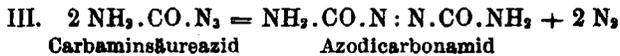


III. Eine dritte Möglichkeit ergibt sich, wenn aus Säureaziden unter Stickstoff-Abspaltung zwei Azidreste, ohne daß der Kohlenwasserstoff bei der Reaktion sich beteiligt, sich zu einem Azokörper vereinigen. Ein solcher wurde bei der Zersetzung der Sulfonazide zwar bisher nicht beobachtet, bei derjenigen des Carbaminsäureazids traten jedoch partiell zwei Reste $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} <$ unter Bildung von Azodicarbonamid zusammen⁵⁾:



Im Verlauf der Arbeiten von Th. Curtius und A. Bertho⁶⁾ über die Einwirkung von Stickstoffkohlenoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter Druck schien es angezeigt, auch das Verhalten des starren Phenylazids ebenso zu untersuchen. Ich habe infolge davon Diazobenzolimid auf Benzol und *p*-Xylol einwirken lassen.

A. Benzol und Diazobenzolimid.

a) Diazobenzolimid in benzolischer Lösung gibt nach 12-stdg. Kochen unter gewöhnlichem Druck keinen Stickstoff ab, doch verfärbt sich die Lösung sehr allmählich.

b) Erhitzt man dagegen Diazobenzolimid mit Benzol auf 150—160° unter Druck 7—8 Stdn., so erscheint die Flüssigkeit tiefbraun, und beim Öffnen der Bombe entweicht mit Gewalt Stickstoff. Nach dem Abdestillieren des Benzols geht hierauf unter vermindertem Druck ein braunrotes Öl über, das durch Wasserdampf zuerst nach Zusatz von Säure, dann von Alkali in Azobenzol und wenig Anilin zerlegt wurde. Ein Antikörper, in diesem Falle Diphenyl, wurde nicht gefunden. Die Bildung von etwas Anilin muß, da kein Antikörper nachweisbar war, auf das Vorhandensein geringer Mengen Wasserdampf zurückzuführen sein, die sich, wie die Erfahrung bei vielen analogen früheren Untersuchungen oft lehrte, nie vollkommen ausschließen lassen. Der unter den beschriebenen Bedingungen entstehende Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} <$ ist aber nicht imstande, aus dem Benzol-Molekül Wasserstoffatome an sich zu reißen. Demgemäß erfolgt die Zusammenlagerung zweier Reste $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} <$ zum beständigen Azobenzol (III):



Die Ausbeute an Azobenzol nebst Anilin entspricht 30% des angewandten Diazobenzolimids. Das Übrige bleibt unentwirrbar zurück.

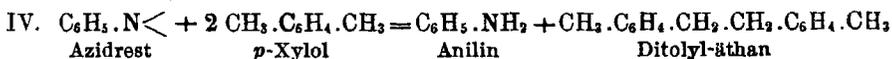
B. *p*-Xylol und Diazobenzolimid.

a) Ohne Druck: Die Temperatur des siedenden *p*-Xylols (138°) genügt, um Diazobenzolimid bei gewöhnlichem Druck langsam unter Stickstoff-Entwicklung zu zersetzen. Man erhält in der Verdrängungsapparatur die berechnete Menge des Gases. Die Flüssigkeit erscheint tiefbraun und ergibt durch Fraktionieren unter vermindertem Druck nach dem Abdestillieren des Xylols ein rotgelbes Öl, das zuerst wieder sauer, dann alkalisch gemacht, mit Wasserdampf behandelt wurde. Nach dem Ansäuern erhält man hierbei einen in Blättchen vom Schmp. 82° krystallisierenden Körper, der als *symm. p, p'*-Ditolyl-äthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, erkannt wurde

5) Th. Curtius und F. Schmidt, J. pr. [2] 105, 181 [1922].

6) Th. Curtius und A. Bertho, Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Abteilung A, Jhrg. 1924, 1. Abhandlung.

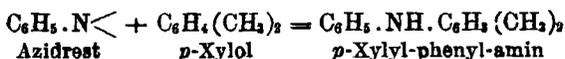
und Azobenzol in geringer Menge, ferner aber aus der nunmehr alkalisch gemachten Flüssigkeit beträchtliche Mengen Anilin. Der Azidrest $C_6H_5.N<$ holt sich also aus zwei Methylgruppen zweier *p*-Xylol-Moleküle je ein Atom Wasserstoff unter Verknüpfung derselben zu dem Antikörper, dem *symm. p, p'*-Ditolyl-äthan (IV):



Die gefundene Menge Antikörper ist allerdings nur ein Bruchteil der auf Grund der Anilinbildung zu erwartenden. Die Bildung des Azobenzols erfolgt wie bei Ab).

