Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Bonn.

(Eingelaufen den 28. Juli 1886.)

Ueber das Verhalten einiger Diazo- und Diazo-
amidoverbindungen;

von O. Wallach.

Die nachfolgenden Versuche wurden veranlaßt durch Beobachtungen, welche von mir gelegentlich der früher mitgetheilten Arbeiten über Azoderivate der Diamine gemacht worden sind. Es fand sich nämlich, daß einige der von den monoacetylrten Diaminen abgeleiteten Diazoverbindungen eine verhältnißmäßig große Beständigkeit in trockenem Zustand besitzen und daß speciell die bromwasserstoffsäuren Salze dieser Diazoverbindungen in Wasser und in Alkohol schwerer löslich sind, als man es bei entsprechenden Salzen zu sehen gewohnt ist. So erhält man z. B. die Verbindung :

fast quantitativ in Form gelber Blättchen abgeschieden, wenn man Acetotoluyldiamin (Schmelzpunkt 159°) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure übergießt und die mit Eis gut abgekühlte Mischung diazotirt.

Die große Handlichkeit dieser Diazoverbindung gab zunächst Veranlassung einige Umsetzungen zu studiren, welche mit trockenen Diazoverbindungen bisher noch nicht ausgeführt worden sind. So wurde z. B. das Verhalten der Verbindung gegen Essigsäureanhydrid untersucht.

Man konnte sich vorstellen, daß das Säureanhydrid dabei gar nicht in Reaction treten, sondern die Zersetzung der

Diazoverbindung, wie in einem indifferenten Lösungsmittel, etwa im Sinn der Gleichung :

verlaufen würde. Es konnte aber auch eine Beteiligung des Anhydrids bei der Umsetzung stattfinden und dann war eine Einwirkung gemäß folgender Gleichung wahrscheinlich :

Der Versuch hat letztere Voraussetzung als richtig erwiesen und damit gelehrt, *dass man mit Hilfe von Essigsäureanhydrid trockene Diazoverbindungen direct in acetylrte Phenole umwandeln kann.*

Die obige Diazoverbindung wurde ferner benutzt, um zu einer Substanz zu gelangen, welche von Diaminen noch nicht abgeleitet worden ist und die dem interessanten Verbindungstypus angehört, dessen Repräsentanten in ausführlicher Weise zuerst von V. Meyer *) vor einigen Jahren unter dem Namen der „gemischten Azoverbindungen“ beschrieben worden sind. Es wurde nämlich das Diazobromid mit Nitroäthan gepaart und auf diese Weise die Verbindung :

gewonnen, welche ganz ebenso wie die von V. Meyer studierten analogen Körper den Charakter einer *Säure* besitzt.

Gemischten Azoverbindungen dieser Art kann man an die Seite eine Verbindungsgruppe stellen, der bisher noch sehr geringe Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, nämlich

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 751, 1073; 9, 384 u. s. f.

die durch Combination von *Aminen der Fettreihe mit Diazoverbindungen darstellbaren Diazoamidverbindungen*.

Nur einige wenige Repräsentanten dieser theoretisch wichtigen Körperklasse sind vor einiger Zeit von Baeyer und Jäger*) beschrieben worden. Durch Paarung von Diazobenzol mit secundären Aminen (Diäthylamin und Piperidin) erhielten sie die Verbindungen :

aus deren Existenz sie, gegenüber den von P. Griefs u. A. ausgesprochenen Ansichten, die Richtigkeit der Kekulé'schen Hypothese über die Constitution der Diazoamidverbindungen folgerten.

Durch Zusammenbringen von diazotirtem Acetotoluylendi-amin mit Diäthylamin, beziehungsweise Piperidin, wurden nun zunächst entsprechende Verbindungen der Formel :

bereitet; dann aber, nachdem die Brauchbarkeit dieser Substanzen zur Verwirklichung interessanter Umsetzungen sich herausgestellt hatte, wurde eine große Reihe derartiger Diazoamidverbindungen, wie z. B. :

dargestellt und dabei beobachtet, daß namentlich *secundäre* Amine der Fettreihe durch Schwerlöslichkeit in Wasser und vielfach auch durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Diazoamidverbindungen liefern, so daß man die Bildung dieser Producte nicht nur zur Befreiung tertiärer Amine von primären und secundären Basen wird benutzen, sondern auch

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 148, 893.

letztere durch Ueberführung in solche Combinationen und Untersuchungen wird charakterisiren können. So wurde z. B. die Fähigkeit des *Contins* und des *Glyoxalins*, sich mit Diazoverbindungen leicht zu vereinigen, nachgewiesen.

Das Verhalten der auf die angegebene Weise gewonnenen Verbindungen wurde vorzugsweise an den am leichtesten und billigsten zu beschaffenden Piperidinderivaten studirt.

