universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

Azoverbindungen

urn:nbn:at:at-ubi:2-7529

Azoverbindungen.

Der erste, schon lange bekannte Repräsentant dieser Körperklasse, das Azobenzol, von Mitscherlich[1]) 1834 entdeckt, hat seinen Namen nach der früher unrichtig angenommenen Molecularformel erhalten; dasselbe wurde als Benzol aufgefasst, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff vertreten war, C_6H_5N. Diese irrige Annahme wurde beseitigt, nachdem das Azoxybenzol, sowie das Hydrazobenzol untersucht worden waren, und nachdem P. W. Hofmann[2]) die Dampfdichte des Azobenzols als der verdoppelten Formel entsprechend gefunden hatte; das Studium einiger Substitutionsproducte bestätigte die Richtigkeit der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Die genannten Azobenzolverbindungen, das Azoxybenzol, Azobenzol und Hydrazobenzol, entstehen durch geeignete Reduction von Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, und zwar so, dass zwei Molecüle des letzteren an der Reaction theilnehmen, wie folgende Gleichungen zeigen:

I. $$\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_6 = 3H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O}_{\text{Azoxybenzol.}}$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_8 = 4H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Azobenzol.}}$$

III. $$\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_{10} = 4H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

---

[1]) Pogg. Ann. **32**, 224. [2]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 365.

Geht die Reaction in Folge zu energischer Wirkung der angewandten Reductionsmittel weiter, so entsteht bekanntlich Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2H_2O.$$

Auch aus Anilin können auf umgekehrtem Wege, durch Einwirkung geeigneter Oxydationsmittel, Azo- und Azoxy-benzol erhalten werden. — Die Reduction von Nitroverbindungen bleibt die wichtigste Methode zur Darstellung der Azoderivate; zahlreiche Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe, sowie auch von Säuren sind auf diesem Wege erhalten worden.

Theoretisch interessant, auch zuweilen praktisch wichtig, sind die Bildungsweisen von Azoverbindungen aus den weiter unten beschriebenen Diazokörpern; der Zusammenhang, welcher zwischen beiden Körperklassen besteht, soll am Schlusse erörtert werden.

Den Azoverbindungen ist die Atomgruppe N_2 eigenthümlich. Aehnlich wie in dem Stickoxydul, N_2O, einer, wie bekannt, höchst beständigen Verbindung, von den zwei Stickstoffatomen nur zwei Affinitätseinheiten geäussert werden, scheint in dem sehr stabilen Azobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$, sowie seinen Homologen, das Doppelatom N_2 eine analoge Function auszuüben. — Im Azoxy-, sowie Hydrazo-benzol sind in dem Complex N_2 zwei weitere Valenzen zum Vorschein gekommen, wie durch die Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O \text{ und } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2H_2$$

ausgedrückt wird.

Was die Bezeichnung der in diesem Capitel abzuhandelnden Körper betrifft, so wäre es zweckmässig, statt Azobenzol, Azoxybenzol und Hydrazobenzol die correcteren Namen: Azodiphenyl, Azoxy- und Hydrazo-diphenyl einzuführen; auch bei den homologen Azoverbindungen wäre eine entsprechende Aenderung geboten. Da jedoch die älteren Bezeichnungen sich allgemein eingebürgert haben, so sind die neuen bei den wichtigeren Körpern den bisher gebräuchlichen Namen beigefügt.

Substitutionsproducte der Azokörper sind in grosser Zahl dargestellt; im Allgemeinen lassen sich Chlor, Brom, Jod, die Radicale NO_2, NH_2, SO_2OH etc. leicht, wenn auch auf indirectem Wege, in die sogenannten aromatischen Radicale einführen.

Azoderivate des Benzols.

Von Azoverbindungen sind im ersten Bande dieses Lehrbuchs (S. 444 bis 447) Azoxybenzol und Azobenzol abgehandelt, auch sind einige Nitrosubstitutionsproducte derselben beschrieben worden. Durch zahlreiche neuere Untersuchungen sind die älteren Angaben wesentlich vervollständigt resp. berichtigt.

Azoxybenzol (Azoxybenzid) = Azoxydiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O$.

Das von Zinin [1]) entdeckte Azoxybenzol krystallisirt in blassgelben, glänzenden, vierseitigen Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser gar nicht löslich; es schmilzt bei 36° und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar (s. weiter unten).

Die von Zinin angewandte Darstellungsweise, welche auf der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrobenzol beruht, ist in diesem Lehrbuch (I, 444) ausführlich beschrieben; als reducirendes Mittel wirkt bei dieser Reaction der Alkohol.

Rasenak [2]) empfiehlt eine geringe Modification dieses Verfahrens, indem er auf 2 Thle. Nitrobenzol 1 Thl. Natronhydrat und 5 bis 6 Thle. Alkohol anwendet; nach Abdestilliren des letzteren wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und mit Chlorwasser (zur Zerstörung der harzigen Nebenproducte) behandelt, und zuletzt mit Benzol das entstandene Azoxybenzol ausgezogen.

Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam [3]), welches auf Nitrobenzol in alkoholischer Lösung einwirkt, führt dasselbe leicht in Azoxybenzol über nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H = 3\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O.$$

Beim Eintragen des Amalgams muss durch öfteren Zusatz von Essigsäure dafür gesorgt werden, dass immer eine schwach saure Reaction vorhanden ist. Auch muss ein Ueberschuss des Amalgams vermieden werden, da die Reduction leicht bis zur Bildung von Azobenzol und Hydrazobenzol weiter geht. Nach Verjagen des Alkohols und des unzersetzten Nitrobenzols im Dampfstrom wird die zurückbleibende ölige Masse durch Umkrystallisiren gereinigt.

Durch geeignete Oxydationsmittel wird Azoxybenzol aus Anilin, sowie aus dem weiter unten beschriebenen Azobenzol erhalten; so entsteht durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf salzsaures Anilin neben Azobenzol Azoxybenzol [4]), sowie dieses durch Erhitzen von Azobenzol [5]) mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig auf 150° gebildet wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 328 und **114**, 217. [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 667. [3]) Alexeyeff, Jahresber. d. Chem. 1864, 525. Zeitschr. f. Chem. 1867, 33. [4]) Glaser, Zeitschr. Chem. 1866, 308. [5]) Petriew, Berl. chem. Ges. **6**, 557.

Umwandlungen des Azoxybenzols; Substitutionsproducte desselben.

Bei der trocknen Destillation des Azoxybenzols bildet sich zuerst Anilin, dann geht Azobenzol über. — Kalilauge, Ammoniak, verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf Azoxybenzol. Reducirende Mittel (z. B. Natriumamalgam) bewirken die Bildung von Hydrazobenzol; dieses geht unter Umständen in das isomere Benzidin (vergl. S. 307) über (z. B. bei Einwirkung von Salzsäure bei 100 bis 115°, von Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur). Durch Erhitzen von Azoxybenzol mit wässeriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr entsteht α-Dibromanilin[1]) (Schmelzpunkt 79 bis 80°), nach Werigo[2]) die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2Br_4$.

Durch Fünffach-Chlorphosphor wird aus Azoxybenzol Azobenzol erzeugt unter Bildung von Phosphoroxychlorid. — Phosphorbromid, PBr_5, mit einer ätherischen Lösung von Azoxybenzol zusammengebracht, bewirkt die Bildung einer unbeständigen Bromverbindung, ($C_{12}H_{10}N_2Br_3$?), aus welcher durch salpetersaures Silber unter Ausscheidung von Bromsilber Azobenzol entsteht.

Chlor selbst scheint ohne Wirkung zu sein, dagegen hat man aus zwei isomeren Chlornitrobenzolen, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\Cl\end{cases}$, durch Reduction Chlorsubstitutionsproducte des Azoxybenzols dargestellt.

Paradichlorazoxybenzol[3]), $\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\Big\}N_2O$, ist aus dem Chlornitrobenzol (vom Schmelzpunkt 83°) sowohl durch Einwirkung von alkoholischem Kali, als von Natrium, in haarfeinen, blassgelben Nadeln erhalten worden; es schmilzt bei 155 bis 156°, ist sublimirbar, in Wasser vollkommen unlöslich.

Das isomere Metadichlorazoxybenzol[4]) wird durch Kochen von 5 Thln. Metachlornitrobenzol (Schmelzpunkt 44,4°) mit 4 Thln. Kalihydrat und 25 Thln. Alkohol dargestellt; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bildet es glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 97° schmelzen, bei 180° sublimiren.

