanilin liefert mit Chlorkalklösung und Wasserstoffsperoxyd schöne Rotfärbung, die mit keinem der beiden Reagenzien allein eintritt.

Um den gleichen Körper durch Benzoylierung aus Dimethylamido-phenylhydrazin zu erhalten, sollte dieses zunächst dargestellt werden. Die Versuche haben noch nicht zum Ziele geführt, da bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf das Diazochlorid stets weitergehende Reduktion unter Bildung von Amido-dimethylanilin eintrat und bei der Behandlung des dimethylamido-diazobenzolsulfosauren Natriums mit Bisulfit, dann mit Salzsäure auffallenderweise Hydrazin unter gleichzeitiger Ablösung des Sulfosäure- und des aromatischen Restes erhalten und als Benzalazin oder Dibenzhydrazid identifiziert wurde. Es ist wohl der erste Fall der Gewinnung von freiem Hydrazin aus einem aromatischen, durch Reduktion der Diazoverbindung gewonnenen Hydrazin-Abkömmling; die Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure aus substituierten Diazobenzolimidin haben E. Noeltling, E. Grandmougin und O. Michel¹⁾ festgestellt.

Dimethylamido-diazobenzolchlorid²⁾ wurde nach der Methode von E. Knoevenagel³⁾ durch Einwirkung von Amylnitrit auf das salzsaure Salz des Amins⁴⁾ in alkoholischer Lösung dargestellt.

10 g salzsaures Amido-dimethylanilin wurden mit 70 ccm Alkohol aufgeschüttelt und in Kältemischung mit 12 g Amylnitrit in 20 ccm Alkohol nach und nach versetzt, wobei unter Rot-, dann unter Braunfärbung allmählich Lösung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurden 400 ccm Äther zugegeben. Die sich im Verlauf von 6–10 Stunden abscheidenden Prismen des Diazochlorids wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Rohprodukt, welches bei raschem Erhitzen bei etwa 90–100° schmilzt und bei weiterem Erhitzen verpufft, wurde aus warmem Äther-Alkohol umkrystallisiert. Die schwach gelb gefärbten Krystalle verpuffen, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 130°, ohne vorher zu schmelzen.

0.1972 g Sbst.: 39 ccm N (16°, 758 mm).

$C_8H_{10}N_3Cl$. Ber. N 22.88. Gef. N 22.90.

Leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Äther löslich. Zersetzt sich beim Erhitzen der wäßrigen Lösung.

1.0567 g Diazochlorid, in 20 ccm Wasser zu einem auf 120° erhitzten Gemisch von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser gebracht und zum Sieden erhitzt, lieferten 148 ccm N (25°, 755 mm; ber. 15.30 Diazostickstoff, gef. 15.50 %). Die Lösung wurde

¹⁾ B. **24**, 2456 u. 3328 [1891].

²⁾ A. Hantzsch, B. **35**, 896 [1902] hat anscheinend kein reines Produkt unter den Händen gehabt.

³⁾ B. **23**, 2998 [1890]; **28**, 2052 [1895].

⁴⁾ Amido-dimethylanilin-Sulfat wurde mir in freundlichster Weise von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bester Dank gesagt werden soll.

nach dem Erkalten mit fester Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung verbleibende, dunkelgefärbte Rückstand (Schmp. 65°, steigt mit reinem Dimethylamido-phenol¹⁾ vom Schmp. 74° gemischt) erwies sich als Dimethylamido-phenol. Versuche, Dimethylamido-diazobenzolchlorid mit Zinnchlorür in salzsaurer, wäßriger oder alkoholisch-ätherischer Lösung zu reduzieren, führten weitergehend nur zur Bildung von Amido-dimethylanilin und Ammoniak.

Dimethylamido-diazobenzolchlorid gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung beim Eingießen in die entsprechende Zinnchlorürlösung (unter Zusatz von Salzsäure bereitet) unter guter Kühlung einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl}$. Auf verschiedene Weise dargestellte Proben zeigten stets den gleichen Stickstoffgehalt.

0.2158 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 759 mm). — 0.3067 g Sbst.: 0.4329 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. N 10.24, Cl 34.63.

Gef. » 10.43, » 34.92.

Dimethylamido-diazobenzolchlorid gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in schönen Nadeln erhalten wird. Schmp. 150° unter Zersetzung.