Man schreibt gewöhnlich den Diazoamidoverbindungen einen schwach basischen Charakter zu. Um nun womöglich ein Salz der Verbindung :

zu erhalten, wurde dieselbe in absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung trockenes Salzsäuregas in die Lösung eingeleitet. Schon nach wenigen Augenblicken entstand ein krystallinischer Niederschlag, der sich aber bei näherer Untersuchung nicht als das gesuchte salzsaure Salz, sondern als das Diazochlorid :

erwies, während sich salzsaures Piperidin in der alkoholischen Lösung vorfand. Die Umsetzung war quantitativ nach der Gleichung verlaufen :

Die Beobachtung dieser Thatsache legte natürlich die Frage nah, ob ein so glatter Reactionsverlauf sich nicht bei *allen* ähnlichen Diazoamidoverbindungen würde erzielen lassen.

Baeyer und Jäger, denen es bei ihrer eben erwähnten Untersuchung wesentlich darauf angekommen war, die Exi-

stanzmöglichkeit der von ihnen dargestellten Verbindungen : $C_6H_5-N=N-N(CH_3)_3$, $C_6H_5N=N-N(C_2H_5)_2$ und $C_6H_5N=N-NC_5H_{10}$ zu erweisen, haben die Eigenschaften dieser Körper nicht eingehender studirt; sie geben aber an, daß die erstere Verbindung beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung „ein zersetzliches Salz“ liefere und heben als bemerkenswerth hervor, daß das Dimethylamid und das Diäthylamid mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung zusammengebracht eine pikrinsaure Doppelverbindung gebe, während man aus dem Piperidid unter denselben Bedingungen pikrinsaures Diazobenzol erhalte.

Um das Verhalten einfacher Diazoamidverbindungen gegen Säuren näher zu studiren, wurde zunächst von mir das Benzoldiazopiperidid und das Toluol-p-diazopiperidid benutzt, Bei letzterer Verbindung liefs sich der Reactionsverlauf besonders bequem verfolgen.

Löst man Toluol-p-diazopiperidid in trockenem Petroläther auf und leitet trockene Salzsäure in oder auch nur über die Lösung, so scheidet sich momentan ein weißes Salz aus, dem den Analysen nach scheinbar die Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)N_3C_5H_{10} \cdot 2HCl$ zukommt, das sich aber thatsächlich wie ein *Gemenge* einer *sehr losen Salzsäureverbindung* des Piperidids mit salzsaurem Piperidin und *Diazotoluolchlorid* verhält.

Es läfst sich ferner nachweisen, daß bereits beim Auflösen der Diazoamidverbindungen in *kalten wässerigen Säuren* meist ein Zerfallen derselben in ihre Componenten, d. h. in Base und Diazosalz stattfindet.

Eine Auflösung z. B. von Benzoldiazopiperidid in kalter Salzsäure verhält sich genau wie eine Diazobenzolchloridlösung. Fügt man zu dieser Lösung Platinchlorid, so fällt sofort das Platinsalz des Diazobenzols aus.

Diese Beobachtungen stehen in vollkommener Harmonie mit denjenigen, welche über das Verhalten der gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen mit aromatischen Basenresten, z. B. bei Diazoamidobenzol, gemacht worden sind *). Bei letzterem ist der Reactionsverlauf aber bei weitem nicht so klar und durchsichtig zu verfolgen, wie bei den Diazoamidoverbindungen, welche Fettreste enthalten, weil die Umsetzung der Diazoverbindungen mit den rückgebildeten aromatischen Basen in jenen Fällen die Reactionen immer complicirter erscheinen läßt als sie sind.

Die oft discutirte Frage, weshalb beim Zusammenbringen von Diazobenzolchlorid mit Anilin zunächst immer *Diazoamidobenzol* entsteht, das sich bei Gegenwart von Säuren (oder Salzen, welche sich wie Säuren verhalten) in *Amidoazobenzol* „umlagert“ und weshalb nie *direct* beim Zusammenbringen jener Substanzen die Bildung von Amidoazobenzol erfolgt, scheint mir durch alle nunmehr vorliegenden Beobachtungen ihre endgültige Erledigung gefunden zu haben. Der Vorgang ist nicht „völlig unerklärlich“, wie Friswell und Green neuerlich noch meinten (a. a. O.), sondern spielt sich augenscheinlich in folgender Weise ab : Diazobenzolsalze geben mit Basen in alkalischer Flüssigkeit (beziehungsweise in Lösungen, welche keine freien *Mineralsäuren*, sondern höchstens schwache organische Säuren, wie Essigsäure enthalten) immer *Diazoamidoverbindungen*. Bei Gegenwart *überschüssiger Mineralsäuren* findet eine Umsetzung der Diazoverbindungen mit den Salzen der Fettbasen gar nicht statt, mit den Salzen aromatischer Basen sehr langsam; das Product der Umsetzung ist in diesem Fall aber immer eine *Amidoazoverbindung*. Das am Stickstoff stehende Wasser-

*) Vergl. u. a. die Versuche von R. J. Friswell und A. G. Green, Journ. chem. Soc. 1885, 917.

stoffatom der Base ist in Folge der Anwesenheit einer starken Säure dem Austausch gegen den Säurerest der Diazoverbindung augenscheinlich unzugänglicher geworden, als namentlich das in der Parastellung im *Kohlenwasserstoffrest* stehende H-Atom, das, wie wir am Beispiel der *tertiären* aromatischen Basen und der Phenole sehen, von den Säureresten der Diazoverbindungen auch sonst gern herausgenommen wird.

