

Bei einem anderen Versuch hielt man 0.5 g Acetat mit 7.5 ccm Methanol 2 Stdn. bei 100°: klare Krystalle, woraus Perchlorsäure reichlich rechtwinklige Blättchen und Prismen abschied.

Verlust bei 100°, 15 mm: 4.6%.

$C_{20}H_{20}O_6N_2$ ,  $HClO_4$  (490.5). Ber.  $OCH_3$  6.32. Gef.  $OCH_3$  6.28.

Eine Lösung von 0.5 g Acetat in 7.5 ccm Methanol-Ammoniak gab nach 24 Stdn. Stehen bei 20° 0.35 g verwachsene Nadeln. Aus wenig Wasser wurden sie durch viel Methylalkohol als rauten-förmige Blättchen gefällt: 0.3 g.

Verlust bei 100°, 15 mm: 12—16.5%.

$C_{19}H_{25}O_6N_3$  (375). Ber. C 60.80, H 6.66, N 11.20.  
Gef. „ 60.22, 60.63, „ 7.02, 6.88, „ 11.22, 11.28.

Das Perchlorat bildet 4—8-seitige Blättchen.

Dimethylester der Säure  $C_{19}H_{24}O_6N_2$  und Essigsäure-anhydrid.

Kochen von 0.6 g Ester mit 6 ccm Anhydrid und Eindunsten im Exsiccator gaben rechtwinklige Tafeln, die durch Umfällen aus 3 ccm Eisessig mit 10 ccm Äther 0.55 g Blättchen bildeten.

Verlust 100°, 15 mm: 20.25—20.75%. Ber. für  $2C_2H_4O_2$  20.55%.

$C_{21}H_{28}O_6N_2$ ,  $C_2H_4O_2$  (464). Ber. C 59.48, H 6.89, N 6.03,  $(OCH_3)_2$  13.36.  
Gef. „ 59.42, „ 6.97, „ 6.27, 6.22, „ 13.07.

Das Salz schmilzt bei 184—186° gelb unter Aufschäumen.

### 155. Erich Rosenhauer: Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol (Bemerkungen zu den Arbeiten von Naomichi Yokojima<sup>1</sup>).

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. März 1930.)

N. Yokojima stellt in seinen Arbeiten: „Über den Mechanismus der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol“ fest, daß es sich bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in die Amino-azoverbindung (in Anilin-Lösung bei Gegenwart von Anilin-Chlorhydrat) tatsächlich um eine Umlagerung handelt: die Reaktion vollzieht sich nach seinen Beobachtungen bei höherer Temperatur (90°) mit Anilin allein in Abwesenheit von Salzsäure (Anilin-Hydrochlorid); die wesentliche Rolle soll bei der Umlagerung das Anilin spielen.

In einer eigenen<sup>2</sup>), mit H. Unger veröffentlichten Untersuchung wurde in direktem Gegensatz dazu auf Grund neuen experimentellen Beweismaterials die Schlußfolgerung gezogen, daß die bisher herrschende, in neuerer Zeit auch schon von K. H. Meyer<sup>3</sup>) angegriffene Umlagerungs-Hypothese nicht mehr zu halten sei; die Umwandlung besteht vielmehr in einer durch den Chlorwasserstoff des Anilin-Salzes bewirkten Spaltung des Diazoaminokörpers in Diazoniumchlorid und Anilin mit nachfolgender Kernkupplung der beiden Spaltstücke zu Amino-azobenzol. Die An-

<sup>1</sup>) Journ. Soc. chem. Ind. [Suppl.] 31—34 [1927]; C. 1928, I 2248.

<sup>2</sup>) B. 61, 392 [1928].

<sup>3</sup>) B. 54, 2267 [1921].

wesenheit von Anilin ist bei der Umwandlung unwesentlich; es dient lediglich zur Erzielung einer guten Ausbeute; die Hauptrolle spielt die Säure.

Die Behauptung von Yokojima, daß Anilin für die „Umlagerung“ unerlässlich sei, ist unhaltbar; schon Green und Friswell<sup>4)</sup> haben aus Diazoaminobenzol bei der Einwirkung von Salzsäure Amino-azobenzol in 50% Ausbeute gewonnen. Von den eigenen<sup>6)</sup> Arbeiten in dieser Richtung sei lediglich auf die Umsetzung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol mittels Chinolin-Chinolin-Chlorhydrat verwiesen.

Nachzuprüfen war ferner der für die Entscheidung zwischen Umlagerung oder Spaltung wesentliche Versuch des japanischen Autors der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol mit Anilin allein. Der Diazoaminokörper wurde 4 Stdn. in Anilin-Lösung auf 90° erwärmt. Man verwendet zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse 2-mal frisch aus Benzol umkrystallisiertes, also sehr reines Diazoaminobenzol und ein ca. 7 Tage über festem Kaliumhydroxyd getrocknetes Anilin, das sicher frei von Säure ist. Bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure bilden sich nur Spuren von Amino-azobenzol-Chlorhydrat, die von der im Ausgangs-Diazoaminobenzol vorhandenen geringfügigen Menge Amino-azobenzol herrühren. Die Versuchsergebnisse von N. Yokojima lassen sich nur so deuten, daß das verwendete Anilin geringe Mengen von Anilin-Salzen enthielt, in Wirklichkeit also doch Säure anwesend war.

