

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

Diazoverbindungen

Das Amidoazonaphthalin ist eine Base, welche mit Salzsäure in mehreren Verhältnissen zu Salzen zusammentritt. Die Lösungen desselben in Säuren sind violett gefärbt. — Durch Erhitzen des salzsauren Amidoazonaphthalins 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 wässriger Lösung werden die Amidoverbindungen (Amine, Amido-

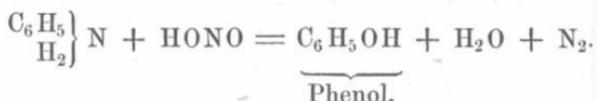
¹⁾ Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 374 und 412.

²⁾ Tuchschnid, 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 (Diazo-benzolverbindungen etc.). Die kürzeren Abhandlungen sind später, wenn nöthig, citirt.

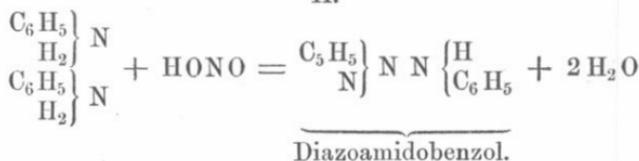
säuren) derart zersetzt, dass aller Stickstoff aus-, und dass an Stelle des Amids Hydroxyl, (OH)', eintritt. In alkoholischer Lösung, oder wenn die Amidverbindung, an eine Säure gebunden, der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt wird, verläuft die Reaction in ganz anderer Weise: Drei Wasserstoffatome werden durch ein Atom dreiwertigen Stickstoffs, welcher der salpetrigen Säure angehörte, ersetzt. Als einfachstes typisches Beispiel zur Erläuterung dieser Vorgänge wähle ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin. Befindet sich das letztere in wässriger Lösung, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung:

I.



Bei der Einwirkung auf in Alkohol gelöstes Anilin tritt kein Stickstoff aus; zwei Molecüle Anilin nehmen an der Reaction Theil, indem 3 Atome Wasserstoff derselben durch 1 Atom Stickstoff substituiert werden, wie folgende Gleichung zeigt:

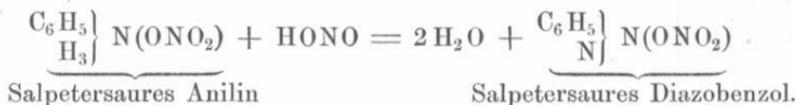
II.



Das entstehende Product, Diazoamidobenzol, ist als Anilid des Diazobenzols, als Diazobenzolphenylamid, aufzufassen.

Endlich ist die Reaction eine andere, wenn die salpetrige Säure auf ein Anilinsalz einwirkt; unter Austritt von Wasser und Ersatz der 3 Atome Wasserstoff des Phenylammoniums durch 1 Atom Stickstoff entsteht das Salz des Diazobenzols:

III.



In den beiden letzten (durch die Gleichungen II und III veranschaulichten) Fällen bilden sich Diazobenzolverbindungen, welche, wie im Folgenden angenommen ist, das einwertige Azophenylammonium, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array} \right)'$, enthalten¹⁾. Die Diazobenzolsalze sind,

¹⁾ Diese Auffassung, nach welcher den beiden Stickstoffatomen in den Diazoverbindungen eine verschiedene Function und ein verschiedener Werth beige-

den Ammoniumsalzen vergleichbar, Azophenylammoniumsalze, z. B. das Chlorid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NCl}$, etc.

Das sogenannte Diazobenzol, dessen Zusammensetzung wegen seiner ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht hat bestimmt werden können, ist wahrscheinlich das Hydrat, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NOH}$ (Azophenylammoniumoxyhydrat).

Mit dieser Auffassung stehen Bildungsweisen, sowie Umwandlungen der Diazobenzolverbindungen und ihrer Homologen in bestem Einklange (s. die betr. Abschnitte S. 397 und 400 ff.).

