

Die Aussagen der Figur 2 zusammenfassend, kommen wir somit zu dem Schluß: Nach dem Raman-Befund ist kein Grund vorhanden für die Annahme, daß sich die C:C-Doppelbindung in konjugierten Systemen, seien sie offen oder geschlossen, in einem gegenüber der gewöhnlichen Doppelbindung (etwa im Allyl-Typus) ausgezeichneten Zustand befände.

#### 248. John Campbell Earl: Über die Umlagerung von Diazoamino- in Amino-azoverbindungen.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Sydney, Australien.]

(Eingegangen am 24. Mai 1930.)

Im Mai-Heft der diesjährigen „Berichte“<sup>1)</sup> erörtert E. Rosenhauer den Mechanismus der Umlagerung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol und kritisiert die Arbeit von N. Yokojima über denselben Gegenstand. Einige Tatsachen, die kürzlich anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Säuren auf Diazoaminobenzol beobachtet wurden, stehen in direkter Beziehung zu dem Gegenstand; ich möchte deshalb hier auf sie aufmerksam machen.

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten vorläufigen Mitteilung<sup>2)</sup> erwähnte ich, daß bei der Einwirkung von sehr verd. alkohol. Salzsäure auf Diazoaminobenzol eine Substanz entsteht, die ein Zwischenprodukt der Umwandlung in Amino-azobenzol zu sein scheint. In einer weiteren Arbeit, die bereits zur Veröffentlichung vorgelegt ist, gelang es, diese Verbindung als Benzol-diazoamino-azobenzol (Schmp. 119,5°) zu identifizieren, das schon früher von Nietzki und Diesterweg<sup>3)</sup> beschrieben wurde. Nähere Einzelheiten über die Isolierung und Identifizierung dieser Substanz sind in der demnächst erscheinenden Abhandlung enthalten; hier soll deshalb nur erwähnt werden, daß Diazoaminobenzol unter gewissen Bedingungen, wie z. B. bei Behandlung mit kaltem Eisessig, sehr beträchtliche Mengen von Benzol-diazoamino-azobenzol liefert. Da schon Rosenhauer und Unger<sup>4)</sup> zeigten, daß gute Ausbeuten an Amino-azobenzol durch längere Einwirkung desselben Reagens erhalten werden können, so ist kaum mehr daran zu zweifeln, daß Benzol-diazoamino-azobenzol ein Zwischenprodukt bei der Umwandlung darstellt, die wahrscheinlich nach dem Schema:  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  verläuft. Einen Beweis für diese Annahme liefert die von Rosenhauer und Unger angeführte Tatsache, daß ein Zusatz von Anilin zum Reaktionsgemisch die Ausbeute an Amino-azobenzol verbessert, d. h. die zweite Phase der Reaktion in günstigem Sinne beeinflusst.

<sup>1)</sup> B. 68, 1056 [1930].

<sup>2)</sup> Journ. Proceed. Roy. Soc. New South Wales 63, 89 [1929].

<sup>3)</sup> B. 21, 2143 [1888].

<sup>4)</sup> B. 61, 396 [1928].