Die Entstehung einer wesentlich größeren Menge Anilin erklärt sich daraus, daß der verharzte Rückstand etwa um $\frac{1}{5}$ größer ist, als wenn er allein aus Azidresten entstanden wäre. Es müssen also noch mehr Xylol-Moleküle, als zur Bildung des Antikörpers geführt haben, unter Wasserstoffverlust an seiner Bildung beteiligt sein. Die gefundene Menge Anilin beträgt 25% der aus dem Azid berechneten.

Da nach (I) die Verknüpfung des Restes $C_6H_5.N<$ mit dem *p*-Xylol-Molekül unter Bildung von *p*-Xylyl-phenyl-amin, $C_6H_5.NH.C_6H_4(CH_3)_2$, zu erwarten war, wurde in den erhaltenen basischen Anteilen



der Wasserdampfdestillation nach dieser Base gesucht. Sie konnte jedoch bisher nicht aufgefunden werden. Der starre Rest $C_6H_5.N<$ ist also wohl zu träge, um sich an den Benzolkern des *p*-Xylols anzulagern. So entsteht auch aus dem Rest $C_6H_5.N<$ und Benzol selbst kein Diphenylamin, da, wie ich fand, siedendes Benzol Diazobenzolimid ohne Druck nicht angreift.

b) Unter Druck: Erhitzt man Diazobenzolimid mit *p*-Xylol 7—8 Stdn. auf 150—160°, so zeigen sich dieselben Erscheinungen wie unter a), jedoch unter bedeutender Vermehrung der zu erhaltenden Produkte *p, p'*-Ditolyl-äthan und Anilin. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben angegeben verarbeitet und ergab eine Ausbeute an Anilin, die 43% des angewandten Azids entsprach. Die gefundene Menge Ditolyl-äthan war ebenfalls größer wie oben, entsprechend einem Anteil von 10% an dem gefundenen Anilin. Auch Azobenzol war, aber nur in sehr geringer Menge, vorhanden.

Aus diesem Versuche b) ergibt sich, daß, wenn die Einwirkung von *p*-Xylol auf Diazobenzolimid unter Druck erfolgt, die Reaktion bedeutend intensiver verläuft, wesentlich größere Ausbeuten an Anilin und Antikörper ergibt, der Azidrest überhaupt sich gegenüber dem Kohlenwasserstoff viel aggressiver erweist.

Beschreibung der Versuche.

A. Diazobenzolimid und Benzol.

a) Ohne Druck: 13 g (1 Mol.) Diazobenzolimid und 17 g reinstes Benzol (2 Mol.) wurden 12 Stdn. unter Rückflußkühlung und aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr an der Verdrängungsapparatur gekocht. Keine Stickstoff-Entwicklung; doch begann sich das Gemisch zu verfärben.

b) Unter Druck: 4 g (1 Mol.) Phenylazid wurden mit 15 g ($5\frac{1}{2}$ Mol.) reinstem Benzol in der Volhard-Bombe 7—8 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Der Gasinhalt der Bombe wurde abgelassen, und die tiefbraune Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Fraktion 1, bis 30° (40 mm), besteht aus Benzol, das nicht nennenswerte Mengen Anilin enthält. Fraktion 2, von 30° aufwärts, wird als braunrotes Öl erhalten. Bei weiterem Destillieren treten Zersetzungerscheinungen unter Bildung von Dämpfen ein.

Das Destillat 2 wurde mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Durch Wasserdampf gehen mit den ersten 400 ccm rote Tropfen über, die bereits im Kühlrohr teilweise zu Krystallen erstarren. Das ausgeätherte Destillat ergab nach dem Verdampfen des Äthers 0,35 g Azobenzol mit allen bekannten Eigenschaften. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 68°.

3,614 mg Sbst.: 0,485 ccm N (18°, 750 mm). — $C_{12}H_{10}N_2$. Ber. N 15,38. Gef. N 15,50.