Griess hält an der Annahme fest, dass in den Diazoverbindungen 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Doppelatom $(\text{N}_2)''$ vertreten seien. Die Diazobenzolverbindungen leiten sich z. B. von dem freien Diazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)''$, ab, also von einem Benzol, in welchem 2 Wasserstoffatome durch $(\text{N}_2)''$ ersetzt sind. Durch Anlage von Säuren entstehen die Diazobenzolsalze, z. B. salzsaures Diazobenzol $= \text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2) \cdot \text{HCl}$. Diese Auffassung steht der obigen etwa so gegenüber, wie die Ammoniaktheorie der Ammoniumtheorie.

Gründe, welche gegen die Annahme von Griess sprechen, sind weiter unten aufgeführt.

legt wird, $\left(\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}^{\text{III}} \end{matrix} \right\} \text{N}^{\text{V}} \right)'$, ist zuerst von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, 1869, 272) geäußert und später (Berl. Ber. 1876, 8, 51) wieder geltend gemacht worden, nachdem früher Strecker (Berl. Ber. 1871, 4, 786) und nach ihm Erlenmeyer (Berl. Ber. 1874, 7, 1110) die Idee, dass in den Diazoverbindungen 1 Atom fünfwerthigen mit 1 Atom dreiwerthigen Stickstoffs vereinigt sei, ausgesprochen und begründet hatten. Kekulé war der erste, welcher in den Diazobenzolderivaten die Gruppe $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)'$ annahm und diese Ansicht begründete [Zeitschr. Chem. 1866, (308 und) 689, sowie in seinem Lehrbuch]; jedoch legt er beiden Stickstoffatomen gleiche Valenz bei: $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}^{\text{III}} = \text{N}^{\text{III}})'$. Nach Kekulé ist die Constitution der Gruppe N_2 in den Diazo- sowie Azoverbindungen dieselbe.

Diazobenzolverbindungen.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Bestehen des freien Diazobenzols, $C_6H_4N_2$, sehr zweifelhaft. Das durch Zersetzen des Diazobenzol-Kaliums, $C_6H_5N_2OK$, mit Essigsäure erhaltene Oel, welches als Diazobenzol ¹⁾ angesprochen wurde, konnte nicht analysirt werden; es ist wahrscheinlich das Hydrat $C_6H_5N_2OH$. Dieses kann sowohl als Base, wie als Säure wirken, indem es sowohl mit Säuren, wie auch mit Basen salzartige Verbindungen bildet: z. B. salpetersaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2)ONO_2$, und Diazobenzol-Silberoxyd, $(C_6H_5N_2)OAg$.

Das Diazobenzolhydrat, das sogenannte Diazobenzol, $C_6H_5N_2OH$, ist so unbeständig, dass es sich unmittelbar nach seiner Abscheidung unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Seine Säureverbindungen sind zwar wenig beständig, zerfallen namentlich beim Erwärmen, durch starken Stoss etc., lassen sich jedoch rein darstellen und können in trockenem Zustande länger aufbewahrt werden. Die Salze des Diazobenzols, wie überhaupt der Diazokörper, werden am leichtesten nach einer neuerdings von V. Meyer ²⁾ angegebenen Methode erhalten, welche bei Beschreibung des salpetersauren Diazobenzols ausführlich mitgetheilt ist. Diese Darstellungsweise ist dann immer anwendbar, wenn man — wie es häufig vorkommt — eine Diazoverbindung nicht rein, sondern nur in Lösung anwenden will. Zur Reindarstellung der Salze muss das ältere Verfahren von Griess eingehalten werden.