Läßt man nun eine fertig gebildete Diazoamidverbindung mit einer Säure (oder einem Salz, das seine Säure gern hergibt) stehen, so tritt ein Zerfallen in Diazosalz und Salz der Base ein; unter den nun veränderten Bedingungen findet aber, falls die Base eine aromatische ist, eine Vereinigung der rückgebildeten Bestandtheile aus den eben angegebenen Gründen zur *Amidoazoverbindung* statt. Diese Reaction verläuft häufig langsam, um so mehr, als die Amidoazoverbindungen, wie schon hervorgehoben, *vorübergehend* unbeständige Salze mit Säuren zu bilden im Stande sind.

Der experimentelle Nachweis der letzteren Thatsache, auf welche ich weiter unten noch zurückkomme, ist eine erwünschte Stütze für die Richtigkeit der von V. Meyer *) gegebenen Erklärung für die Beobachtung, daß man identische und nicht isomere Diazoamidverbindungen enthält, wenn man ein Diazosalz AN_2Cl mit einer Base $B \cdot NH_2$ oder umgekehrt BN_2Cl mit ANH_2 umsetzt.

Besonders hervorgehoben zu werden verdienen dann noch die Spaltungen, welche die gemischten Diazoamidverbindungen beim Kochen mit *concentrirten Halogenwasserstoffsäuren* **) erleiden. Die Reaction verläuft ziemlich glatt nach der Gleichung :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2447.

**) Es wurde in der Regel verwendet Salzsäure von 1,12, Bromwasserstoffsäure von 1,49 und Jodwasserstoffsäure von 1,96 spec. Gewicht.

u. s. f.

und ist es z. B. gelungen, gröfsere Quantitäten Chlor-, Brom- und Jod-Benzol aus dem Benzoldiazopiperidid; Chlor-Brom-Jod-Toluol aus dem Toluoldiazopiperidid; Chlor- und Brom-Toluidin aus dem Acetamidotoluoldiazopiperidid u. s. f. herzustellen und zwar vollzieht sich diese Umsetzung so leicht und bequem, dafs ich kaum daran zweifele, dafs man dieselbe in manchen Fällen als Darstellungsmethode für Halogensubstitutionsproducte künftig benutzen wird. Die Paarungsproducte zwischen Diazosalzen und secundären Aminen (unter welchen sich für den Zweck besonders das zugängliche und verhältnifsmäfsig wohlfeile Piperidin empfiehlt) sind nämlich ausgezeichnet dadurch, dafs man sie leicht und in *quantitativer Ausbeute* darstellen kann, dafs sie *keine freiwillige Zersetzung* erleiden, dafs sie nicht *ganz unlöslich in Wasser* sind und sich vielfach durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit hervorthun. *Alle diese Eigenschaften machen eben jene Substanzen zum Studium und zur Verwirklichung von Umsetzungen vor allen anderen Diazoverbindungen geeignet.*

Durch die Arbeiten, welche wir wesentlich P. Griefs verdanken, sind wir ja lange davon unterrichtet, dafs auch die gewöhnlichen Salze der Diazoverbindungen sich theilweise in dem Sinne spalten lassen, wie ich es für die gemischten Diazoamidoverbindungen eben angegeben habe. Die Zersetzlichkeit und Löslichkeit der meisten Diazosalze hat ihre Verwendung zur Darstellung von Halogensubstitutionsproducten aber doch immer zu einer lästigen Operation gemacht; die Herstellung von *Chlorsubstitutionsproducten* aus Diazosalzen galt bis zum Bekanntwerden der Sandmeyer'schen Me-

thode *) sogar für besonders schwierig und umständlich. Das oben mitgetheilte Verfahren gestattet aber leicht und schnell von den primären Aminen aus zu Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducten zu gelangen, das Verfahren ist nicht einmal sehr kostspielig, da man die für die Darstellung der gemischten Diazoamidverbindungen dienende Fettbase bei den Umsetzungen als Salz quantitativ wieder gewinnt; für die Gewinnung der Brom- und Jodsubstitutionsproducte kommt dabei noch der sehr geringe Verbrauch an Halogenwasserstoffsäure in Betracht.

Bei der Zerlegung der gemischten Diazoamidverbindungen mit *verdünnter Schwefelsäure* entstehen wesentlich *Phenole*, welche als Nebenproducte auch bei der Einwirkung der anderen Säuren auftreten.

Die Wirkungsweise wasserfreier *organischer Säuren* ist noch nicht näher studirt worden, doch findet z. B. eine sehr heftige Reaction statt wenn man Benzoldiazopiperidid mit Ameisensäure erwärmt. Ueber den Verlauf dieser Umsetzungen soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Nach diesen Vorbemerkungen, welche über die Veranlassung und die allgemeineren Resultate dieser Arbeiten orientiren sollten, gehe ich zu einer näheren Beschreibung der angestellten Versuche über, deren experimentellen und analytischen Theil Herr Karl Stalars aus Lille unter meiner Leitung ausgeführt hat.