0.2841 g Sbst.: 23.6 ccm N (20°, 754 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$. Ber. N 9.38. Gef. N 9.25.

Nicht in Äther. schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Wasser löslich.

Dimethylamido-diazobenzolsulfat.

10 g schwefelsaures Amido-dimethylanilin in 200 ccm Alkohol wurden mit 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Amylnitrit versetzt und in der Kälte 6 Stunden lang stehen gelassen, dann mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das nach mehrstündigem Stehen abgeschiedene Dimethylamido-diazobenzolsulfat stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach grün gefärbte Krystallblättchen dar, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen.

0.2000 g Sbst.: 30.4 ccm N (19°, 752 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.21.

Leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Äther löslich.

Dimethylamido-diazobenzolsulfosaures Natrium wurde durch Einfließenlassen der wäßrigen Lösung des Diazochlorids in Natriumbisulfat

¹⁾ Nach B. 32, 3682 [1899] aus Trimethylphenol-ammoniumjodid dargestellt.

lauge in schönen orangegelben Nadeln erhalten, die sich aus heißem Wasser unzersetzt umkrystallisieren lassen.

0.2209 g Sbst.: 31.6 ccm N (18°, 756 mm). — 0.2823 g Sbst.: 0.2645 g BaSO₄. — 0.1897 g Sbst.: 0.0598 g NaSO₄.

C₈H₁₀O₃N₃S Na. Ber. N 16.73, S 12.74, Na 9.16.
Gef. » 16.38, » 12.87, » 9.32.

Die entsprechend dargestellte Kaliumverbindung färbte sich beim Waschen mit Alkohol violettrot, um getrocknet eine mehr ziegelrote Farbe anzunehmen. Schöne Nadeln.

0.1984 g Sbst.: 27.6 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1916 g Sbst.: 0.1665 g BaSO₄. — 0.1916 g Sbst.: 0.0618 g K₂SO₄.

C₈H₁₀O₃N₃SK. Ber. N 15.73, S 11.99, K 14.60.
Gef. » 15.81, » 11.94, » 14.48.

Dimethylamido-diazobenzolsulfosaures Silber wurde als rosaroter Niederschlag bei Zusatz von Silbernitratlösung zur wäßrigen Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes erhalten. Schöne Nadeln aus heißem Wasser, die bei 175° verpuffen und sich bei längerem Erhitzen mit Wasser zersetzen.

0.3826 g Sbst.: 0.1196 g Ag.

C₈H₁₀O₃N₃SAg. Ber. Ag 32.10. Gef. Ag 32.00.

Dimethylamido-diazobenzolsulfosäure fällt aus der wäßrigen Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes bei Zusatz der berechneten Menge Salzsäure nach einiger Zeit in Form eines violettrot gefärbten, krystallinischen Niederschlags aus. Schöne Prismen vom Schmp. 144°, die sich verhältnismäßig schwer in kaltem Wasser lösen. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickstoff und schwefliger Säure. Die kalte wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat ein violettrot gefärbtes Silbersalz, das sich als mit dem aus dimethylamido-diazobenzolsulfosaurem Natrium dargestellten identisch erwies.

0.2016 g Sbst.: 32.2 ccm N (19°, 754 mm). — 0.2060 g Sbst.: 0.2024 g BaSO₄.

C₈H₁₁O₃N₃S. Ber. N 18.33, S 13.97.
Gef. » 18.69, » 13.50.

Bei der Reduktion mit alkoholischer Zinnchlorürlösung entsteht Dimethylamido-phenylhydrazin-sulfosäure in sehr reinem Zustande.

Dimethylamido-phenylhydrazin-sulfosäure.

2 g Dimethylamido-diazobenzolsulfosaures Natrium, gelöst in 1400 ccm Alkohol, wurden mit 5 g Zinnchlorür in 40 ccm ätherischer Salzsäure versetzt. Nach zehnstündigem Stehen war vollständige Entfärbung unter Bildung eines gelblich-weißen, krystallinischen Niederschlags eingetreten. Dieser wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit

Alkohol wieder ausgefällt. Schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 189°.

0.1043 g Subst.: 16.5 ccm N (18°, 751 mm).

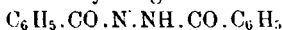
$C_8H_{11}O_3N_3S$. Ber. N 18.18. Gef. N 17.9.

Beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure tritt Zersetzung unter Entwicklung der für ein Atom berechneten Menge Stickstoff ein. Daneben tritt Geruch nach schwefliger Säure auf. Als Zersetzungsprodukt konnte nur Amido-dimethylanilin in Form der Benzylidenverbindung oder der bislang nicht beschriebenen Dibenzoylverbindung¹⁾ herausgearbeitet werden.

Reduktion des Dimethylamido-diazobenzolsulfosauren Natriums unter Bildung von Hydrazin.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub, allein wie mit Essigsäure, auf das Natriumsalz konnte nur Amido-dimethylanilin festgestellt werden. Anders verläuft die Reduktion mit Bisulfitlauge.

10 g dimethylamido-diazobenzolsulfosaures Natrium wurden mit 10 ccm Natriumbisulfitlauge 20 Stdn. auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfärbung erwärmt. Das abgeschiedene Salz wurde durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht und mit 100 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit essigsaurer Natrium versetzt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, wobei 5.4 g Benzalazin erhalten wurden. Die durch Natriumbisulfit entfärbte Lösung des dimethylamido-diazobenzolsulfosauren Natriums lieferte auch nach gelindem Erwärmen mit nach und nach gesteigerten Mengen Salzsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd nur Benzalazin. Auffallend ist, daß bei der Spaltung des als Dimethylamido-phenylhydrazin-sulfosäure angesprochenen Körpers Hydrazin nicht festgestellt werden konnte. Die Feststellung, ob schweflige Säure auch hier eine besondere spaltende Wirkung ausübt oder vielleicht mit der Bildung einer Hydrazindisulfosäure, die sich bei der Spaltung anders verhalten würde, zu rechnen ist, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Daß Dimethylamido-phenylhydrazin nicht erhalten wurde, scheint mir für die Richtigkeit der für das Anlagerungsprodukt von Dimethylanilin an Azodibenzoyl angenommenen Konstitution



¹⁾ Schöne Prismen (aus Alkohol), Schmp. 240°.

0.1252 g Subst.: 9,4 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.45.

Nicht in Wasser und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol löslich. Gibt in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Chloralkalilösung schöne Rotfärbung.

zu sprechen. Auch hier gelang es bei den Spaltungsversuchen nur, Amido-dimethylanilin neben Benzoesäure nachzuweisen. Dimethyl-amido-phenylhydrazin dürfte nur unter ausnahmsweise günstigen Bedingungen zu fassen sein.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Karl Krauch, sage ich auch an dieser Stelle für die besonders eifrige und geschickte Unterstützung besten Dank.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

350. W. Dieckmann: Über die Alkylierung des Benzoyl-acetons und die Desmotropie des Methyl- und Äthyl-benzoyl-acetons.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Bei dem Versuch, Benzoyl-aceton nach der Conrad-Limpach-schen Methode durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumbenzoyl-aceton in alkoholischer Lösung zu äthyliren, haben Claisen und Lowman¹⁾ vor längerer Zeit anstelle des Äthyl-benzoyl-acetons nur dessen Spaltungsprodukte (Essigester und Propyl-phenyl-keton) erhalten. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von Auwers²⁾ soll die analoge Spaltung auch bei der Methylierung des Benzoyl-acetons eintreten, selbst wenn nach dem Verfahren von Japp und Klingemann ein Überschuß an Alkali während der Reaktion vermieden wird.

Diesen Angaben gegenüber machten die von mir³⁾ früher mitgeteilten Erfahrungen über die Spaltung von 1.3-Dicarbonylverbindungen durch Natriumalkoholat wahrscheinlich, daß sich die Spaltung auch bei der Alkylierung des Benzoylacetons verhüten läßt, wenn jeder Überschuß an Natriumalkoholat ausgeschlossen wird. Es hat sich gezeigt, daß sich unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse die normale Alkylierung des Benzoyl-acetons ohne Schwierigkeit durchführen läßt.

Um sicher jede Spaltung durch überschüssiges Alkali zu verhüten, habe ich zunächst das Benzoyl-aceton in wesentlichem Überschuß gegenüber dem in Reaktion gebrachten Natrium angewandt und aus dem Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit der entsprechenden Menge verdünnter Alkalilösung entfernt. Wie weitere Versuche zeigten, bedarf

¹⁾ B. 21, 1151 [1888]. ²⁾ B. 45, 997 [1912]. ³⁾ B. 33, 2679 [1900].