Tetrachlorazoxybenzol[5]), $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$, aus Dichlornitrobenzol, $C_6H_3Cl_2NO_2$, durch alkoholische Kalilauge erhalten, bildet kleine, hellgelbe Nadeln, welche bei 141,5° schmelzen.

---

[1]) Sendzink, Jahresber. d. Chem. 1870, 779. [2]) Zeitschr. Chem. 1868, 210. [3]) Heumann, Berl. Ber. **5**, 910; Hofmann und Geyger, daselbst 915. [4]) Laubenheimer, Berl. Ber. **8**, 1623. [5]) Daselbst, **7**, 1600 und **8**, 1627.

Paradibromazoxybenzol[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2O$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 126°) erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 172° (175°, Werigo) schmelzen.

Metadibromazoxybenzol[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2O$, aus Metabromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56°), durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, bildet hellgelbe, bei 111 bis 111,5° schmelzende Prismen, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht in heissem, in Aether und Benzol löslich.

Metadijodazoxybenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2O$, aus Metajodnitrobenzol (Schmelzpunkt 56°) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali dargestellt, krystallisirt in gelben Nadeln.

Paradijodazoxybenzol, isomer dem vorigen, wird aus dem Parajodnitrobenzol in hellgelben, bei 199° schmelzenden Platten erhalten.

Nitroderivate des Azoxybenzols. Durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Azoxybenzol bilden sich zwei isomere Mononitroazoxybenzole[4]), $= \left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2O$, von denen das eine sehr schwer in Alkohol und Aether löslich ist, das andere, Isonitroazoxybenzol, in beiden Mitteln sich leicht löst. Auf dies Verhalten gründet sich die Trennung beider Verbindungen; zur Darstellung erwärmt man 1 Thl. Azoxybenzol mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. bis zum Eintritt der Reaction, welche durch Abkühlen zu mässigen ist; nach dem Auswaschen des Products mit Wasser wird der Rückstand mit Alkohol behandelt.

Das schwerlösliche Nitroazoxybenzol fällt aus seiner heissen alkoholischen Lösung in gelben krystallinischen Flocken aus; Salpetersäure, welche es leichter löst, setzt es in Nadeln ab, welche bei 153° schmelzen.

Isonitroazoxybenzol, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, krystallisirt in gelben Tafeln oder Prismen; aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung scheidet es sich als erstarrendes Oel ab; es schmilzt bei 49° und erleidet, höher erhitzt, Zersetzung unter schwacher Verpuffung.

Nitrodichlorazoxybenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClNO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2O$, ist durch Auflösen des oben beschriebenen Paradichlorazoxybenzols in warmer rau-

---

[1]) Hofmann u. Geyger, a. a. O. [2]) Gabriel, Berl. chem. Ges. **9**, 1405. [3]) Gabriel, a. a. O. 1410. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **75**, 71; Zinin, daselbst **114**, 217.

chender Salpetersäure dargestellt und bildet kleine, bei 134° schmelzende Nadeln.

Trinitroazoxybenzol[1]), $C_{12}\begin{Bmatrix}H_7\\(NO_2)_3\end{Bmatrix}N_2O$, durch Einwirkung eines Gemenges von 2 Thln. concentrirtester Salpetersäure und 1 Thl. englischer Schwefelsäure auf Azoxybenzol erhalten, krystallisirt aus einer Lösung von mässig concentrirter Salpetersäure in gelben, bei 152° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht neben Trinitroazobenzol beim Erhitzen von Azobenzol mit möglichst starker Salpetersäure[2]). Durch Einwirkung von Chromsäure (in Eisessig gelöst) bei 180° werden Oxyverbindungen erhalten, und zwar Oxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}\begin{Bmatrix}H_6\\OH\\(NO_2)_3\end{Bmatrix}N_2O$, in feinen Nadeln, bei längerer Einwirkung:

Dioxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}\begin{Bmatrix}H_5\\(OH)_2\\(NO_2)_3\end{Bmatrix}N_2O$, welches explosive, bei 52° schmelzende Krystalle bildet.

Tetranitroazoxybenzol[3]), $C_{12}\begin{Bmatrix}H_6\\(NO_2)_4\end{Bmatrix}N_2O$, soll sich durch Oxydation von Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$, mit rauchender Salpetersäure bilden.

Amidoazoxybenzol[4]), $C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{Bmatrix}N_2O$, entsteht leicht durch Reduction des schwer löslichen Nitroazoxybenzols (s. vor. S.) mittelst alkoholischen Schwefelammoniums neben dem weiter unten beschriebenen Amidoazobenzol. Die salzsauren Verbindungen beider Basen lassen sich durch Alkohol, in welchem das salzsaure Amidoazobenzol schwerer löslich ist, trennen. Die Base, welche einsäurig ist, bildet rhombische, bei 138,5° schmelzende Tafeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird das Amidoazoxybenzol (wie auch das Amidoazobenzol) zu Anilin und β-Phenylendiamin (s. S. 253) reducirt.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol[5]), $\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\begin{Bmatrix}CH_3\\CH_3\end{Bmatrix}\end{Bmatrix}_2\right)N_2O$, ein Substitutionsproduct des für sich nicht bekannten Diamidoazoxybenzols, krystallisirt aus Alkohol in braunen, stark glänzenden Nadeln, ist in

---

[1]) G. A. Schmidt, Jahresber. d. Chem. 1869, 421. [2]) Petriew, Berl. Ber. **6**, 557. [3]) Fleischer, Berl. Ber. **9**, 992. [4]) G. A. Schmidt, Zeitschr. Chem. 1869, 417. [5]) Schraube, Berl Ber. **8**, 619.

Wasser und Aether schwer, in Alkohol, namentlich Chloroform, leicht löslich. Dasselbe entsteht durch gelindes Erwärmen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, mit einem Ueberschuss alkoholischen Kalis; es hat den Charakter einer zweisäurigen Base. Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper zu Dimethylphenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (vergl. S. 258), reducirt.

Azobenzol (Azobenzid) = Azodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2$.

Das von Mitscherlich [1]) entdeckte Azobenzol bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbrothe Blättchen oder Tafeln, welche bei 66,5° schmelzen, bei 293° unzersetzt sieden, in Wasser kaum, in Alkohol oder Aether leicht löslich sind.

Die ältere Darstellungsmethode, Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali, ist schon beschrieben (dies Lehrb. I, 446); das zuerst gebildete Azoxybenzol wird weiter reducirt; das rothbraun gefärbte Destillat wird zur Entfernung des beigemengten Anilins mit Schwefelsäure behandelt. Auch durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Nitrobenzol kann Azobenzol in geringer Menge gewonnen werden; wie bei Gegenwart von Alkohol dieser reducirend wirkt, so in diesem Falle ein Theil des Nitrobenzols.

Sehr zweckmässig wendet man zur Reduction des Nitrobenzols Natriumamalgam [2]) an, welches man in die Lösung des ersteren in wasserhaltigem Aether einträgt; man erhält so 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an Azobenzol. — Auch bei Reduction des Nitrobenzols mit Essigsäure und der dreifachen Menge Eisenfeile [3]) entsteht neben Anilin Azobenzol (etwa $^1/_3$ des angewandten Nitrobenzols). — Dass Azobenzol durch Oxydation von salzsaurem Anilin mit übermangansaurem Kali entsteht, wurde oben (S. 369) erwähnt.

Azoxybenzol, liefert, vorsichtig erhitzt, bei der trocknen Destillation Azobenzol (am besten mengt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Kochsalz).

Azobenzol bildet sich ferner durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Nitrosobenzol [4]) nach der Gleichung:

---

[1]) Pogg. Ann. **32**, 224 und Ann. Chem. Pharm. **12**, 311. [2]) Rasenak, Berl. Ber. **5**, 364. Alexeyeff u. Werigo bedienen sich einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol. [3]) Vergl. dies Lehrb. I, 1048. [4]) Baeyer, Berl. Ber **7**, 1638.

$$C_6H_5(NO) + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Auch ist Azobenzol bei der Reaction von Natrium auf in Aether gelöstes Parabromanilin erhalten worden [1]). Jedenfalls hat sich zuerst Hydrazobenzol gebildet, welches durch Oxydation in Azobenzol umgewandelt ist:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,Na = 2\,NaBr + (C_6H_5)_2N_2H_2.$$

Umwandlungen und Substitutionsproducte des Azobenzols.