Benzoldiazopiperidid, $C_6H_5N=N-NC_5H_{10}$.

Schon Baeyer und Jäger haben diese Verbindung durch Zusammenbringen von salpetersaurem Diazobenzol mit Piperidin dargestellt; sie erhielten dieselbe als ein Oel, welches nach dem Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf er-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1633, 2650.

starrte. Man kann nun das Product im Zustand grosser Reinheit sofort fest und für die meisten Versuche direct verwendbar erhalten, wenn man eine eiskalte verdünnte mit (1 Mol.) Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirte Auflösung von (1 Mol.) Anilin in (2 Mol.) Salzsäure unter Umrühren in eine verdünnte wässrige Lösung von Piperidin gießt und dafür sorgt, dafs beide Lösungen während des Mischens keine Temperaturerhöhung erleiden, was durch Einlegen gröfserer Eisstücke in die Flüssigkeiten leicht erreicht werden kann. Die ganze Operation vollzieht sich in wenigen Minuten und die Ausbeute ist quantitativ.

Theoretisch gebraucht man zur Umsetzung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid 2 Mol. Piperidin, gemäfs der Gleichung :

Die Neigung des Diazochlorids sich mit dem Piperidin zu verbinden ist aber so grofs, dafs die Vereinigung selbst in sehr verdünnten Lösungen und bei Gegenwart unorganischer Basen erfolgt, ehe die letzteren Zeit finden verändernd auf das Diazosalz einzuwirken.

Man kommt daher bei der Reaction mit 1 Mol. Piperidin aus, wenn man die freie Säure, welche bei derselben entsteht, statt durch Piperidin durch 1 Mol. Kalihydrat fortnimmt. Einen kleinen Ueberschufs an Piperidin anzuwenden ist allerdings zweckmäfsig. Man verwende auf 100 Th. Anilin 100 Th. Piperidin und 60 Th. Kalihydrat und verfahre genau wie oben angegeben wurde, mit dem Unterschied, dafs man die wässrige Piperidinlösung vor dem Zusammenbringen mit der Diazoverbindung mit der angegebenen Menge wässrigen Kalihydrats vermischt.

Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Präparats wurde bei 43° gefunden.

Leitet man in die Auflösung des Benzoldiazopiperidids in Aether oder in Petroleumäther trockenes Salzsäuregas ein,

so fällt sofort eine weiße Verbindung aus, die nach dem Auswaschen und schnellen Abpressen folgenden Chlorgehalt zeigte :

0,8340 g gaben 0,3332 AgCl = 0,0824 Cl = 24,67 pC. Cl

0,4385 " " 0,4403 " = 0,1089 " = 24,83 " "

Die Substanz zersetzt sich beim Liegen an der Luft schnell und verhält sich wie ein *Gemenge* von Diazobenzolchlorid mit salzsaurem Piperidin. Bei Uebergießen mit Alkali bildet sich Benzoldiazopiperidid zurück. Trägt man die frisch bereitete, trockene Masse in eine alkoholische Anilinlösung ein, so entsteht Amidoazobenzol, beim Zusammenbringen mit einer wässerigen oder alkalischen Resorcin- oder β -Naphtholsulfosäurelösung treten sofort die bekannten Farberscheinungen ein, welche diese Verbindungen mit Salzen des Diazobenzol liefern.

Uebergießt man Benzoldiazopiperidid mit *kalter* concentrirter Salzsäure, so erfolgt schnell eine Lösung des Präparats. Fügt man zu dieser Lösung Platinchlorid, so wird sofort ein krystallinisches Platinsalz abgeschieden. Nach dem Trocknen verpufft dies Salz heftig, wenn man es erwärmt und zeigt überhaupt ganz das Verhalten des Diazobenzolchlorid-Platinsalzes.

Erwärmt man die in der Kälte gemachte Salzsäurelösung des Benzoldiazopiperidids, so beginnt sehr schnell eine lebhaft Stickstoffentwicklung und die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung von *Chlorbenzol*, das man in reichlicher Menge rein gewinnen kann, wenn man das Erwärmen an aufsteigendem Kühler vornimmt und das entstandene Chlorid nach Neutralisation der Flüssigkeit mit Wasserdampf übertreibt.

Die Reaction verläuft also in der Hauptsache nach der Gleichung :

Das Piperidinsalz ist in der ursprünglichen salzsauren Flüssigkeit leicht nachweisbar. Als Nebenproduct entsteht bei der Umsetzung aber stets Phenol, weshalb die Ausbeute an Chlorbenzol hinter der theoretischen zurückbleibt.