Ein Antikörper, hier Diphenyl, ging mit dem Azobenzol niemals über. Aus der alkalisch gemachten Kolbenflüssigkeit ging mit Wasserdampf mit den ersten 400 ccm das Anilin über. Dasselbe wurde ausgesalzen, ausgeäthert und nach dem Trocknen über Kali als Chlorhydrat mit Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung gefällt. Schmp. 192°. Ausbeute 0,8 g. Im Kondenswasser hinterblieb nur eine minimale Menge brauner Schmiere. Das so gewonnene Azobenzol und Anilin-Chlorhydrat waren bereits als Rohprodukt nahezu rein. Aus dem bei der Vakuum-Destillation erhaltenen Rückstand konnte nichts isoliert werden.

B. Diazobenzolimid und *p*-Xylol.

a) Ohne Druck: 18 g Diazobenzolimid und 33 g reines, über Natrium getrocknetes *p*-Xylol (2 Mol.) ergaben nach $22\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen im Schwefelsäurebad die berechnete Menge Stickstoff (3,61). Die Versuche wurden mit vorgelegtem Chlorcalcium-Rohr unter peinlichstem Ausschluß von Wasser durchgeführt. Das tiefbraune flüssige Produkt wurde bei 16 mm Druck fraktioniert. Fraktion 1, bis 60°, besteht aus Xylol mit wenig Anilin. Fraktion 2 von orangegelber Farbe wird bis zum Auftreten von Zersetzungsdämpfen aufgefangen. Fraktion 1 wird 3-mal mit konz. Salzsäure durchgeschüttelt und dieser Salzsäureextrakt zusammen mit Fraktion 2 aus stark verdünnter Lösung mit Wasserdämpfen destilliert. Mit den ersten Anteilen geht ein roter öliges Körper über, der aus wenig *p, p'*-Ditolyl-äthan und sehr wenig Azobenzol besteht. Das Öl wurde ausgeäthert und hinterließ 0,2 g halb feste Substanz. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man daraus 0,18 g Ditolyl-äthan in weißen Blättchen vom Schmp. 82°. Das Azobenzol blieb in der Mutterlauge; es wurde mit Zinkstaub und Alkali auf Hydrazobenzol verarbeitet und als reines Benzidin über das Sulfat isoliert. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 122°. Erhalten ca. 20 mg. Das alkalisch gemachte Kondenswasser gab mit Wasserdampf 2 l Destillat. Daraus wurde das übergegangene Anilin ausgesalzen, 3-mal ausgeäthert, als Chlorhydrat gefällt und mit wenig starker Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt. Durch Destillation aus einem kleinen Kölbchen erhielt ich bei konstantem Siedepunkt von 184° 3,5 g reines Anilin. Es hinterblieb nur eine geringe Menge Schmiere.

0,1794 g Sbst.: 24,45 ccm N (23,5°, 758 mm). — C_6H_7N . Ber. N 15,05. Gef. N 15,19.

Aus dem verharzten Rückstand der Vakuum-Destillation (12 g) konnten auch hier keine definierbaren Körper gewonnen werden.

b) Unter Druck: 2 Volhard-Bomben wurden, mit je 20 g *p*-Xylol ($5\frac{1}{2}$ Mol.) und je 4 g Phenylazid beschickt, 7—8 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Nach dem Ablassen des Gasdruckes wurden die beiden dunkelbraunen Bombeninhalte vereinigt und bei 16 mm fraktioniert. 1. Bis 45° erhält man Xylol mit wenig Anilin; 2. von 45° aufwärts ging ein tief rotgelbes Öl über, von dem die letzten Anteile im Kühlrohr erstarren. Bei weiterem Destillieren treten Zersetzungerscheinungen ein.

Fraktion 1 wurde 3-mal mit konz. Salzsäure durchgeschüttelt und ergab 1,05 g reines salzsaures Anilin. Fraktion 2 wurde nach Zusatz von verd. Salzsäure mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Mit dem ersten 250 ccm gingen zähe, gelbrote Tropfen von *p, p'*-Ditolyl-äthan über, die mit sehr wenig Azobenzol durch-

setzt sind. Durch Ausäthern wurden 0.6 g rohes *p,p'*-Ditolyl-äthan erhalten, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol von sehr geringen Mengen Azobenzol getrennt wurde. Glänzende weiße Blättchen. Schmp. 82° Misch-Schmelzpunkt mit *p,p'*-Ditolyl-äthan aus *p*-Xylol und Kaliumpersulfat⁷⁾ zeigte keine Depression.