Yokojima hat ferner noch *p*-Nitro-diazoaminobenzol mit Anilin bei 90° behandelt; hier berichtet er von der Bildung von Amino-azobenzol, Diazoaminobenzol und *p*-Nitranilin. Es wurde zur Nachprüfung reines, wiederholt aus Benzol unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiertes *p*-Nitro-diazoaminobenzol vom Schmp. 148° mit Anilin, das längere Zeit über Ätzkali getrocknet war, 4 Stdn. auf 90° erhitzt. Bei der Verarbeitung wurde weder Amino-azobenzol noch Diazoaminobenzol gefunden; das *p*-Nitro-diazoaminobenzol war unverändert geblieben.

Zusammenfassend kann man sagen: Die von N. Yokojima beschriebene Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol mit Anilin allein konnte nicht bestätigt werden; damit entfallen die Schlußfolgerungen zugunsten der Umlagerungs-Hypothese. Ebenso negativ verlief die Einwirkung von Anilin auf *p*-Nitro-diazoaminobenzol; weder Amino-azobenzol noch Diazoaminobenzol wurden gefunden. Er ist also auch keine Kondensation zwischen Diazoaminokörper und Anilin anzunehmen. Daß der Umwandlung eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Iminogruppe des Diazoaminobenzols vorhergeht, ist dagegen ohne weiteres verständlich; nur ist diese Anlagerung eben als Vorstufe der Spaltung in Diazoniumchlorid und Anilin aufzufassen, nicht als Vorstufe einer Umlagerung.

### Beschreibung der Versuche.

#### Diazoaminobenzol und Anilin.

2 g 2-mal aus Benzol umkrystallisiertes Diazoaminobenzol werden mit 5 g sorgfältig über Ätzkali getrocknetem Anilin 4 Stdn. auf 90° erhitzt. Die Reaktionsmasse gießt man nach dem Erkalten in überschüssige, mit Eisstückchen versetzte konz. Salzsäure. Es tritt vollständige Lösung ein, aus

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 57, 917 [1885].

<sup>5)</sup> B. 61, 392 [1928].

der roten Flüssigkeit scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser nach längerer Zeit Spuren eines stahlblauen Körpers ab, wahrscheinlich Amino-azobenzol-Chlorhydrat. Zum Vergleich wurden 2 g des gleichen Diazoaminobenzols mit Salzsäure zersetzt; auch hier bilden sich Spuren des stahlblauen Salzes.

#### *p*-Nitro-diazoaminobenzol und Anilin.

1 g sorgfältig gereinigtes, aus Benzol 2-mal unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiertes *p*-Nitro-diazoaminobenzol wird 4 Stdn. mit 5 g über festem Ätzkali längere Zeit (8 Tage) getrocknetem Anilin auf 90° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung gießt man in überschüssige, mit Eis versetzte konz. Salzsäure. Es tritt Lösung ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein brauner Körper ab, der wegen der äußerst geringen Menge nicht identifiziert wurde. Das gleiche Verhalten zeigt 1 g des verwendeten *p*-Nitro-diazoaminobenzols selbst, das mit konz. Salzsäure versetzt wurde. Amino-azobenzol-Chlorhydrat wurde nicht beobachtet.

Zum Nachweis von etwa entstandenem Diazoaminobenzol wurde ein weiteres Gramm *p*-Nitro-diazoamino-Körper mit Anilin 4 Stdn. auf 90° erhitzt und dann mit Wasserdampf destilliert<sup>6)</sup>. Dabei hätte vorhandenes Diazoaminobenzol übergehen müssen; im Destillat war jedoch nichts von dieser Verbindung zu finden. Der Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin als unverändertes *p*-Nitro-diazoaminobenzol vom Schmp. 148°.

### 156. Willy Lange und Emil Müller: Über die Salze der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, HPF<sub>6</sub>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1930.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde gefunden, daß sich bei der Einwirkung von wäßriger Flußsäure auf Phosphor-pentoxyd nebeneinander drei Fluorsäuren des 5-wertigen Phosphors bilden: die dem Schwefelsäure-Typus angehörende Monofluor-phosphorsäure, H<sub>2</sub>[PO<sub>3</sub>F], die der Perchlorsäure-Gruppe zuzuordnende Difluor-phosphorsäure, H[PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>], und in sehr geringer Menge die Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure, H[PF<sub>6</sub>]. Zwar geben die Di- und die Hexafluorsäure mit Nitron einen schwer löslichen Niederschlag, der nur schwierig zu fraktionieren ist, doch erleidet die Difluor-phosphorsäure, wenn die Auflösung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Flußsäure über Nacht aufbewahrt wird, vollkommene Hydrolyse, während die Säure HPF<sub>6</sub> in der vorhandenen geringen Konzentration nicht zersetzt wird, so daß mit Nitron ein reines Phosphorhexafluorid, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, ausgefällt werden kann.

Unter Benutzung dieses Nitron-Salzes wurde jetzt das Ammonium-phosphorhexafluorid dargestellt, welches als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der anderen Salze benötigt wurde. Das Nitron-Salz wurde dazu

<sup>6)</sup> vergl. B. 61, 395 [1928].

<sup>1)</sup> W. Lange, B. 61, 799 [1928].