Kocht man Benzoldiazopiperidin mit *concentrirter Bromwasserstoffsäure*, so entsteht *Brombenzol*, während *Jodwasserstoffsäure* sehr lebhaft unter Abscheidung von *Jodbenzol* die Substanz zersetzt. Die Reindarstellung der Halogensubstitutionsproducte erfolgt am bequemsten in derselben Weise, wie es für das Chlorid angegeben worden ist. Die Ausbeute an Jodid gestaltet sich am günstigsten, die an Chlorid ist am wenigsten reichlich. Die Reinheit der drei Verbindungen C_6H_5Cl , C_6H_5Br und C_6H_5J wurde durch die Siedepunktsbestimmungen controlirt.

Auch beim Zusammenbringen mit *verdünnter Schwefelsäure* wird das Benzoldiazopiperidid völlig zerlegt, wenn man die Reaction durch schwaches Erwärmen eingeleitet hat. In diesem Fall bildet sich neben anderen, in Alkali unlöslichen, öligen Producten, welche noch nicht näher untersucht worden sind, *Phenol*. Wahrscheinlich verläuft die Reaction in den beiden Phasen :

Wasserfreie *organische Säuren* wirken, wie oben schon gesagt wurde, auch energisch beim Erwärmen auf das Piperidid ein, ebenso Säureamide. Die dabei stattfindenden Vorgänge bedürfen aber noch näherer Untersuchung.

Toluol-p-diazopiperidid, $(CH_3)C_6H_4N=N-NC_6H_{10}$.

Diese Verbindung wird unter Anwendung von Paratoluidin in genau entsprechender Weise bereitet, wie es oben für das Anilinderivat angegeben worden ist.

Auch das Toluol-p-diazopiperidid scheidet sich schon bei der Darstellung in festem, krystallinischem Zustand aus und wird aus Alkohol oder Aether sehr leicht in derben, grossen Prismen erhalten, welche bei 41° schmelzen. Die ganz reine Verbindung ist farblos, doch haftet ihr häufig eine röthlich gefärbte Substanz an.

Dafs dem Körper die angenommene Zusammensetzung zukommt, ergibt sich aus der folgenden Analyse :

0,1772 g gaben 0,4599 $\text{Cl}_2 = 0,1254 \text{ C} = 70,78 \text{ pC. C.}$

0,1348 $\text{H}_2\text{O} = 0,01498 \text{ H} = 8,45 \text{ pC. H.}$

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2$	Gefunden
C	70,87	70,78
H	8,39	8,45.

In Wasser unlöslich, löst sich das Piperidid in Alkohol, Aether, namentlich aber in Petroleumäther mit spielender Leichtigkeit auf. Leitet man in die unter Anwendung des letzteren bereitete Lösung gasförmige Chlorwasserstoffsäure ein, so fällt, wie bei der analogen Verbindung, sofort ein Niederschlag aus, der nach gutem Auswaschen mit Petroleumäther, schnellem Abpressen und Trocknen unter dem Exsiccator bei der Analyse folgende Zahlen gab :

0,2750 g gaben 0,2500 $\text{AgCl} = 0,06182 \text{ Cl} = 22,48 \text{ pC. Cl}$

0,2370 " " 0,2110 " = 0,05218 " = 22,02 " "

0,3068 " " 0,2850 " = 0,07049 " = 22,97 " "

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_{10} \cdot \text{HCl}$ würde verlangen 15,2 " "

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_{10} \cdot 2\text{HCl}$ " " 25,72 " "

Dafs der mit Salzsäure erhaltene Niederschlag wirklich von einer Salzsäureverbindung des Toluol-p-diazopiperidids etwas enthält, geht daraus hervor, dafs der frisch bereitete, mit Petroleumäther gut ausgewaschene Niederschlag beim Uebergiessen mit Wasser sich verflüssigt und dann wieder unter Abscheidung von Toluol-p-diazopiperidid erstarrt. Letzteres ist in Petroleumäther so ungemein leicht löslich,

dafs es in dem sehr fein körnigen, ausgewaschenen Niederschlag mechanisch nicht zurückgehalten sein kann; beim Zusammenbringen von Diazobenzolchlorid mit *salzsaurem* Piperidin bildet es sich nicht, also mufs es aus einer *sehr losen Salzsäureverbindung* durch Wasser regenerirt worden sein. Diese Verbindung liegt aber in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlage keineswegs in reinem Zustand vor, worauf schon die Analyse hindeutet. Filtrirt man nämlich das durch Uebergiessen des frisch bereiteten Salzes mit Wasser regenerirte Piperidin ab, so läfst sich im Filtrat sowohl salzsaures Piperidin als auch Diazotoluolchlorid nachweisen. Macht man dies Filtrat mit Natronlauge alkalisch, so setzt sich das frei gewordene Piperidin sofort mit dem Diazochlorid um und es entsteht nochmals Toluoldiazopiperidin.

Jedenfalls ist also der mit Salzsäure entstandene Niederschlag ein *Gemenge*, welches Diazotoluolsalz enthält, dessen Gegenwart sich auch durch alle den Diazoverbindungen sonst eigenthümlichen Reactionen nachweisen läfst. Das Gemenge läfst sich übrigens in trockenen Gefäfsen sehr lange ohne merkliche Veränderung aufheben.

