

Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln; Schmelzp. 204° ; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

0,1338 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

0,1312 g „ 0,0680 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
N	9,28	9,51
Cl	11,72	11,47

Diformylderivat,

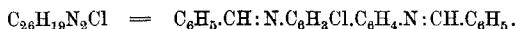


Durch sechsständiges Kochen von einem Theile Base mit zehn Theilen wasserfreier Ameisensäure. Aus verdünntem Alkohol weisse Nadeln. Schmelzp. 194° . Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

0,1636 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 28° und 757 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	10,23	10,21

Dibenzylidenderivat,



Durch vierständiges Kochen von 0,5 g Base in 10 g Alkohol mit 0,48 g Benzaldehyd. Aus Ligroïn feine, gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Schmelzp. 104° . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether.

0,1512 g gaben 9,65 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

0,0924 g „ 0,0362 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
N	7,12	7,41
Cl	8,99	8,98

II. Umlagerung des *p*-Bromhydrazobenzols;

von R. Grosse.

12) Ueber die Umlagerung des *p*-Bromhydrazobenzols bezw. über die saure Reduction des *p*-Bromazobenzols sind bisher nur spärliche Angaben zu finden.

Janowsky und Erb²⁸⁾²⁹⁾ berichten, dass beim Behandeln von p-Bromazobenzol mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung fast quantitativ p-Bromhydrazobenzol entsteht. Letzteres, in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure versetzt, lagert sich nach ihren Angaben zu einem „schwefelsauren Brombenzidin“ um, aus welchem die freie Base durch Ammoniak als silberglänzende Blättchen erhalten wurde. Analysenangaben oder Beschreibung von Derivaten finden sich in der citirten Abhandlung nicht. — Nölting und Werner³⁰⁾ erhielten beim Behandeln des Azokörpers in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür ein Reactionsproduct, welches sie als Bromdiphenylin ansprachen. Nach ihren Angaben bildet das salzsaure Salz weisse Nadeln und ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure dagegen schwer löslich.

Die erwähnten Eigenschaften dieses angeblichen Bromdiphenylins lassen indessen auf Grund der unten mitzutheilenden Erfahrungen vermuthen, dass die Autoren hier vielmehr ein Amidodiphenylaminderivat vor sich hatten.

13) Zur *Darstellung des Bromazobenzols* folgten wir den Angaben von Nölting und Werner³¹⁾; nur führten wir die Diazotirung des Amidoazobenzols in anderer Weise aus, nämlich so, wie es im Absatz 17 für die Darstellung des Jodazobenzols beschrieben wird. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei 88°, während sowohl Janowsky als auch Nölting und Werner 82° angeben.

Zur *Reduction und Umlagerung* wurden je 40 g Bromazobenzol in 200 g Alkohol suspendirt; die Mischung wurde mit Eis gekühlt, so dass die Temperatur stets unter + 10°, meist aber unter + 5° blieb, und allmählich mit 200 g einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm concentrirter Salzsäure ver-

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 364 (1887).

²⁹⁾ Vergl. auch Monatsh. f. Chem. **8**, 51 (1887).

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3255 (1890).

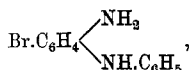
³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3254 (1890).

setzt, wodurch völlige Lösung erfolgte. Die *Verarbeitung des Reductionsgemisches* ist aus folgender Schilderung ersichtlich.

Nach 24 Stunden hatte sich ein grauweisser Niederschlag gebildet, welcher in derselben Weise, wie dies im Absatz 8 genauer angegeben ist, als das Zinndoppelsalz des *Benzidins* erkannt wurde. Die Menge des isolirten Benzidins betrug nur circa 0,6 g.

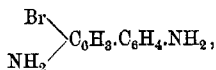
Aus der alkalisch gemachten Mutterlauge wurden dann wieder zunächst — analog dem für Chlorazobenzol im Absatz 8 beschriebenen Arbeitsverfahren — die Spaltungsbasen mit Wasserdampf abgetrieben. Ihre Menge wurde durch Ansäuern des Destillats, Abdampfen zur Trockne und Wägen des Salzurückstandes bestimmt; man erhielt aus 5 g Bromazobenzol 2,1 g Salzurückstand (entsprechend 32–33 pC. des Bromazobenzols).