0.0952 g Sbst.: 0.3188 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₁₆H₁₈. Ber. C 91.37, H 8.63. Gef. C 91.36, H 8.62.

Das alkalisch gemachte Kondenswasser ergab beim Destillieren 1.5 l Flüssigkeit, aus der das Anilin durch Aussalzen, Ausäthern (2.65 g) als Chlorhydrat gewonnen wurde. Gesamtausbeute an Anilinchlorhydrat aus 1 und 2 3.7 g. Der Rückstand der Vakuum-Destillation verhält sich wie oben angegeben.

227. Hans Schmidt: Über aromatische Arsen-Antimon-Verbindungen, I.: Phenylen-arsinsäure-stibinsäuren.

[Aus d. Wissensch. Laborat. d. Chem. Fabrik v. Heyden A.-G.]

(Eingegangen am 13. Mai 1924.)

Mit der Diazo-Synthese kann man sowohl den Arsinsäure-Rest, wie Bart¹⁾ und ich²⁾ gefunden haben, als auch den Antimonsäure-Rest, wie ich gefunden habe³⁾, in aromatische Verbindungen einführen. Indem ich nun Antimonoxyd auf diazotierte Amino-phenylarsinsäuren einwirken ließ — (oder auch umgekehrt: Arsenit auf diazotierte Amino-phenylstibinsäure) — konnte ich Phenylen-arsinsäure-stibinsäuren (C₆H₄.AsO₂.SbO₂.nH₂O)_x herstellen. Die Umsetzung der Diazo-phenylarsinsäure mit Antimonoxyd, die auch in neutraler und schwach saurer Lösung erfolgt, gibt die beste Ausbeute, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist⁴⁾.

Im Folgenden beschreibe ich zwei der neuen Arsinsäure-stibinsäuren: I. Phenylen-1-arsinsäure-4-stibinsäure, [(C₆H₄(1).AsO₂(4).SbO₂, H₂O) + 4H₂O]_x, gewonnen aus diazotierter *p*-Amino-phenylarsinsäure und Antimonoxyd; II. 4-Oxy-phenylen-1-arsinsäure-3-stibinsäure, [(4).OH.C₆H₃(1).AsO₂(3).SbO₂, H₂O) + 3H₂O]_x, gewonnen aus diazotierter *m*-Amino-*p*-oxyphenylarsinsäure und Antimonoxyd.

Von besonderem Interesse ist bei diesen Verbindungen ihr Verhalten gegen Alkalien. Als auffällige Erscheinung machte sich sogleich bemerkbar, daß sie sich in Alkalien nicht wie die Arsinsäuren und Stibinsäuren sofort auflösen, sondern daß dieser Vorgang bei ihnen eine gewisse Zeit braucht. Die Versuche ergaben als Grund dieser verzögerten Löslichkeit, daß in den festen Substanzen offenbar hochmolekulare, kolloide

¹⁾ C. Moritz und R. Wolfenstein, B. 32, 2531 [1899].

²⁾ A. 429 55 [1922], siehe dort auch die Patentliteratur.

³⁾ A. 421, 159 [1920], siehe dort auch die Patentliteratur. ⁴⁾ A. 421, 174 [1920].

⁴⁾ Das gilt zunächst für die *p*-Diazo-phenylarsinsäure, aber nicht durchweg für substituierte Diazo-arylarsinsäuren. Diazotierte *p*-Amino-*m*-nitro-phenylarsinsäure bildet auch in schwach saurer Lösung mit Antimonoxyd gut die 3-Nitro-phenylen-1-arsinsäure-4-stibinsäure, die ich hier nicht näher beschreibe; vergl. das D.R.P. 296 940 der Chem. Fabrik v. Heyden. Auf das Theoretische beabsichtige ich in anderem Zusammenhang einzugehen. Auch mit arseniger Säure reagieren Diazo-arylarsinsäuren nach inzwischen erschienener Literatur am besten in alkalischer Lösung unter Bildung der entsprechenden Diarsinsäuren; vergl. H. Lieb, B. 54, 1511 [1921], besonders die Beobachtungen bei der Darstellung der *m*-Phenylendiarsinsäure; ferner H. Bart, A. 429, 65 und 89 [1922].