Wie man die Zusammensetzung des Niederschlags mit Salzsäure nun auch auffassen mag, das Mitgetheilte deutet darauf hin, dafs die Diazoamidverbindungen durch Säuren ungemein leicht wieder in die Diazosalze zurückverwandelt werden und die letztere Behauptung wird noch durch folgende Thatsache gestützt.

Das Toluol-p-diazopiperidin löst sich, wie alle analogen Verbindungen, leicht in Säuren auf. Setzt man zu einer solchen in der Kälte bereiteten salzsauren Lösung des Piperidids *Platinchlorid*, so fällt (während das leichter lösliche Piperidinplatin Salz in Lösung bleibt) sofort *Diazotoluolplatin Salz* aus, wie folgende Analysen der so gewonnenen Verbindung zeigen :

0,4600	g	gaben	0,1395	Pt
0,1002	"	"	0,0801	"
0,2496	"	"	0,0755	"
0,21055	"	"	0,06375	"

Berechnet für		Gefunden			
$[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$					
Pt	30,16	30,33	30,04	30,25	30,28.

In seinem Verhalten gegen wässrige concentrirte Halogenwasserstoffsäuren weicht das Toluol-*p*-diazopiperidid in nichts von der homologen Benzolverbindung ab.

Durch Zersetzung mit ClH , BrH , JH wurde *p*-Chlortoluol, *p*-Bromtoluol, *p*-Jodtoluol in völlig reinem Zustand erhalten. Die beiden letzteren Präparate erstarrten sofort nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf und Abkühlen krystallinisch. Was die Ausbeute anlangt so erreichte sie für die Chlorverbindung kaum 45 pC., für die Jodverbindung gegen 60 pC. der theoretischen.

Verdünnte Schwefelsäure lieferte beim Erwärmen mit dem Präparat wesentlich *p*-Kresol.

Toluol-o-diazopiperidid.

Wurde bei der Zersetzung von diazotirtem Orthotoluidin mit Piperidin in Form eines in Wasser unlöslichen Oeles erhalten, das aber dieselben Reactionen wie die vorher beschriebenen Körper giebt. Beim Kochen z. B. mit concentrirter Salzsäure entstand *o*-Chlortoluol.

o-Nitrotoluol-*p*-diazopiperidid,

Aus dem bei $77,5^\circ$ schmelzenden Nitrotoluidin dargestellt, ist wie die vorige Verbindung ein Oel.

p-Nitrotoluol-*o*-diazopiperidid,

wurde aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin *) bereitet und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in prachtvoll ausgebildeten, bei 50 bis 51° schmelzenden Krystallen erhalten. Bei der Analyse gaben :

0,11235 g	0,2388 CO ₂	= 0,0651 C	= 57,94 pC. C.
	0,06651 H ₂ O	= 0,0074 H	= 6,58 pC. H.
	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₂		
C	58,01		57,94
H	6,46		6,58.

Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure konnte die Verbindung leicht in das bei 77° schmelzende Bromnitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}(\text{NO}_2)^{(1)(2)(4)}$ übergeführt werden.

Nitrobenzol-m-diazopiperidid,

Aus Metanitränilin dargestellt, ist ölförmig. Beim Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure lieferte es *Meta-jodnitrobenzol* (gefundener Schmelzpunkt 37 bis 38°).

Benzol-diazoconiin und *Toluol-p-diazoconiin*.

Beide Verbindungen wurden als in Wasser unlösliche ölige Körper beim Vermischen der entsprechenden Diazoverbindungen mit Coniinäösungen erhalten. Die Verbindungen sind noch nicht eingehender untersucht worden.

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 265, 268.

Vom m-Toluyldiamin abgeleitete Verbindungen.

Acetparatoluidin-o-diazobromid,

Wenn man Acettoluyldiamin $\text{C}_6\text{H}_3(1)\text{CH}_3(2)\text{NH}_2(4)\text{NHCOCH}_3$ mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergießt und dann unter guter Abkühlung mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit versetzt, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus dem *Diazobromid* obiger Formel besteht. Diese Verbindung besitzt eine auffallende Beständigkeit. Durch vorsichtiges Auflösen in kaltem Alkohol und wieder Ausfällen mit Aether konnte die vorher abfiltrirte und abgepresste Verbindung zum Zweck der Analyse gereinigt werden.

0,3920 g gaben 0,2801 AgBr = 0,1192 Br = 30,40 pC. Br.

0,4920 g " 0,3645 " = 0,1551 " = 31,52 " "

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{OBr}$	Gefunden	
Br	31,22	30,40	31,52.

In trockenem Zustande läßt sich das Diazobromid lange ohne Zersetzung zu erleiden aufbewahren. Bei schnellem Erhitzen explodirt es mit ziemlicher Heftigkeit; vertheilt man die Verbindung aber in einer hochsiedenden indifferenten Flüssigkeit, so kann man die Zersetzungserscheinungen mäßigen und auf diese Weise dazu gelangen, die noch wenig studirten Vorgänge, welche sich bei der *trockenen* Zersetzung der Diazoverbindungen abspielen, klar zu legen.