Das nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Gemisch von Umlagerungsbasen wog circa 25 g (aus 40 g Bromazobenzol). Zur Trennung wurde es wiederum, wie beim Chlorazobenzol (vergl. Absatz 8) auf dem Wasserbade in verdünnter Salzsäure gelöst. Schon beim Erkalten der dunkelvioletten Lösung schied sich reichlich ein Chlorhydrat ab, dessen Menge durch Zusatz von concentrirter Salzsäure noch erheblich vermehrt wurde. Im Absatz 14 wird der Nachweis geführt werden, dass die Base dieses *schwerlöslichen Chlorhydrats* das *o*-*Semidin*,



ist. Man gewann etwa 6 g Chlorhydrat (= 5,3 g freie Base).

Die nach Abscheidung dieses Chlorhydrats übrig bleibende salzsaure Mutterlauge wurde im Kohlensäurestrome zunächst auf ein geringes Volumen eingeengt. Schon in der Wärme erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher, abgesogen und getrocknet, ein Gewicht von 12 g repräsentirte. Die Nitritprobe ergab, da weder Trübung noch Farbenreaction auftrat, dass hier wahrscheinlich weder ein *o*- noch ein *p*-*Semidin* vorlag, sondern dass man es mit einer Diphenylbase zu thun hatte. Zur Reinigung des Productes erwies sich die Ueberführung in *Sulfat* als sehr zweckmässig. Jenes aus der Mutterlauge erhaltene Chlorhydrat löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser; versetzt man diese Lösung mit einer kaltgesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natrium, so erhält man einen voluminösen, grauweissen Niederschlag, welcher sich aus kochendem Wasser umkrystalliren lässt und, so gereinigt, schöne, etwas violett gefärbte Blättchen darstellt. Für diesen Körper wird durch die im Absatz 15 mitgetheilten Versuche nachgewiesen, dass er *das Sulfat eines Bromdiamidodiphenyls*,

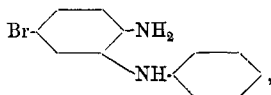


darstellt.

Es wurden somit isolirt:

- circa 2 pC. Benzidin,
 „ 30—35 pC. Spaltungsbasen,
 „ 12—15 pC. o-Semidin,
 „ 20—25 pC. Diphenylbase.

14) Wie im vorigen Absatze mitgetheilt ist, wurde das **o-Semidin** — **2-Amido-5-bromdiphenylamin**:



zunächst in Form eines schwerlöslichen *Chlorhydrats* isolirt. Löst man dieses in sehr wenig Alkohol, fällt es mit Wasser wieder in fein suspendirtem Zustande aus und versetzt dann mit überschüssigem, kohlensaurem Natron, so erhält man die *freie Base* $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$ als krystallinischen Niederschlag, der aus Benzol bei nachherigem vorsichtigem Zusatz von Ligroin in farblosen, an der Luft sich bald grauviolett färbenden, kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° krystallisirt.

0,161 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 17° und 761 mm Druck.

0,1498 g „ 0,1056 AgBr.

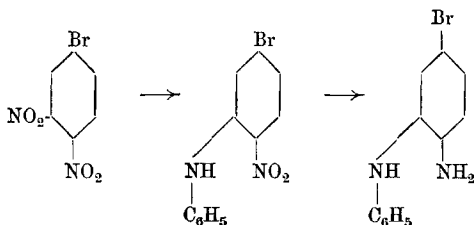
	Berechnet	Gefunden
N	10,68	10,97
Br	30,40	29,99

Die o-Semidin-Natur der Base giebt sich an der Trübung zu erkennen, welche beim Zusatz von Nitrit zur salzsauren Lösung eintritt, sowie an der Bildung einer, die charakteristischen Farbenercheinungen der Stilbazoniumbasen zeigenden Substanz bei der Condensation mit Benzil.

Charakteristisch besonders ist das Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man die verdünnte, salzsaure Lösung der Base mit einem Tropfen Eisenchlorid, so wird die Flüssigkeit zunächst schwach roth, dann violett, bis sie sich schliesslich unter

Abscheidung eines intensiv indigoblauen Niederschlages trübt, welcher im auffallenden Lichte ein kupferfarben schillerndes Aussehen hat und aus mikroskopischen Nadelchen besteht.

Zur Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln dieses *o*-Semidins (vergl. Absatz 6) wurde das 2-Amido-5-bromdiphenylamin aus 1,3,4-Bromdinitrobenzol durch Austausch einer Nitrogruppe gegen den Anilinrest und darauffolgende Reduction der zweiten Nitrogruppe:



synthetisch hergestellt und mit der Base aus *p*-Bromazobenzol verglichen.