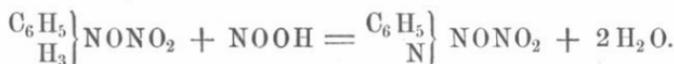
Salpetersaures Diazobenzol ³⁾, $C_6H_5 \left. \begin{array}{l} \} \\ N \end{array} \right\} NONO_2$, wird aus seiner weingeistigen Lösung durch Zusatz von Aether in weissen Nadeln abgeschieden, ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol löst es sich wenig, in Aether, Benzol etc. gar nicht. An feuchter Luft ist das Salz unbeständig, über Schwefelsäure getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur stabil, dagegen wird es beim Erhitzen, sowie durch einen Stoss unter starker Explosion zersetzt. Beim Arbeiten mit dieser, wie überhaupt mit Diazoverbindungen, muss man äusserst vorsichtig sein ⁴⁾.

Zur Darstellung der reinen Verbindung leitet man langsam salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von salpetersaurem Anilin, welches einen Theil dieses Salzes suspendirt enthält; nach Beendigung der Reaction (wenn durch Zusatz von Kalilauge zu einer Probe kein

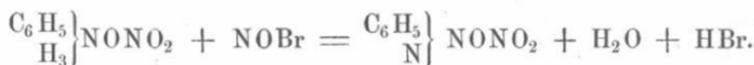
¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 58. ²⁾ Berl. chem. Ges. 8, 1073.

³⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 41. ⁴⁾ Vergl. Griess, daselbst S. 45, Anm.

Anilin mehr ausgeschieden wird) setzt man zu der filtrirten Lösung das dreifache Volumen starken Alkohols und dann Aether, so lange noch Nadeln ausgeschieden werden. Zur Reinigung werden diese in wenig Wasser gelöst und durch Aether-Alkohol gefällt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

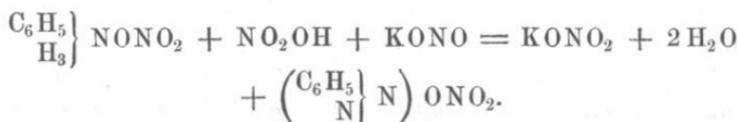


Salpetersaures Diazobenzol entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung des weiter unten beschriebenen Diazoamidobenzols, sowie durch Einwirkung von bromsalpetriger Säure ¹⁾, NOBr, auf salpetersaures Anilin nach der Gleichung:



Wenn es sich darum handelt, salpetersaures Diazobenzol in Lösung zu erhalten, so bedient man sich zweckmässig des trefflichen Verfahrens von V. Meyer:

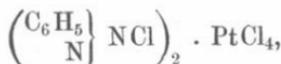
Man löst 1 Mol. Anilin in 2 Mol. Salpetersäure und fügt zu der stark verdünnten Lösung unter Abkühlen eine wässrige Lösung von 1 Mol. salpetrigsauren Kalis; die entstehende Lösung enthält neben salpetersaurem Kali salpetersaures Diazobenzol, wie folgende Gleichung zeigt:



Die interessanten Umwandlungen, welche das salpetersaure Diazobenzol unter verschiedenen Umständen erfährt (s. weiter unten), können mit einer so dargestellten Lösung vorgenommen werden.

Bei Anwendung von Salzsäure, Schwefelsäure etc. können nach derselben Methode das Diazobenzolchlorid, das schwefelsaure Diazobenzol etc. in Lösung gewonnen werden.

Das Diazobenzolchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \text{H}_5 \\ \text{N} \end{array}\right\} \text{NCl}$, ist bisher nicht rein, sondern nur in Lösung erhalten durch Einwirkung von Chlorsilber auf gelöstes Diazobenzolbromid. Diazobenzolchlorid-Platinchlorid,

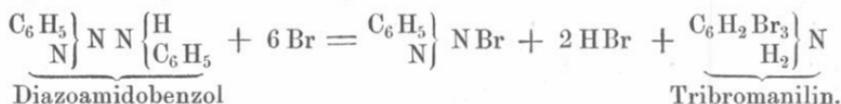


wird durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und salzsäurehaltigem Platinchlorid in gelben Prismen dargestellt; das ent-

¹⁾ De Koninck, Jahresber. d. Chem. 1869, 307.

sprechende Goldchlorid-Doppelsalz, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, welches in Wasser unlöslich ist, krystallisirt aus heissem Alkohol in goldglänzenden Blättchen.