Einstweilen sind nach dieser Richtung nur Versuche abgeschlossen, welche mit *Essigsäureanhydrid* angestellt wurden.

Je 5 g des trockenen Diazobromids wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid übergossen und die Masse vorsichtig erwärmt. Es beginnt bald eine starke Stickstoffentwicklung, nach deren Beendigung die klare Flüssigkeit in eine flache

Schale ausgegossen wurde. Es beginnt sich dann nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag auszuschcheiden, der gesammelt und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wurde.

Es entstanden bald prachtvoll ausgebildete durchsichtige harte Prismen, welche die größte Aehnlichkeit mit dem *Di-acetamidokresol* :

besaßen, das von anderen Versuchen her zum Vergleich zur Verfügung stand. Der Schmelzpunkt beider Präparate lag bei 132,5° *).

Um die Identität mit Diacetamidokresol ganz sicher zu stellen, wurde die bei 132,5° schmelzende Verbindung kurze Zeit mit Natronlauge gekocht. Sie ging dabei in Lösung und Säuren fällten aus der Lösung eine bei 224 bis 225° schmelzende Verbindung aus, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Acetamidokresol :

übereinstimmte.

Das trockene *Diazobromid* wurde ferner zur Darstellung einer Reihe von anderen Verbindungen benutzt.

Acet-p-toluidin-o-diazonitroäthan,

In eine abgekühlte Auflösung von 1 Mol. Nitroäthan in 1 Mol. verdünntem Natriumalkoholat wurde in kleinen Parthien 1 Mol. Acetparatoluidin-o-diazobromid eingetragen. Es entstand ein rother Niederschlag, der sich bis auf einen geringen Rest in Alkali leicht auflöste. Aus der filtrirten alkalischen

*) Der von Maafsen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 610) angegebene Schmelzpunkt 137 bis 138° ist dahin zu berichtigen.

Lösung fällten Säuren wieder eine rothe, in Wasser kaum lösliche Verbindung aus, die aus Alkohol-Aether umkrystallisiert, in schönen rothen, bei 143° schmelzenden Nadeln erhalten wurde, deren Analyse folgende Zahlen ergab :

0,1567 g gaben 0,3023 CO₂ = 0,08244 C = 52,62 pC. C.

0,0812 H₂O = 0,00902 H = 5,75 pC. H.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂	Gefunden
C	52,75	52,62
H	5,60	5,75.

Wie die Verbindung selbst, so sind auch ihre alkalischen Lösungen intensiv roth gefärbt. In Petroleumäther ist die Verbindung unlöslich; beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheint sie keine Veränderung zu erleiden.

Acetparatoluidin-o-diazodiäthylamid,

Diese Verbindung ist durch Eintragen von Acetparatoluidin-o-diazobromid in eine kalte Diäthylaminlösung bereitet worden. Die Umsetzung erfolgt glatt nach der Gleichung :

Die Verbindung krystallisiert in farblosen, nadelförmig oder prismatisch ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 108°. In ihrem Verhalten hat sie die größte Aehnlichkeit mit der folgenden. Die Analyse ergab :

0,23075 g lieferten 0,52525 CO₂ = 0,14325 C = 62,13 pC. C.

0,1765 H₂O = 0,0196 H = 8,50 pC. H.

	Berechnet für C ₁₃ H ₂₀ N ₄ O	Gefunden
C	62,84	62,13
H	8,08	8,50.

Acetparatoluidin-o-diazopiperidid,

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht auf demselben Weg wie die der vorigen. Zur Herstellung in größeren Mengen wurde aber später nicht von dem trockenen Diazobromid ausgegangen, sondern ganz ähnlich verfahren, wie bei der Darstellung des Benzoldiazopiperidids angegeben worden ist, d. h. Acettoluylendiamin wurde in wässriger salzsaurer Lösung diazotirt und die entstandene Flüssigkeit in eine wässrige, durch Eis kalt gehaltene Lösung eines Gemisches von 1 Mol. Kalihydrat mit etwas mehr als 1 Mol. Piperidin eingetragen. Die gewünschte Substanz fällt sofort beim Vermischen der Flüssigkeiten aus; allerdings in weniger reinem Zustand, als bei Anwendung trockener Diazoverbindung und alkalifreier Piperidinlösung. Das letzt angegebene Verfahren ist aber erheblich ökonomischer und die harzigen Nebenproducte, welche entstehen, lassen sich sehr leicht beseitigen, wenn man das bei der Reaction erhaltene Rohproduct in Alkohol löst und fractionirt mit Wasser fällt.

Das reine *Acetparatoluidin-o-diazopiperidid* löst sich in warmem Alkohol und in Aether leicht auf und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln sehr gut. In Petroläther ist es wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°.

Die Analyse erwies die Reinheit der vorliegenden Substanz.

0,18235 g gaben 0,43095 CO₂ = 0,1175 C = 64,45 pC. C.

0,1291 H₂O = 0,0143 H = 7,86 pC. H.

	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	Gefunden
C	64,56	64,45
H	7,70	7,86.