Zur *Darstellung des 2-Nitro-5-bromdiphenylamins*, $C_{12}H_9O_2NBr = (NO_2)C_6H_3Br.NH.C_6H_5$, verfahren wir in derselben Weise, wie Laubenheimer⁸²⁾ für den entsprechenden chlorhaltigen Körper. Bringt man Bromdinitrobenzol (ein Molekül) und Anilin (drei Moleküle) in der Kälte zusammen, so färbt sich das Gemisch sofort roth. Nach einigen Stunden der Einwirkung ist alles gelöst, es scheiden sich Wassertropfchen aus, und nach etwa vier Tagen erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei, der nach 14 Tagen vollständig hart geworden ist. Dieser Krystallbrei wird zur Entfernung des überschüssigen Anilins und zur Umwandlung des durch die Reaction gebildeten Diazoamidobenzols zuerst mit kalter, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen und darauf mehrere Male mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Es entweicht hierbei reichlich Stickstoff, zugleich tritt Phenolgeruch auf. Die zurückbleibende, spröde, schwarze Masse wurde aus heissem Alkohol, worin sie

⁸²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 771 (1876).

ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es schied sich nun das Nitrobromdiphenylamin in rothbraunen Stäbchen vom Schmelzp. 116° ab.

0,1866 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 16° und 749 mm Druck.

0,1720 g „ 0,1092 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	9,59	9,73
Br	27,29	27,02

Zur *Reduction* wurde der Nitrokörper portionenweise einer mit dem gleichen Volum Alkohol versetzten Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure, welche noch einige Stückchen Zinn enthielt, hinzugefügt³³⁾. Nach circa viertelstündigem Kochen ist die Reduction vollendet, worauf der Alkohol durch Abdampfen entfernt, und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das Zinndoppelsalz des *Amidobromdiphenylamins* abgeschieden wurde. Das freie Amin wird rein erhalten, indem man die wässrige, mit etwas Alkohol versetzte Lösung des Zinndoppelsalzes durch Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat concentrirt und unter guter Kühlung langsam wässriges Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt. Die so gewonnene, synthetische Base stimmte nun sowohl im Krystallhabitus wie im Schmelzp. (106°) vollständig mit dem o-Semidin aus Bromazobenzol überein.

0,2244 g gaben 20,8 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

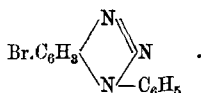
0,1652 g „ 0,1174 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	10,68	10,60
Br	30,40	30,24

Um die Identität ganz sicher zu stellen, haben wir noch die im Folgenden beschriebenen Derivate aus beiden Präparaten der Base dargestellt und auch bei ihnen völlige Uebereinstimmung constatirt.

³³⁾ Vergl. die analoge Vorschrift von Ernst, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3423 (1890).

a. Das *Azimid*, $C_{12}H_3N_3Br =$



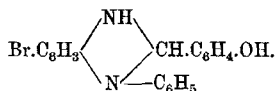
Es krystallisirt aus Ligroin in seidenartigen, grau violetten Nadeln und schmilzt bei 127° . Die Analyse wurde hier, wie bei den folgenden Derivaten, mit dem Präparat angestellt, das aus der synthetischen Base gewonnen war.

0,1430 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

0,1638 g „ 0,1130 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	15,37	15,38
Br	29,17	29,35

b. Das *Salicylaldehydderivat*, $C_{19}H_{15}ON_2Br =$



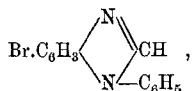
Die in etwas Alkohol gelöste Base wurde mit etwas mehr als der molekularen Menge Salicylaldehyd versetzt und im Wasserbade gekocht. Schon nach kurzer Zeit erstarrte das Gemenge zu einer compacten Masse gelber Nadeln; krystallisirt man aus Alkohol um, so erhält man schwefelgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp. 155° . Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird dieses Derivat nur sehr allmählich gespalten.

0,1810 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

0,1708 g „ 0,0872 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	7,65	7,65
Br	21,78	21,72

c. Das *Methenylderivat*, $C_{13}H_9N_2Br =$



aus 1 g Base und 10 g wasserfreier Ameisensäure durch drei- bis vierstündiges Kochen erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol

auf Zusatz von Wasser in schönen, weissen, an der Luft sich schwach violett färbenden Nadeln und schmilzt bei 110° . Es löst sich nicht in verdünnter Essigsäure, sondern zeigt seine basische Natur erst gegenüber Mineralsäuren, welche es mit Leichtigkeit auflösen. Mit Quecksilberchlorid giebt die salzsaure Lösung der Methenylbase eine in schönen, weissen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung, während concentrirte Salpetersäure aus der salzsauren Lösung ein schwerlösliches Nitrat in langen, farblosen Nadeln abscheidet.