Wird Azobenzol rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure, Anilin, Benzol, Diphenyl und Azophenylen (s. dieses), während Kohle zurückbleibt. — Reducirende Mittel (z. B. Natriumamalgam, Schwefelammonium, Zinkstaub in alkalischer Lösung etc.) führen dasselbe in Hydrazobenzol über (s. weiter unten); bei Anwendung von schwefliger Säure (in alkoholischer Lösung) entsteht das isomere Benzidin (vergl. S. 307 ff.).

Durch Einwirkung von Brom bilden sich Additionsproducte (Werigo [2]); die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ krystallisirt in goldgelben, bei 205° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, welche in Alkohol, sowie Aether schwer löslich sind. Das Azobenzol soll nach Werigo 6 Atome Brom aufnehmen können.

Dasselbe bildet mit Benzol eine lockere Verbindung [3]) $C_{12}H_{10}N_2 . C_6H_6$, welche sich aus einer Lösung des Azobenzols in Benzol in schiefen, rhombischen Prismen ausscheidet, bei 38° schmilzt und an der Luft Benzol verliert (Toluol vereinigt sich nicht mit Azobenzol).

Von den Substitutionsproducten des Azobenzols sind folgende hier aufzuführen:

Paradichlorazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch Destillation des Paradichlorazoxybenzols (S. 370) mit alkoholischem Kali und krystallisirt in gelben, bei 184° schmelzenden Nadeln.

Paradibromazobenzol [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2$, durch directe Einwirkung von Brom auf Azobenzol, oder durch Reduction von Nitrobrombenzol (Schmelzpunkt 125°) mittelst alkoholischen Kalis erhalten, krystallisirt (aus Benzol) in gelben, bei 205° schmelzenden Nadeln; es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, es sublimirt unzersetzt. Durch

---

[1]) Anschütz u. Schultz, Berl. Ber. **9**, 1398. [2]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 176 und **165**, 189 ff. [3]) G. A. Schmidt, Berl. Ber. **5**, 1106. [4]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. **165**, 189.

Schwefelammonium erhält man das Paradibromhydrazobenzol, durch rauchende Schwefelsäure die Sulfonsäure, $(C_{12}H_7Br_2N_2)SO_2OH$, durch starke Salpetersäure Nitrosubstitutionsproducte.

Tetrabromazobenzol[1]), $C_{12}H_6Br_4N_2$, krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden, bei etwa 320° schmelzenden Nadeln, ist schwer in Alkohol und Aether löslich; es entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine heisse Lösung von Azobenzol in Alkohol.

Wird dieses mit überschüssigem Brom unter Zusatz von Jod im geschlossenen Rohr stark (zuletzt auf 350°) erhitzt, so ist das Endproduct Perbrombenzol; die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2 + 11\,Br_2 = 2\,C_6Br_6 + 10\,HBr + N_2.$$

Ganz entsprechend bildet sich durch starkes Erhitzen von Azobenzol mit Chlorjod Perchlorbenzol, C_6Cl_6, unter Ausscheidung des Stickstoffs.

Metadibromazobenzol[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht aus dem S. 381 beschriebenen Metadibromhydrazobenzol durch Erwärmen mit Eisenchloridlösung und krystallisirt in feinen, bei 125,5° schmelzenden Nadeln.

Metadijodazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2$, auf ganz entsprechende Weise aus dem Metadijodhydrazobenzol (S. 381) dargestellt, bildet orangerothe, bei 150° schmelzende Nadeln.

Paradijodazobenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2$, aus dem Paradijodhydrazobenzol (s. S. 381), durch Behandeln mit Eisenchlorid gewonnen, bildet röthliche Schuppen vom Schmelzpunkt 237°.

Mono- und Di-Nitroazobenzol bilden sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azobenzol. Darstellung und Eigenschaften beider Verbindungen sind schon beschrieben (dies Lehrb. I, 446, 447).

Das durch Erwärmen mit stärkster Salpetersäure aus Azobenzol entstehende Trinitroazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$ (vergl. S. 372), bildet bei 112° schmelzende Nadeln.

Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid), $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, ist früher häufig beobachtet worden, ohne dass seine Zusammensetzung und Constitution richtig erkannt wurden. Mehrere Farbenreactionen[4]) des

---

[1]) Werigo, a. a. O. S. 200. [2]) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1407. [3]) Gabriel, Berl. Ber. 9, 1409. [4]) Vergl. Griess u. Martius, Zeitschr. f. Chem. 1866, 132. Amidoazobenzol ist die Base des Anilingelbs.

Anilins bei Einwirkung oxydirender Mittel (salpetrige Säure, Antimonsäure etc.) beruhen auf Bildung des Amidoazobenzols, während man früher die Entstehung von Rosanilin vermuthete. Theoretisch interessant ist die Bildungsweise dieses Körpers aus dem isomeren Diazoamidobenzol [1]). Die Identität der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung mit der durch Reduction des Nitroazobenzols dargestellten, ist neuerdings [2]) festgestellt worden.

Das Amidoazobenzol krystallisirt aus Alkohol in gelben rhombischen Nadeln, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; sie schmelzen bei 127,5° und sind unzersetzt flüchtig.

Zur Darstellung des Amidoazobenzols empfiehlt es sich, von Diazobenzolverbindungen auszugehen:

Man lässt nach Kekulé reines Diazoamidobenzol (über dessen Darstellung s. Diazoverbindungen) in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ seines Gewichts salzsauren Anilins zwei bis drei Tage stehen; aus der braun gewordenen Lösung fällt Wasser mehr oder weniger reines Amidoazobenzol, welches am besten durch Kochen mit Salzsäure von anhaftendem Diazoamidobenzol befreit wird. Das so erhaltene, in violettblauen Nadeln krystallisirende, salzsaure Amidoazobenzol, $C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{Bmatrix}N_2 \cdot HCl$, wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in Lösung durch Ammoniak zersetzt, die ausgefällte Base endlich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (oder auch durch Destillation) gereinigt.

Man kann auch Amidoazobenzol durch Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf salzsaures Anilin in alkoholischer Lösung, ferner durch Einleiten von salpetriger Säure in eine erwärmte Lösung von Anilin in Alkohol erhalten. — Alle diese Methoden beruhen auf der interessanten Umwandlung des Diazoamidobenzols,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\H\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}N\Big\}N_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\Big\}N\,N\begin{Bmatrix}H\\C_6H_5\end{Bmatrix},$$

in das isomere Amidoazobenzol, $C_6\begin{Bmatrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{Bmatrix}N_2$ (über diese Umlagerung s. Diazoamidobenzol).

Zu erwähnen ist hier die Entstehung von Amidoazobenzol aus dem weiter unten beschriebenen Diazobenzoldimethylamid [3]) durch Einwirkung von salzsaurem Anilin nach der Gleichung:

---

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866, 691; s. auch weiter unten Diazoamidobenzol. [2]) G. Schmidt, Berl. Ber. **5**, 480. [3]) Baeyer u. Jäger, Berl. Ber. **8**, 151.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl = C_6\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}NCl.$$

Von anderen Bildungsweisen des Amidoazobenzols, welche sich nicht zur Darstellung eignen, seien noch einige erwähnt: Durch allmälige Einwirkung von Bromdampf auf Anilin [1]) entsteht neben Brom- und Dibrom-Anilin bromwasserstoffsaures Amidoazobenzol.

Durch Reduction des Nitroazobenzols mittelst Schwefelammonium wird, wie schon erwähnt, Amidoazobenzol gebildet, welches auch neben Amidoazoxybenzol durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitroazoxybenzol entsteht (s. S. 372).

Das Amidoazobenzol ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze durch Kochen mit Wasser zerlegt werden. Sie sind meist roth oder violett gefärbt, in sauren Lösungen intensiv roth. Die Salze sind in Wasser schwer löslich; das salzsaure (s. oben) ist besonders charakteristisch.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure zerfällt die Base in Anilin und β-Phenylendiamin (S. 253):

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2 + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

Bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Amidoazobenzol Chinon, $C_6H_4O_2$.

Durch Erhitzen gleicher Molecüle salzsauren Amidoazobenzols und salzsauren Anilins mit dem doppelten Gewicht Alkohol auf 160° entsteht das salzsaure Salz einer Base, $C_{18}H_{15}N_3$, Azodiphenylblau [2]) genannt, nach folgender Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_3N + C_{18}H_{15}N_3.$$

Das als Diamidoazobenzol, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}N_2$, früher aufgefasste Diphenin besitzt nach J. Lermontoff die Formel $C_{12}H_{14}N_4$ und ist unter den Derivaten des Hydrazobenzols beschrieben [3]) (s. S. 382).

