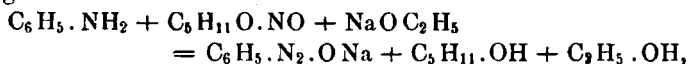


584. Eug. Bamberger und Ernst Rüst:  
Isodiazotirung von Arylaminen.

(Eingeg. am 30. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Der Eine von uns hat vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei der Diazotirung des Anilins zunächst Isodiazobenzol entsteht, welches sich nachträglich unter der Einwirkung von Wasserstoffionen in das Diazoniumsalz umwandelt.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche beweisen, dass aromatische Basen auch bei der alkalischen Diazotirung, d. h. bei der Behandlung mit Nitritestern und Natriumäthylat in Isodiazotate übergehen:



dass also auch die Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  der Claisen'schen Nitritreaction zugänglich ist — ein schon von Claisen<sup>2)</sup> selbst erwartetes und als weitere Stütze der Henrich-Thiele'schen Anschauungen über Doppelbindungen zu betrachtendes Resultat. Normale Diazotate treten bei der Reaction nicht auf.

*Isodiazotirung des Anilins.*

Eine Mischung von 10 g Anilin, 10 g Alkohol und 12.5 g frisch destillirtem Amylnitrit wurde einer Lösung von 2.5 g Natrium in 32 g absolutem Alkohol hinzugefügt und anderthalb Stunden im Sieden erhalten. Nach 30 Minuten war die Bildung von Isodiazotat mit aller Schärfe constatirbar; normales Diazotat liess sich in keinem Stadium des Versuches nachweisen. Nach der angegebenen Zeit wurde die zuvor mit 10 Tropfen doppelnormaler Natronlauge versetzte Flüssigkeit durch Destillation vom grössten Theil des Alkohols befreit, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des noch reichlich vorhandenen Anilins 11—12 Mal ausgeäthert<sup>3)</sup>. Die Lösung wurde nun halbtirt; der eine Theil diente zur Darstellung von Phenylazo- $\beta$ -naphtol (von welchem 1.1 g<sup>4)</sup> isolirt wurden), der andere Theil zur Abscheidung des Isodiazobenzolkaliums. Es fiel aus der stark eingeeengten Flüssigkeit auf Zusatz concentrirter Lauge aus und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1948.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 287, 371.

<sup>3)</sup> Auch der Rückstand der letzten Extraction kuppelte nach dem Diazotiren noch merkbar mit alkalischem  $\alpha$ -Naphtol, was jedenfalls auf Hydrolyse des Isodiazosalzes zurückzuführen ist, denn ein nach Schraube-Schmidt hergestelltes Vergleichspräparat verhielt sich bei gleichartiger Behandlung ebenso.

<sup>4)</sup> Die Ausbeute ist wahrscheinlich sehr verbesserungsfähig.

erschien nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether in den bekannten, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen.

Um dem Einwand zu begegnen, dass sich das Anilin mit dem Amylnitrit zunächst zu Phenylazoanilid (Diazoamidobenzol) umsetze und dass dieses nachträglich durch das Aethylat zum Isodiazosalz verseift werde, haben wir 8 g Phenylazoanilid mit der Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde auf kochendem Wasserbade erwärmt, ohne eine merkliche Reaction constatiren zu können. Von den 8 g wurden 7.7 g in reinem Zustand (Schmp. 98°) zurückerhalten. Beim Ansäuern der wässrigen (vom Alkohol befreiten), mit  $\beta$ -Naphthol versetzten Lösung schieden sich nur Spuren rother Flöckchen ab. Bei einem zweiten Versuch (4 g Phenylazoanilid, 0.5 g Natrium, 13 g Alkohol, zweistündiges Erhitzen) fiel beim Ansäuern der wieder in derselben Weise behandelten Flüssigkeit überhaupt nichts aus.

In analoger Weise wurden *p*-Toluidin und *p*-Chloranilin mit Amylnitrit und Aethylat in die Isodiazotate verwandelt, welche beide Male als solche in krystallisirter Form zur Abscheidung kamen. Die Versuchsanordnung war auch hier derartig, dass die Flüssigkeit vom Beginn des Versuchs bis zum Schluss dauernd alkalisch war. Das parachlorirte Isodiazobenzolkalium fiel zunächst als Oel aus, konnte aber durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether zur Krystallisation gebracht werden.

Bei zwei weiteren, aromatischen Basen -- beim *p*-Bromanilin und *o*-Toluidin -- haben wir uns durch Farbreactionen überzeugt, dass auch sie durch Amylnitrit und Natriumäthylat isodiazotirt werden. Die am Eingang der Mittheilung stehende Gleichung dürfte also überhaupt für primäre Aminbasen der aromatischen Reihe gültig sein -- wofern nicht sterische Hemmungen ihrer Realisirung im Wege stehen. Das scheint z. B. beim Mesidin der Fall zu sein, welches wir nach unserer Methode vergeblich zu isodiazotiren versucht haben; auch auf anderem Wege (durch Behandlung des Diazomesitylens mit Kali) scheint sich Mesidin nicht in das Isodiazotat überführen zu lassen.

Einige Versuche, Anilin mittels Aethylnitrat und Natriumäthylat in Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) zu verwandeln, waren von keinem Erfolg begleitet. Ebenso wenig gelang es uns, aus Methylamin oder Benzylamin mit Amylnitrit und Aethylat aliphatische Diazo-

kohlenwasserstoffe,  $R \cdot CH \begin{matrix} \nearrow N \\ \vdots \\ \searrow N \end{matrix}$ , herzustellen.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.