0,2690 g gaben 24 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

0,1880 g „ 0,1306 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	10,29	10,23
Br	29,28	29,56

15) Das **Bromdiamidodiphenyl**,



welches neben dem o-Semidin in erheblicher Menge als Umlagerungsproduct des p-Bromhydrazobenzols auftritt, wurde — wie am Schlusse des Absatzes 13 mitgetheilt ist — schliesslich als Sulfat abgeschieden. Dieses Salz, welches mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt, löst sich nur schwer in heissem Wasser, jedoch mit Leichtigkeit selbst in kaltem, sobald einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben werden. Dieses Verhalten liess die Annahme berechtigt erscheinen, dass hier ein *basisches* Sulfat, $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br})_2\text{SO}_4$, vorliege. In der That wurde diese Formel durch die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen bestätigt.

0,2334 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

0,1652 g „ 14,1 ccm Stickgas „ 23° „ 753 mm Druck.

0,1946 g „ 0,0750 BaSO_4 .

0,2080 g „ 0,0768 BaSO_4 .

0,1736 g „ 0,0658 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden		
N	9,00	9,02	9,52	—
S	5,14	5,29	5,07	5,20

Merkwürdigerweise ergaben aber die Brombestimmungen stets einen Werth, welcher gegen den berechneten um 1,5 bis 2 pC. zurückblieb.

0,2080 g gaben 0,1146 AgBr.

0,1650 g „ 0,0924 AgBr.

0,1736 g „ 0,0986 AgBr (bei zweitägigem Erhitzen mit HNO_3 auf 250—300°).

	Berechnet	Gefunden
Br	25,64	23,44 23,82 24,16

Der Grund dieser mangelhaften Uebereinstimmung ist vielleicht darin zu suchen, dass aus dieser Verbindung das Brom nur sehr schwer durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat vollständig zu eliminiren ist. Vielleicht aber waren auch die analysirten Präparate — obwohl dem Aeusseren nach durchaus einheitlich — nicht ganz rein; man konnte namentlich an eine kleine Beimengung von schwefelsaurem Benzidin (vergl. Absatz 13) denken, welche den Stickstoff- und Schwefelgehalt nur unbedeutend beeinflussen, dagegen den Bromgehalt natürlich erheblich herabsetzen würde.

Wichtiger aber als die exacte Feststellung der empirischen Zusammensetzung dieses Sulfates erschien das Studium der Reactionen, welche die darin enthaltene Base erleidet, und durch welche nun nachzuweisen war, dass man es hier mit einem primären Diamin zu thun hat.

a. *Bildung eines Dioxybenzylidenamidobromdiphenyls*, $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}(-\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2$, durch *Einwirkung von Salicylaldehyd*.

0,6 g des schwefelsauren Salzes wurden mit Wasser und wenig Schwefelsäure in Lösung gebracht, die Base mit kohlensaurem Natrium gefällt, ausgeäthert und, nachdem der Aether verjagt, mit einer Lösung von 0,5 g Salicylaldehyd in 5 g Methylalkohol versetzt. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler war die Reaction beendigt, worauf das Gemenge beim Erkalten zu einem Kuchen kleinster, gelber Krystalle erstarrte. Diese liessen sich aus Benzol unter nachherigem Zu-

satz von Lignoïn umkrystallisiren. Der Körper löst sich nur sehr schwer in Alkohol und schmilzt bei 154—156°.

0,2260 g gaben 12 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

0,1702 g „ 0,0666 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	5,96	6,10
Br	16,97	16,65

Die aus diesem Derivat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder abspaltbare Base hinterblieb beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als dickflüssige, durchsichtige Masse, welche aus keinem Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten war.

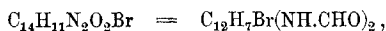
b. *Bildung eines Diacetylderivates*, $C_{16}H_{15}N_2O_2Br = C_{12}H_7Br(NH.CO.CH_3)_2$, durch zehnstündiges Kochen der Base mit zehn Theilen *Eisessig*. Der Körper scheidet sich aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als farbloses, allmählich sich etwas bläulich färbendes, voluminöses Krystallpulver ab, schmilzt bei 223° und löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol.

0,1004 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

0,1620 g „ 0,0870 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	8,09	8,34
Br	23,03	22,85

c. *Bildung eines Diformylderivates*,



durch dreistündiges Kochen der Base mit 10 Theilen wasserfreier *Ameisensäure*. Aus alkoholischer Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gefällt, stellt das Diformylderivat ein weisses, aus kleinen Nadelchen bestehendes Krystallpulver dar. Es schmilzt bei 191° und ist in Aether, Benzol und Lignoïn, wie auch in verdünnten Alkalien unlöslich.