Triamidoazobenzol [4]), $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_7\\(NH_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$, ist in dem als Phenylenbraun (vergl. S. 256) in den Handel gebrachten Farbstoff (durch Zersetzung von salzsaurem Metaphenylendiamin mit salpetrigsaurem Kali dar-

---

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866, 689. [2]) Hofmann u. Geyger, Berl. Ber. **5**, 472. Vergl. auch S. 259. [3]) Während des Druckes erschien eine Abhandlung A. W. Hofmann's (Berl. chem. Ges. **10**, 213), in welcher er zeigt, dass der als Chrysoidin in den Handel gebrachte Farbstoff salzsaures Diamidoazobenzol ist. [4]) Caro u. Griess, Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

gestellt) neben zwei anderen Basen enthalten. Durch Auskochen des mit Salzsäure behandelten, dann mit Ammoniak ausgefällten Farbstoffs mit Wasser erhält man in Lösung diese Base, welche aus Alkohol in gelbbraunen, bei 137° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Entstehung des Körpers kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\underbrace{2\,\left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Phenylendiamin.}} + HNO_2 = 2H_2O + C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NH_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$$

Das Triamidoazobenzol ist eine zweisäurige Base.

Als Oxyazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, ist das zuerst von Griess [1]) aus salpetersaurem Diazobenzol dargestellte Phenoldiazobenzol (s. dieses) zu betrachten. Dasselbe krystallisirt in kleinen, rhombischen, bei 148° schmelzenden Prismen. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung [2]) von salpetersaurem Diazobenzol auf eine wässerige Lösung von Phenolkalium nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + C_6H_5OK = KONO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Ferner erhält man Oxyazobenzol als Product einer complicirten Reaction von essigsaurem Anilin auf Nitrosophenol [3]), $C_6\left.\begin{matrix}H_4\\NO\end{matrix}\right\}OH$. Erwärmt man dieses mit einem Ueberschuss des ersteren, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel; nach dem Auswaschen der erstarrten Masse mit Wasser zieht man durch heisses verdünntes Ammoniak das Oxyazobenzol aus und fällt dasselbe aus der Lösung durch Essigsäure. Die Bildung des Körpers erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6\left.\begin{matrix}H_4\\NO\end{matrix}\right\}OH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2.$$

Neben dieser Reaction vollziehen sich noch andere Processe; es entsteht u. a. das Azophenin, $C_{36}H_{29}N_5O$.

Das Oxyazobenzol ist sehr beständig; es besitzt die Eigenschaften einer einbasischen Säure. Die Silberverbindung, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\OAg\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung des Oxyazobenzols mit salpetersaurem Silber als gelber oder scharlachrother amorpher Niederschlag; die Bleiverbindung ist gelb und amorph.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 84. [2]) Kekulé u. Hidegh, Berl. Ber. **3**, 233. [3]) C. Kimich, Berl. Ber. **8**, 1026.

Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Oxyazobenzol entsteht die Sulfonsäure: $\left(C_{12}\begin{matrix}H_8\\OH\end{matrix}\right\}N_2\Big)SO_2OH$. Wäre das Oxyazobenzol, wie Griess annimmt, Phenoldiazobenzol, $\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\Big\}NOC_6H_5$, so würde dasselbe sicherlich bei dieser Reaction unter Entwickelung von Stickstoff zerfallen.

Dioxyazobenzol[1]), $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\Big\}N_2$, wird erhalten durch Vermischen einer verdünnten, wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin und Kalilauge; durch Zusatz von Salzsäure entsteht ein schön rother Niederschlag von obiger Zusammensetzung; aus Aether krystallisirt er in rothen Nadeln. Die Bildung des Dioxyazobenzols ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\Big\}N(ONO_2) + C_6H_4(OH)_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\Big\}N_2 + HONO_2.$$

Azobenzolsulfonsäure[2]), $C_{12}H_9N_2SO_2OH$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in orangerothen Blättern, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Zur Darstellung wird 1 Thl. Azobenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 130° erhitzt, sodann nach Zufügen des doppelten Volumen Wasser die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselbe ist einbasisch und bildet gut krystallisirende Salze. Durch Schmelzen des Kalisalzes mit überschüssigem Alkali entsteht nach Griess Phenoldiazobenzol; gerade diese Reaction spricht dafür, dass letzteres als Oxyazobenzol aufzufassen ist.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das Ammoniaksalz der Säure entsteht schliesslich Benzidinsulfonsäure, $C_{12}H_7(NH_2)_2SO_2OH$, vorübergehend bildet sich wahrscheinlich die isomere Hydrazobenzolsulfonsäure.

Hydrazobenzol = Hydrazodiphenyl, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\}N_2H_2$.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Azoxy- und dem Azo-benzol durch Einwirkung reducirender Mittel (Natriumamalgam, Schwefelammonium) ist schon oben (S. 369 und 370) erwähnt. Die grosse Leichtigkeit, mit der Hydrazobenzol in das isomere Benzidin (s. S. 307 ff.) umgewandelt wird, war die Ursache, dass ersteres längere Zeit übersehen wurde[3]).

Das Hydrazobenzol bildet Tafeln, welche bei 131° schmelzen, in

---

[1]) Baeyer u. Jäger, Berl. Ber. **8**, 151. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **131**, 89; vergl. auch Skandarow, Berl. Ber. **3**, 873. [3]) Vergl. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 424.

Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; es hat einen campherartigen Geruch. — Zur Darstellung leitet man in eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von Azobenzol Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit nach Abscheidung von Schwefel farblos geworden ist; aus dieser wird durch Wasser das Hydrazobenzol ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt [1]).

Umwandlungen, Substitutionsproducte des Hydrazobenzols.

Die interessante Umlagerung des Hydrazobenzols, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2H_2$, in das isomere Benzidin, welches als Diamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$, aufzufassen ist, erfolgt besonders leicht, wenn Mineralsäuren, selbst in starker Verdünnung, auf Hydrazobenzol einwirken. Während dieses keine basischen Eigenschaften besitzt, ist das Benzidin eine starke zweisäurige Base. Daher löst sich ersteres in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure etc. auf, indem sich durch Umlagerung Benzidinsalze bilden, während dasselbe in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich ist. Die verschiedene Natur beider isomerer Körper ist höchst bemerkenswerth.

Hydrazobenzol wird sehr leicht durch Oxydation in Azobenzol übergeführt, aus welchem es durch Anlagerung von Wasserstoff entstanden ist. Chlor, Brom, chromsaures Kali etc. bewirken diese Oxydation sehr schnell, allmälig erfolgt dieselbe bei Berührung des Hydrazobenzols mit Alkohol und Luft. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung [2]) entstehen zuerst gelbe Nadeln, wahrscheinlich die Nitrosoverbindung $(C_6H_5)_2N_2(NO)_2$ nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + N_2O_3 = H_2O + (C_6H_5)_2N_2(NO)_2.$$

Dieser sehr unbeständige Körper zerfällt sehr leicht in Stickoxyd und Azobenzol.

Destillirt man Hydrazobenzol für sich, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_2N_2H_2 = (C_6H_5)_2N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

in Azobenzol und Anilin.

Mit Reductionsmitteln (alkoholischer Kalilauge, Natriumamalgam und Alkohol) erhitzt, wird das Hydrazobenzol grösstentheils in Anilin übergeführt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + H_2 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

---

[1]) Erwähnt sei, dass bei Oxydation von salzsaurem Anilin mittelst übermangansaurem Kali sich auch Hydrazobenzol bildet (Glaser). [2]) Baeyer, Berl. Ber. 2, 682.

Substitutionsproducte des Hydrazobenzols sind nicht direct aus diesem darzustellen.

Paradichlorhydrazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2H_2$, ist aus dem Paradichlorazoxybenzol (S. 370) durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt worden; es krystallisirt in wasserhellen, bei 122° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich löslich sind. An der Luft geht dasselbe in Dichlorazobenzol (s. S. 374) über.

Das isomere Metadichlorhydrazobenzol ist auf analoge Weise aus dem Metadichlorazoxybenzol (S. 370) erhalten und bildet glänzende, bei 94° schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid Metadichlorazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2$ (bei 101° schmelzende Nadeln), liefert. Analog dem Hydrazobenzol geht obige Verbindung mit Säuren leicht in Dichlorbenzidin über.