Mit der reinen Verbindung ließen sich eine Reihe interessanter Umsetzungen verwirklichen.

Leitet man in eine gut abgekühlte alkoholische Lösung der Substanz trockenes Salzsäuregas ein, so fällt ein krystallinischer gelber Niederschlag eines *Diazochlorids* aus, während *salzsaures Piperidin* in Lösung bleibt. Für den Reactionsverlauf habe ich schon oben die Gleichung mitgetheilt.

Das ausfallende *Acetparatoluidin-o-diazochlorid*,

0,1970 g gaben 0,1328 AgCl = 0,03284 Cl = 16,67 pC. Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{OCl}$	
Cl	16,75	16,67.

Das Chlorid hat die größte Aehnlichkeit mit dem erst beschriebenen Bromid, nur ist es löslicher in kaltem Wasser. In ihrer Umsetzungsfähigkeit unterscheiden sich beide Verbindungen natürlich gar nicht von einander.

Das trockene Chlorid ist auch sehr beständig und explodirt erst beim Erhitzen. Mit *Piperidin*lösung zusammengebracht, regenerirt es sofort das *Acetparatoluidin-o-diazopiperidid*. Beim Kochen mit Wasser oder mit wässerigem Alkohol zerlegt es sich unter Entwicklung von Stickstoff und theilweiser Bildung von *Acetamidokresol*. Das durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung des *Diazopiperids* abgeschiedene *Diazochlorid* zersetzt sich deshalb auch leicht, wenn während der Operation die Flüssigkeit warm wird.

Als von besonderem Interesse seien noch die glatten Spaltungen angeführt, welche das *Diazopiperidid* beim Kochen mit concentrirten wässerigen Halogenwasserstoffsäuren erleidet.

1 Th. *Acetparatoluidin-o-diazopiperidid* wurde mit 3 Th. Salzsäure von 25 pC. kurze Zeit — bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung — erwärmt und das erkaltete Reactions-

product mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging ein in weissen Nadeln krystallisirendes, bei 105° schmelzendes Product, das bei der Analyse einen starken Chlorgehalt aufwies und seinem Verhalten nach nichts anderes als *Ortho-chloracetparatoluidin*, $C_6H_5CH_2\overset{1}{CH}\overset{2}{Cl}(NH\overset{4}{COCH_3})$, sein kann.

Der mit Aether ausgeschüttelte wässrige Reactionsrückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die dabei in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurde so ein schweres Oel erhalten, das ein gut krystallisirendes, in concentrirter Salzsäure schwer lösliches Chlorhydrat und ein schönes Platinsalz lieferte.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab folgende Zahlen :

0,13465 g gaben 0,10825 AgCl = 0,02677 Cl.

	Berechnet für $C_7H_8ClN \cdot ClH$	Gefunden
1 Cl	19,92	19,88.

Die Analyse des Platinsalzes :

0,2636 g gaben 0,0731 Pt.

	Berechnet für $(C_7H_8Cl_2N)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	28,12	27,73.

Die Base ist also *Monochlortoluidin* und die Reaction hat in folgenden 2 Phasen stattgefunden :

Ob man wesentlich die Acetverbindung oder das Salz der gechlorten Base erhält, hängt natürlich ganz von den gewählten Versuchsbedingungen — der Länge des Erhitzens

und der Concentration der Salzsäure — ab, die zu regeln man leicht in der Hand hat.

Ganz ähnlich wie mit der Chlorwasserstoffsäure verläuft die Umsetzung des Acet-p-toluidin-o-diazopiperidids mit Bromwasserstoffsäure. Die Abscheidung des bei der Reaction gebildeten *Bromtoluidins* wird dadurch noch vereinfacht, daß das bromwasserstoffsäure Salz desselben schwer löslich ist und sich schon beim Erkalten des mit Aether extrahirten, etwas eingeeengten Reactionsproductes in guten Krystallen abscheidet.

Die Analyse des so erhaltenen, nur einmal umkrystallisirten *bromwasserstoffsäuren Bromtoluidins* ergab :

0,8510 g gaben 0,24965 AgBr = 0,106489 Br = 30,27 pC.

0,82915 g " 0,28462 " = 0,099842 " = 30,33 "

	Berechnet für $C_7H_8BrN \cdot BrH$	Gefunden
1 Br	29,95	30,27 30,33.

Aus dem bromwasserstoffsäuren Salz wurde ferner durch Alkali die freie Base abgeschieden und diese mit Wasserdämpfen übergetrieben und in das Chlorhydrat verwandelt. Dasselbe krystallisirt in weißen Nadeln und gab folgende Zahlen :

0,2825 g gaben 0,15078 AgCl = 0,03729 Cl.

	Berechnet für $C_7H_8BrN \cdot ClH$	Gefunden
1 Cl	15,94	16,04.

Ueber einen Weg zur leichten Gewinnung organischer Fluorverbindungen ;

von *Demsclben*.

Wenn trotz der emsigen Arbeit, durch welche zahlreiche Chemiker in den letzten Jahrzehnten das System der organischen Chemie auszubauen bemüht waren, wir über die in