0,1828 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

0,1278 g „ 0,0746 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	8,80	8,91
Br	25,06	24,84

16) Bei dem Verfahren der Reduction und Aufarbeitung, wie es im Absatz 13 beschrieben ist, wurde eine Fraction, welche ein *p*-Semidin enthielt, nicht beobachtet. Wohl aber gelang dies in einem Versuche, bei welchem während der Reduction die Eiskühlung unterblieb und daher ziemlich erhebliche Selbsterwärmung eintrat.

Nach 24stündigem Stehen hatte sich auch bei solcher Arbeitsweise ein verhältnissmässig geringer, grauweißer Niederschlag gebildet, welcher als das Zinndoppelsalz des salzsauren Benzdins erkannt wurde. Die Mutterlange wurde wiederum mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Spaltungsbasen mit Wasserdämpfen abgetrieben. Es hinterblieb nun am Boden des Destillationskolbens eine dickflüssige, schmierige Masse, welche in salzsäurehaltigem Wasser auf dem Wasserbade gelöst wurde. Jetzt aber schied sich nun nicht, wie im Absatz 13 angegeben, von selbst ein Niederschlag ab, sondern erst auf Zusatz von überschüssiger, concentrirter Salzsäure fiel ein grauvioletttes Chlorhydrat aus. Dieses, in Wasser leicht löslich, zeigte ferner bei einigen Reagensglasversuchen (Nitritreaction u. s. w.) ein durchaus anderes Verhalten, wie das bei dem früheren Reduktionsverfahren zuerst ausfallende *o*-Semidinsalz.

Zur Reinigung dieser neuen Substanz erwies es sich als zweckmässig, aus der wässrigen Lösung mit Quecksilberchlorid zunächst ein Quecksilberdoppelsalz auszufällen, welches sich als sehr schön krystallinischer Niederschlag absetzte. Es wurde dann wieder in heissem Wasser gelöst, und das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Nach Abfiltriren des Schwefelquecksilbers konnte man nun im Filtrat mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz als weisse, krystallinische Masse ausfällen. Aus ihm erhielt man mit kohlen-saurem Natrium die *freie Base* in Gestalt weisser, glänzender Blättchen; Schmelzp. 79°. Sie zeigte ausgesprochen die *p*-Semidinreactionen:

a. Die salzsaure Lösung, mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, zeigte sofort eine klare, dunkelrothe Färbung, welche allmählich in eine goldgelbe übergang, wobei die Flüssigkeit vollkommen klar blieb.

b. Eisenchlorid rief in der salzsauren Lösung eine dunkel violett-rothe Färbung hervor, die durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in grüngelb umschlug.

c. Beim Erhitzen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Base, der einige Tropfen einer Kaliumdichromatlösung zugefügt waren, trat der charakteristische, stechende Geruch des Chinons auf.

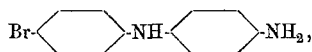
d) Die ätherische Lösung nahm beim Schütteln mit Bleisuperoxyd eine dunkelgelbe Färbung an und hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, der sich in Eisessig mit dunkelvioletter Farbe löste.

Leider war es wegen der geringen Substanzmenge — aus 20 g Bromazobenzol nur 0,4 g Base — nicht möglich, durch öfteres Umkrystallisiren die Base vollkommen analysenrein zu erhalten. Die Brombestimmung, für welche auch nur sehr wenig Substanz verwendet werden konnte, gab daher nicht sehr scharfe Werthe.

0,0678 g gaben 0,0474 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	30,40	29,75

Doch dürfte man es zum mindesten als sehr wahrscheinlich bezeichnen können, dass hier das *4'-Brom-4-amidodiphenylamin*,



vorlag.

III. Umlagerung des p-Jodhydrazobenzols;

von *F. K. Fertsch* und *F. Heubach*.

17) Ueber Reduction des p-Jodazobenzols machten Noeltzing und Werner³⁴⁾ einige Angaben; sie dürften das unten beschriebene Joddiamidodiphenyl in Händen gehabt haben.

Zur *Darstellung des Jodazobenzols* aus Amidoazobenzol wurde folgendermassen verfahren:

Aus 80 g salzsaurem Amidoazobenzol bereitet man die freie Base in möglichst fein vertheiltem Zustande, indem man mit 150—200 g Alkohol aufkocht, so lange concentrirtes Ammoniak zusetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist, und nun zu dieser Lösung unter kräftigem Umrühren Wasser in feinem Strahle hinzufügt. Die Base wird abgesaugt, ausge-

³⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3255 (1890).