Metadibromhydrazobenzol[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2H_2$, aus Metadibromazoxybenzol (S. 371) durch Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entstehend, bildet schwach röthlich gefärbte Prismen (Schmelzpunkt 107 bis 109°).

Die isomere Paraverbindung[2]) schmilzt bei 130°; sie scheint trimorph zu sein.

Paradijodhydrazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2H_2$, in gleicher Weise aus Paradijodazoxybenzol (S. 371) dargestellt, krystallisirt in glatten Nadeln, schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Metadijodhydrazobenzol, der vorigen Verbindung isomer, bildet kuglige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 89 bis 90°.

Dinitrohydrazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2H_2$, entsteht durch Behandeln des Dinitroazobenzols (s. S. 375) mit kaltem Schwefelammonium[3]); es bildet gelbe, bei 220° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Dinitroazobenzol und Nitranilin[4]) vom Schmelzpunkt 110° nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2H_2 = C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Einwirkung einer siedenden Lösung von Schwefelammonium in Alkohol auf Dinitroazobenzol entsteht durch Umwandlung der Nitro-

---

[1]) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1406. [2]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 165, 193. [3]) J. Lermontoff, Berl. Ber. 5, 231. [4]) Vergl. dies Lehrb. III, 1, 154.

in die Amido-Gruppen und durch Anlagerung von Wasserstoff: Diphenin, $C_{12}H_{14}N_4$, welches nach J. Lermontoff (a. a. O.) nicht als Diamidoazobenzol [1]), sondern als ein Diamidohydrazobenzol,

$$C_{12}\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\Big\} N_2H_2,$$

aufzufassen ist.

Das Diphenin ist eine zweisäurige Base. Um dasselbe darzustellen, wird nach beendigter Einwirkung des Schwefelammoniums ein Theil des Alkohols abdestillirt, nach dem Zusatz von Wasser und Salzsäure heiss filtrirt und dann durch Ammoniak die Base krystallinisch gefällt. Das in kaltem Wasser unlösliche saure schwefelsaure Salz kann zur weiteren Reinigung dienen, indem es in heisser Salzsäure gelöst und durch Ammoniak zersetzt wird.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Schwefelammonium oder anderen Reductionsmitteln geht das Diphenin in Para-Phenylendiamin über:

$$C_{12}\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\Big\} N_2H_2 + H_2 = 2\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\Big\} N_2.$$

Wird das Diphenin mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Chinon, $C_6H_4O_2$.

Ein dem Diphenin isomeres Diamidohydrazobenzol, auch Hydrazoanilin [2]) genannt, ist durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Metanitroanilin (Schmelzpunkt 110°; s. S. 154) erhalten worden nach der Gleichung:

$$2\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\Big\} N + 10H = 4H_2O + C_{12}H_{14}N_4.$$

Das nach Beendigung der Reaction durch Wasser ausgefällte, aus Alkohol umkrystallisirte Diamidohydrazobenzol ist eine zweisäurige Base, welche in goldgelben, bei 140° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt; in Wasser ist dasselbe nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die in Alkohol schwer löslichen Salze werden durch Zusatz der betreffenden Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base leicht gewonnen. Das salzsaure, $C_{12}H_{14}N_4 . 2HCl$, bildet goldglänzende Blättchen, das salpetersaure, sowie schwefelsaure sind gelbe krystallinische Niederschläge.

Aus den beiden anderen Nitroanilinen konnten bisher keine Hydrazoverbindungen dargestellt werden.

---

[1]) Nach Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **75**, 74; s. auch Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 423. [2]) Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. **135**, 162.

Azoderivate des Phenols, C_6H_5OH.

Die Versuche, aus den bekannten drei Nitrophenolen von der Zusammensetzung $C_6\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\Big\}OH$ durch Reduction Azoverbindungen darzustellen, führen zu keinem Resultat; ebensowenig sind solche Körper durch geeignete Oxydation der Amidophenole, $\begin{matrix}C_6H_4OH\\H_2\end{matrix}\Big\}N$, gewonnen worden. Es ist kaum zu bezweifeln, dass je drei isomere Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Phenole existiren. Von allen diesen ist bisher nur ein Azophenol, $(C_6H_4OH)_2N_2$, dargestellt; ein Chlorderivat desselben ist genauer untersucht.

(Ortho?) Azophenol[1], $\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\Big\}N_2$, ist durch Schmelzen von Nitrosophenol, $C_6\begin{matrix}H_4\\NO\end{matrix}\Big\}OH$, mit Kalihydrat bei 180° erhalten worden, jedoch nicht genauer untersucht. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird durch Salzsäure das Azophenol als krystallinischer, bei 214° schmelzender Niederschlag ausgeschieden; es ist in Alkohol, in Alkalien leicht, in Wasser und Aether schwer löslich.

Orthodichlorazophenol[2], $\begin{matrix}C_6H_3ClOH\\C_6H_3ClOH\end{matrix}\Big\}N_2$, ist durch geeignete Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Orthoamidophenol (s. dies Lehrb. III, 1, 166) dargestellt. Dasselbe bildet gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Eisessig; es schmilzt bei 86°, verflüchtigt sich bei dieser Temperatur merklich, lässt sich jedoch beim stärkeren Erhitzen nicht ohne Zersetzung destilliren, wohl aber mit Wasserdämpfen.

Das Orthodichlorazophenol besitzt einen anhaftenden, an Chinon erinnernden Geruch.

Zu seiner Darstellung lässt man zu einer Lösung von 3 Gramm salzsauren Orthoamidophenols (in 150 Gramm Wasser) eine concentrirte Chlorkalklösung tropfenweise hinzutreten; unter Abscheidung des Orthodichlorazophenols nimmt die Flüssigkeit eine stark violette Färbung an, welche mit Beendigung der Einwirkung in Gelb überspringt. Die Reaction erfolgt genau nach der Gleichung:

$$2\ \begin{matrix}C_6H_4OH\\H_3\end{matrix}\Big\}NCl + 4\,Cl_2 = \begin{matrix}C_6H_3ClOH\\C_6H_3ClOH\end{matrix}\Big\}N_2 + 8\,HCl.$$

---

[1]) Jaeger, Berl. Ber. 8, 1499. [2]) Schmitt u. Bennewitz, Journ. pr. Chem. [2] 8, 1 ff.

Das ausgeschiedene Orthodichlorazophenol wird durch Auswaschen von Chlorcalcium befreit, es kann auch durch Destillation im Dampfstrom leicht rein erhalten werden.

Längeres Kochen mit Wasser, Behandeln mit Alkalien, sowie concentrirter Schwefelsäure zersetzen das Dichlorazophenol unter Bildung humusartiger Substanzen. — Durch Reduction mit Zinn oder Zink und Salzsäure wird das ursprüngliche Orthoamidophenol regenerirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6\{H_3, Cl, OH \\ C_6\{H_3, Cl, OH \end{matrix}\right\} N_2 + 4\,H_2 = 2\left\{\begin{matrix} C_6H_4\,OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Auffallen muss die Thatsache, dass bei dieser Reaction das sonst im Phenylradical so fest gebundene Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt wird.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure, besser noch einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, auf in Wasser suspendirtes Dichlorazophenol wird dieses ganz glatt in Orthoamidophenolsulfosäure, $C^6\{H_3, NH_2, OH\}\,SO_2OH$, umgewandelt nach der Gleichung:

$$\left(C_6\{H_3, Cl, OH\}_2\right) N_2 + 4\,SO_2 + 6\,H_2O = 2\,C_6\{H_3, NH_2, OH\}\,SO_2OH + 2\,HCl + 2\,SO_2(OH)_2$$

oder bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Natron, welches selbst nicht durch die Amidophenolsulfosäure zersetzt wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left(C_6\{H_3, Cl, OH\}_2\right) N_2 + 4\left\{\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} SO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_6\{H_3, NH_2, OH\}\,SO_2OH + 2\,NaCl + \underbrace{2\left\{\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} SO_4}$$

Saures schwefelsaures Natron.

Das dem Orthoamidophenol isomere Paramidophenol (vergl. S. 167) liefert mit Chlorkalk behandelt, kein entsprechendes Dichlorazophenol, sondern wird weiter zersetzt.

Die Aethylverbindung des Orthoazophenols, $\left(C_6\{H_4, OC_2H_5\}_2\right) N_2$, scheint nach einer Angabe von Schmitt [1]) darstellbar zu sein, und zwar

[1]) A. a. O. S. 1, Anm.

durch Reduction des Orthonitrophenetols, $C_6H_4NO_2(OC_2H_5)$, mit alkoholischer Kalilauge.

Azoverbindungen des Resorcins[1]),

von sehr complicirter Zusammensetzung und unbekannter Constitution, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin. Das erste Reactionsproduct, das sogenannte Diazoresorcin entsteht nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4(OH)_2 + N_2O_3 = 3\,H_2O + \underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazoresorcin.}}$$

Wahrscheinlich entsteht zuerst Nitrosoresorcin[2]), $C_6\begin{Bmatrix}H_3\\NO\end{Bmatrix}(OH)_2$, und auf dieses wirkt dann Resorcin ein nach der Gleichung:

$$2\,C_6\begin{Bmatrix}H_3\\NO\end{Bmatrix}(OH)_2 + C_6H_4(OH)_2 = 2\,H_2O + C_{18}H_{12}N_2O_6.$$

Das Diazoresorcin (welches mit den wahren Diazoverbindungen in keiner Beziehung steht) bildet braune Krystallkörner. Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Diazoresorcin der Körper $C_{36}H_{18}N_4O_9$, Diazoresorufin genannt. Durch nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) erhält man salzsaures Hydrodiazoresorufin,

$$C_{36}H_{30}N_4O_9 \,.\, 3\,HCl,$$

durch Einwirkung von starker Salpetersäure salpetersaures Tetrazoresorcin, $C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$.

Gemischte Azoverbindungen.

Die in diesem Abschnitte abzuhandelnden Verbindungen sind zuerst von V. Meyer in Gemeinschaft mit verschiedenen Chemikern durch eine theoretisch höchst wichtige Reaction erhalten worden; es sind Körper, welche ausser einem aromatischen Radical eine zu den Fettsäuren in naher Beziehung stehende Atomgruppe enthalten. Der wichtigste Repräsentant ist das Azonitroäthylphenyl[3]), $C_2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\H_4\\NO_2\end{Bmatrix}N_2$, welches man als Azo-

---

[1]) Weselsky, Berl. chem. Ges. **4**, 32, 613. [2]) Baeyer u. Caro, Berl. chem. Ges. **7**, 966. [3]) V. Meyer u. Ambühl, Berl. chem. Ges. **8**, 751.

benzol auffassen kann, in welchem das eine Phenylradical durch Nitroäthyl, $C_2H_4NO_2$, ersetzt ist. Die Bildungsweise dieser Verbindung, sowie ihrer Homologen, ist besonders interessant, weil sich hierbei (vergl. S. 376 und 378) zeigt, dass Diazoverbindungen in Azoverbindungen leicht umgewandelt werden können. Diese gemischten Azokörper entstehen durch Einwirkung von schwefelsaurem (resp. salpetersaurem) Diazobenzol oder Substitutionsproducten (deren Darstellung siehe unter Diazoverbindungen) auf die Natriumverbindungen der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Das Anfangsglied der gemischten Azoverbindungen ist das Azonitromethylphenyl[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, welches aus Alkohol in feinen, kirschrothen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Prismen krystallisirt, bei 153° unter partieller Zersetzung schmilzt und stärker erhitzt verpufft. — Zu seiner Darstellung lässt man auf eine stark verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitromethan, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2,\\Na\end{matrix}\right.$ eine verdünnte Auflösung der äquivalenten Menge salpetersauren Diazobenzols[2]) einwirken. Das Azonitromethylphenyl scheidet sich als kirschrothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches gewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Schwefelsäure wieder ausgefällt wird; zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Entstehung des Körpers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CH_2NO_2Na + \underbrace{C_6H_5N_2ONO_2}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} = NaONO_2 + \left.\begin{matrix}CH_2NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$$

Das Azonitromethylphenyl ist, wie seine Homologen, mit stark sauren Eigenschaften begabt, welche durch die Gegenwart der Nitrogruppe bedingt sind; Salze desselben sind noch nicht beschrieben. Sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, in welcher es sich mit intensiv blauvioletter Farbe löst, kann zum Nachweis von Spuren desselben dienen. Durch Zusatz von Wasser wird die Substanz in rothen Flocken wieder ausgefällt.

Azonitroäthylphenyl[3]), $C_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Einwirkung wässeriger, ziemlich verdünnter Lösungen von Natriumnitroäthan, $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}Na$, und von schwefel- oder salpeter-saurem Diazobenzol dargestellt worden; es bildet sich nach der Gleichung:

---

[1]) P. Friese, Berl. chem. Ges. 8, 1078. [2]) Ueber die zweckmässigste Darstellung nach V. Meyer und Ambühl siehe weiter unten S. 398. [3]) V. Meyer u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 8, 751.

$$C_2\begin{Bmatrix}H_4\\NO_2\end{Bmatrix}Na + C_6H_5N_2OSO_2OH = \begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\Big\}SO_4 + C_2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\H_4\\NO_2\end{Bmatrix}N_2$$

Schwefelsaures Diazobenzol.

Das als gelbes, rasch erstarrendes Oel sich ausscheidende Azonitroäthylphenyl wird durch Lösen in Kalilauge, Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So dargestellt, bildet dasselbe orangefarbene rechtwinklige Blättchen, welche bei 136 bis 137° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, kann mit Wasser, auch Kalilauge (welche ihn mit blutrother Farbe löst) gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Das Azonitroäthylphenyl ist eine starke Säure, und zwar nach den gewöhnlichen Salzen eine zweibasische, falls man diese Salze nicht als basische auffasst. Das Kaliumsalz, $C_2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\H_2\\NO_2\\K_2\end{Bmatrix}N_2 + 4H_2O$ (oder als basisches Salz, $C_2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\H_3\\NO_2\\K\end{Bmatrix}N_2 + KOH + 3H_2O$), wird durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu der freien Verbindung in orangefarbenen Krystallen erhalten; der starke Wassergehalt ist bei dieser Darstellungsweise höchst auffallend.

Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt mit sieben Molecülen Wasser: $C_2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\H_2\\NO_2\\Na_2\end{Bmatrix}N_2 + 7H_2O$.

Das neutrale (?) Natriumsalz, $C_2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\H_3\\NO_2\\Na\end{Bmatrix}N_2$, entsteht seltsamer Weise, wenn eine Lösung des Azonitroäthylphenyls in verdünnter Kalilauge mit concentrirter Natronlauge versetzt wird.

Die Zink-, Blei- und Silber-salze des Azonitroäthylphenyls bilden amorphe, gefärbte Niederschläge.

Azonitroäthylparabromphenyl[1]), $\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\Big\}N_2$, ist durch Einwirkung von Kaliumnitroäthan auf salpetersaures Parabromdiazobenzol (aus Parabromanilin gewonnen, siehe unter Diazoverbindungen) erhalten worden; es krystallisirt aus heissem Alkohol in ziegelrothen Krystallen, welche unter Zersetzung bei 135 bis 138° schmelzen.

[1]) Wald, Berl. chem. Ges. 9, 393.

Azonitroäthylmetanitrophenyl[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, durch Zusatz von wässerigem Natriumnitroäthan zu einer Lösung von salpetersaurem Metanitrodiazobenzol (siehe Diazoverbindungen) erhalten, bildet, in bekannter Weise (s. oben) gereinigt, ein gelbes Krystallpulver; es ist eine starke Säure. Durch vorsichtige Behandlung derselben mit Zinn und Salzsäure werden die Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt, zugleich wird Wasserstoff angelagert, wie sich aus der Zusammensetzung des entstehenden Zinnchloriddoppelsalzes,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_2H_4NH_2\end{matrix}\right\}N_2H_2 \,.\, 2\,HCl \,.\, SnCl_4,$$

ergiebt; die freie Base, eine gemischte Hydrazoverbindung, sowie ihre Salze sind nicht beständig.

Die Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$, das Azoäthylphenyl, konnte bisher nicht gewonnen werden[2]).

Azonitroäthylparatolyl[3]), $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, aus Natriumnitroäthan und salpetersaurem Diazoparatoluol (aus salpetersaurem Paratoluidin durch salpetrige Säure gewonnen) dargestellt, bildet orangerothe, bei 133° unter Gasentwicklung schmelzende Prismen.

Die isomere Orthoverbindung krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln (vom Schmelzpunkt 87 bis 88°).

Azonitropropylphenyl[4]), $C\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\H\\NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Umsetzung von Natriumnitropropan, $C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Na\\NO_2\\H\end{matrix}\right.$, und salpetersaurem Diazobenzol gewonnen worden; es bildet bei 98 bis 99° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln und ist eine starke Säure.

Die isomere, bei Anwendung der Natriumverbindung des Pseudonitropropans, $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NO_2\\Na\end{matrix}\right.$, erhaltene Verbindung[5]), welcher die rationelle Formel: $C\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\NO_2\end{matrix}\right\}N_2$ zukommt, ist ein nicht erstarrendes, leicht zersetz-

[1]) Hallmann, Berl. chem. Ges. **9**, 389. [2]) Vergl. V. Meyer u. Ambühl, daselbst **8**, 1077. [3]) Barbieri, daselbst **9**, 386. [4]) V. Meyer, daselbst **9**, 384. [5]) V. Meyer u. Ambühl, daselbst **8**, 1076.

bares Oel, welches in Alkalien nicht löslich ist, also nicht die Eigenschaften einer Säure besitzt. Diese interessante Thatsache wird von V. Meyer darauf zurückgeführt, dass neben dem Radical NO_2 kein Wasserstoffatom mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist; die übrigen Wasserstoffatome (der Methyle) können demnach nicht durch Metalle ersetzt werden.

Azoderivate des Toluols.

Aus den drei bekannten isomeren Nitrotoluolen werden sich durch geeignete Reductionsmittel, wie zu erwarten steht, drei Reihen mit einander isomerer Azoverbindungen darstellen lassen. Bisher sind aus zwei Nitrotoluolen, dem flüssigen α- und dem festen β-Nitrotoluol (Ortho- und Para-Nitrotoluol) Azokörper gewonnen worden, welche je nach ihrer Entstehung die Bezeichnung α und β tragen sollen.

Von den aus dem flüssigen Nitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)NO_2$, dargestellten Azoverbindungen ist nur das α-Hydrazotoluol[1]) = α-Hydrazoditolyl, $(C_6H_4CH_3)_2N_2H_2$, genauer beschrieben, welches durch Behandlung des ersteren mit Natriumamalgam in, bei Luftabschluss beständigen, Krystallen vom Schmelzpunkt 165° erhalten wird; durch Einwirkung von Sauerstoff entstehen α-Azo- und α-Azoxy-Toluol.

Die Azoverbindungen, welche sich von dem festen β-Nitrotoluol ableiten, sind besser untersucht; die Angaben über die Eigenschaften derselben schwanken allerdings; frühere Beobachter scheinen kein reines β-Nitrotoluol benutzt[2]) zu haben.

β-Azoxytoluol[3]) = β-Azoxyditolyl,

$$C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_4CH_3)_2N_2O,$$

entsteht (neben β-Azotoluol) durch Einwirkung von 4proc. Natriumamalgam (22 Thle.) auf eine Lösung von β-Nitrotoluol (1 Thl.) in Alkohol (6 Thle.); das β-Azoxytoluol findet sich grösstentheils in der Mutterlauge; es bildet gelbe, bei 70° (59° Petriew) schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — Durch Einwirkung von Brom erhält man Monobrom-β-Azoxytoluol,

$$C_{14}H_{13}BrN_2O,$$

in hellgelben, bei 74° schmelzenden Tafeln, durch Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1,4) Mononitro- und Dinitro-Azoxytoluol (Schmelzpunkte 84° und 145°), durch möglichst starke Salpetersäure wird aus β-Azotoluol (s. folg. S.),

---

[1]) Petriew, Berl. chem. Ges. **6**, 556. [2]) Werigo, Zeitschr. Chem. 1864, 481, 722. 1865, 631. 1866, 196. Jaworsky, Jahresber. d. Chem. 1864, 527. [3]) Melms, Berl. chem. Ges. **3**, 549 und Petriew, daselbst **6**, 556, auch Zeitschr. Chem. 1870, 264.

ein Trinitroazoxytoluol erhalten, welches mit dem aus α-Azotoluol gewonnenen identisch sein soll.

β-Azotoluol = β-Azoditolyl, $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_4CH_3)_2N_2$, auf oben angegebene Weise dargestellt (mit Anwendung von mehr Alkohol 10 Thln.), ist nicht sofort rein; am besten verwandelt man das Rohproduct durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium (bei 100°) in β-Hydrazotoluol, welches leicht sich zu β-Azotoluol oxydirt. Dieses krystallisirt in orangerothen Nadeln, welche bei 144 bis 145° (137° Werigo) schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dasselbe β-Azotoluol entsteht durch Oxydation des festen Para-Toluidins mit übermangansaurem Kali [1]), jedoch bildet sich zugleich ein isomeres Azotoluol, welches aus Benzollösung in rubinrothen Krystallen erhalten wird. Durch Schwefelammonium wird aus diesem ein Hydrazotoluol, $(C_6H_4CH_3)_2N_2H_2$, in weissen Blättchen gewonnen, welche bei 170 bis 172° schmelzen, während das auf entsprechende Weise dargestellte β-Hydrazotoluol grosse, bei 124° schmelzende Tafeln bildet. (Dieses wird durch schweflige Säure leicht in das isomere, dem Benzidin homologe Tolidin umgewandelt.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) entstehen zwei Nitroderivate, $C_{14}\begin{Bmatrix}H_{13}\\NO_2\end{Bmatrix}N_2$ (Schmelzpunkt 76°) und $C_{14}\begin{Bmatrix}H_{12}\\(NO_2)_2\end{Bmatrix}N_2$ (Schmelzpunkt 110°).

Die Azoderivate der höheren Homologen des Benzols sind kaum bekannt. Azoxylol (Azodixylyl), $[C_6H_3(CH_3)_2]_2N_2$, durch Behandeln von Nitroxylol mit Natriumamalgam erhalten, krystallisirt in ziegelrothen bei 120° schmelzenden Nadeln, welche durch weitere Reduction in Hydrazoxylol (farblose Krystalle) übergehen. — Die Existenz von Azocumol und Azocymol aus Nitrocumol und Nitrocymol ist von Werigo [2]) nachgewiesen worden.

Azoverbindungen mit dem Radical Phenylen, C_6H_4.

Azophenylen, $C_{12}H_8N_2$ (besser: Azodiphenylen), vom Azobenzol sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidend, wurde zuerst von Rasenak [3]) dargestellt und untersucht; weitere Angaben hat später Claus [4]) gemacht.

Das Azophenylen wird durch Sublimation in hellgelben bei 170 bis 171° schmelzenden Nadeln erhalten; es siedet über 360°, ist in Wasser

---

[1]) Barsilowsky, Berl. chem. Ges. **8**, 695. [2]) Zeitschr. Chem. 1864, 723. [3]) Berl. chem. Ges. **5**, 367. [4]) Daselbst **8**, 39 u. 600, ferner **6**, 723.

nicht, in heissem Alkohol leicht löslich (1 Thl. Azophenylen braucht 50 Thle. kalten Alkohols zur Lösung). Von concentrirter Schwefelsäure wird dasselbe mit dunkelrother Farbe unverändert gelöst.

Zur Darstellung des Azophenylens wird azobenzoesaurer[1]) Kalk,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} COO \\ N_2 \\ COO \end{matrix} \Big\} Ca,$$

mit Aetzkalk destillirt, das braune, schmierige Rohproduct in alkoholischem Ammon gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ziemlich weisses Azophenylen erhalten, welches einmal sublimirt wird. Die Ausbeute ist keine befriedigende (aus 2 Kgr. Nitrobenzoesäure, welche in Azobenzoesäure übergeführt wurde, erhielt Claus 80 Grm. reines Azophenylen).

Auch bei Zersetzung des Azobenzols in der Glühhitze bilden sich kleine Mengen des Körpers.

Das Azodiphenylen ist geneigt, Additionsproducte, welche mit Substitutionsproducten des Azobenzols isomer sind, zu bilden. Leitet man Chlor in seine Lösung (in Benzol), so wird das Dichlorid, $C_{12}H_8N_2Cl_2$, in carmoisinrothen Krystallen, welche leicht Chlor verlieren, erhalten; das analog dargestellte Dibromid, $C_{12}H_8N_2Br_2$, krystallisirt in gelben Nadeln. Durch Erwärmen von Azophenylen mit concentrirter Salz-, Brom-, Jod-Wasserstoffsäure entstehen die krystallisirenden Verbindungen

$$C_{12}H_8N_2HCl,\ C_{12}H_8N_2HBr,\ C_{12}H_8N_2HJ,$$

welche durch Wasser unter Rückbildung von Azophenylen zersetzt werden.

Azodiphenylen bildet schön krystallisirende Doppelverbindungen mit Salzen, so mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Silber.

Die basischen Eigenschaften des Azodiphenylens sind nach seinem Verhalten zu den Wasserstoffsäuren jedenfalls sehr schwach.

Mononitroazodiphenylen, $C_{12}\left.\begin{matrix} H_7 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch langes Erhitzen von Azodiphenylen mit einem Gemisch von rauchender Schwefel- und Salpetersäure; es krystallisirt in gelbgrünen, bei 209 bis 210° schmelzenden Nädelchen.

Durch Erhitzen von Azodiphenylen mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung geht ersteres in Hydrazodiphenylen, $C_{12}H_8N_2H_2$ (isomer mit Azobenzol), über; dasselbe bildet farblose, an der Luft sich zu Azophenylen oxydirende Nadeln (durch Erhitzen bei Luftabschluss erfolgt diese Umwandlung bei 200° unter Wasserstoffverlust).

Ausser dem Azophenylen oder richtiger Azodiphenylen, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, welches zum Azobenzol in naher Beziehung steht, existiren Verbindungen,

[1]) Die drei isomeren Azobenzoesäuren liefern bei der Destillation mit Aetzkalk dasselbe Azophenylen. Durch Erhitzen von azobenzoesaurem Kupfer entsteht kein Azophenylen, sondern Azobenzol.

welches sich von dem wahren Azophenylen $= (C_6H_4)''N_2$ (welches selbst unbekannt ist) ableiten, das Amidoazophenylen, das Nitroamidoazophenylen und das Amidoazotoluylen.

Amidoazophenylen[1]), $C_6H_3NH_2N_2$, bildet weisse, perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 98,5° schmelzen. Zur Darstellung wird die verdünnte schwefelsaure Lösung von Orthophenylendiamin[2]) (s. dies Lehrb. III, 1, 249) tropfenweise mit der Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, dann zum Kochen erhitzt, und endlich die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Den Rückstand des ätherischen Auszugs reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Toluol. Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 + HONO = 2H_2O + C_6H_5N_3.$$

Die Angaben über diesen mit dem weiter unten beschriebenen Diazobenzolimid isomeren Körper sind noch sehr unvollständig.

Das von Gottlieb dargestellte Nitrophenylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ (vergl. S. 254), liefert nach Hofmann[3]) durch Einwirkung von salpetriger Säure einen Körper von sauren Eigenschaften, $C_6H_4(NO_2)N_3$, welcher nach Ladenburg als Nitroamidoazophenylen,

$$(C_6H_2NO_2NH_2)''N_2,$$

aufzufassen ist. Dasselbe bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 211° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ein Wasserstoffatom ist durch Metalle vertretbar.

Amidoazotoluylen[4]), $C_7H_7N_3 = C_6H_2(CH_3)NH_2N_2$, dem Amidoazophenylen homolog, krystallisirt in farblosen, bei 83° schmelzenden, bei 323° fast ohne Zersetzung siedenden Prismen, ist ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich. Dasselbe wird ganz analog dem Amidoazophenylen durch Zersetzung des schwefelsauren β-Toluylendiamins (siehe S. 260) mit salpetrigsaurem Kali dargestellt. Das Amidoazotoluylen ist sehr beständig und besitzt nur schwache basische Eigenschaften; seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Das aus salzsaurer Lösung erhaltene Platinchloriddoppelsalz hat die Zusammensetzung: $(C_7H_7N_3HCl)_2 . PtCl_4$.

---

[1]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. **9**, 219. [2]) Durch gleiche Behandlung von Metaphenylendiamin entsteht Triamidoazobenzol (s. S. 377). [3]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 249. [4]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. **9**, 220.

Azoderivate des Naphtalins, $C_{10}H_8$.

Die bisher dargestellten Körper dieser Gruppe sind Azoxy-, Azo- und Amidoazo-Naphtalin.

Azoxynaphtalin[1]) = Azoxydinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2N_2O$, durch Behandeln des Nitronaphtalins (von Laurent) mit Natriumamalgam erhalten, bildet eine dunkelgelbe, flockige, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse.

Azonaphtalin[2]) = Azodinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2N_2$, ist durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit dem 20- bis 25fachen Gewicht Zinkstaub dargestellt worden; es sublimirt (über 300° erhitzt) in langen, gelben, bei 280° schmelzenden (bei 274° erstarrenden) Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Amidoazonaphtalin[3]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2$ (syn. Nitrosonaphtylin, Azodinaphtyldiamin), ist auf analoge Weise, wie Amidoazobenzol (S. 375) gewonnen worden; es entsteht durch Umlagerung aus dem isomeren Diazoamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}NN\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right.$, welches sich bei Darstellung des Amidoazonaphtalins wohl immer zuerst bildet.

Das Amidoazonaphtalin krystallisirt in orangerothen Nadeln mit grünem Reflex, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, es schmilzt bei 173 bis 175°[4]) zu einer blutrothen Flüssigkeit.

Zur Darstellung des Amidoazonaphtalins leitet man salpetrige Säure[5]) in die erwärmte alkoholische Lösung von Naphtylamin; die Reaction erfolgt nach Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N + HONO = 2H_2O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2.$$

Nach Perkin und Church werden die Lösungen von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin, 1 Mol. salpetrigsaurem Kali und 1 Mol. Kalihydrat vermischt; Amidoazonaphtalin entsteht nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + KNO_2 + KOH = 3H_2O + 2KCl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}N_2.$$

Jedoch bilden sich noch Nebenproducte; der rothbraune Niederschlag wird durch Waschen mit Aether-Alkohol gereinigt.

---

[1]) Jaworsky, Jahresber. d. Chem. 1864, 532. [2]) Doer, Berl. chem. Ges. **3**, 291. [3]) Vergl. Perkin u. Church, Chem. Centr. 1856, 604. [4]) Lecco, Berl. chem. Ges. **7**, 1290. [5]) Martius, Jahresber. d. Chem. 1865, 436.

Das Amidoazonaphtalin ist eine Base, welche mit Salzsäure in mehreren Verhältnissen zu Salzen zusammentritt. Die Lösungen desselben in Säuren sind violett gefärbt. — Durch Erhitzen des salzsauren Amidoazonaphtalins mit salzsaurem Naphtylamin [1]) entsteht ein Farbstoff, welcher als Magdala- (oder Hofmann's Naphtalin-) Roth in den Handel gebracht ist; die Bildung desselben ist analog der des sogenannten Azodiphenylblaus (vergl. S. 377).

Die einzige bisher dargestellte, vom Anthracen, $C_{14}H_{10}$, sich ableitende Azoverbindung ist das Azoxyanthracen [2]), $(C_{14}H_9)_2N_2O$, welches durch Erhitzen von Nitroanthracen, $C_{14}H_9(NO_2)$, mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht. Aus der Masse wird durch Alkohol ein Harz ausgezogen, welches vorsichtig erhitzt wird; durch Sublimation erhält man den Körper in farblosen, bei 275° schmelzenden Nadeln.

Diazoverbindungen.

Die höchst interessanten Körper, welche unter der Bezeichnung Diazoverbindungen in eine Gruppe zusammengefasst werden, sind nach jeder Richtung hin am genauesten von P. Griess, dem Entdecker derselben, untersucht worden. Durch eine Reihe ausgezeichneter Abhandlungen [3]) hat derselbe die Bildungsweisen, Eigenschaften, die überraschend mannigfaltigen Umwandlungen dieser merkwürdigen Verbindungen kennen gelehrt.

Die Entstehung derselben kann allgemein auf die Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Verbindungen, welche sich vom Ammoniak ableiten lassen und Amid, NH_2, enthalten, zurückgeführt werden. Die Producte dieser Reaction sind übrigens von den näheren Bedingungen, unter welchen die salpetrige Säure wirkt, abhängig: In wässeriger Lösung werden die Amidoverbindungen (Amine, Amido-

---

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **2**, 374 und 412.

[2]) Tuchschmid, daselbst **4**, 61.

[3]) Die grösseren Abhandlungen seien hier in chronologischer Folge zusammengestellt: Ann. Chem. Pharm. **113**, 201 (Diazoderivate des Phenols); daselbst **113**, 334 und **117**, 1 (Diazoamidoderivate der Benzoesäure und anderer Säuren), daselbst **121**, 257 (Diazoamidoderivate des Anilins etc.), **137**, 39 (Diazobenzolverbindungen etc.). Die kürzeren Abhandlungen sind später, wenn nöthig, citirt.