Das Diazobenzolbromid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NBr}$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Diazoamidobenzol (s. weiter unten) und Brom bereitet, bildet weisse Blättchen, welche durch Waschen mit Aether gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet werden, jedoch auch trocken ziemlich unbeständig sind. Durch Erhitzen oder Stoss explodirt das Bromid heftig. — Da bei der Einwirkung von Brom auf Diazoamidobenzol neben dem Bromid Tribromanilin entsteht, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diazobenzolperbromid ¹⁾, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NBr} \cdot \text{Br}_2$, wird erhalten durch Einwirkung einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure auf die wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol. Das Perbromid, welches sich als Oel abscheidet, jedoch nach dem Waschen mit wenig Aether krystallinisch erstarrt, ist ziemlich unbeständig. Durch Verdunsten seiner kalten alkoholischen Lösung im Vacuo erhält man es in gelben Blättern. Die zwei Bromatome sind sehr locker gebunden, denn sie werden schon durch längere Behandlung mit Aether entzogen. Wässrige schweflige Säure erzeugt schwefelsaures Diazobenzol unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff. Durch wässriges Ammoniak entsteht das weiter unten beschriebene Diazobenzolimid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$.

Schwefelsaures Diazobenzol, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NOSO}_2\text{OH}$, ein saures Salz, krystallisirt in weissen Prismen (oder Nadeln), ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, beständiger als das salpetersaure Salz; aus diesem wird es durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen, aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol und dann Aether abgeschieden. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz kann auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Anilin in viel Schwefelsäure dargestellt werden.

Chromsaures Diazobenzol, welches als Ersatz des Knallquecksilbers vorgeschlagen ist, wird nach dem Patent ²⁾ so bereitet, dass

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 50. ²⁾ Griess u. Caro, Jahresber. d. Chem. 1867, 915.

1 Aequivalent Anilin und 2 Aequivalente Salzsäure allmählig mit 1 Aequivalent salpetrigsauren Kalks versetzt werden; danach wird durch Zusatz von saurem chromsaurem Kali und Salzsäure chromsaures Diazobenzol gefällt.

Von den salzartigen Verbindungen, in welchen das Diazobenzol als Säure fungirt, sind das Diazobenzolkalium und das Diazobenzolsilber genauer beschrieben.

Ersteres, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NOK}$, wird durch Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit starker Kalilauge, Umkrystallisiren des Products aus Alkohol und Waschen mit Aether in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Seine wässerige Lösung zersetzt sich rasch.

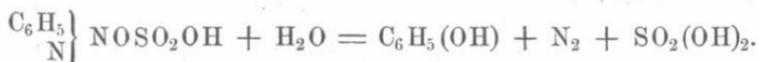
Diazobenzolsilber, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NOAg}$, entsteht als sehr explosiver grauweisser Niederschlag durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung von Diazobenzolkalium. Auf entsprechende Weise werden die Zink-, Blei-, Quecksilber-Verbindungen des Diazobenzols als amorphe, weisse Niederschläge gefällt.

Der Versuch, aus der Kaliumverbindung mittelst Essigsäure freies Diazobenzol darzustellen, gelingt nicht, da das sich ausscheidende, dicke, gelbe Oel sich sofort zersetzt. — Die Existenz und Zusammensetzung des Diazobenzolkaliums und -silbers spricht gegen Griess' Annahme des freien Diazobenzols, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$.

Chemisches Verhalten, Umwandlungen der Diazobenzolverbindungen¹⁾.

Die Unbeständigkeit der Diazoverbindungen im Allgemeinen, welche sich aus der Explosivität ergibt, lässt auf ein sehr labiles Gleichgewicht der Atome schliessen. Aber auch die chemischen Reactionen zeigen die Leichtigkeit des Zerfalls dieser Körper. Die Producte der Einwirkung chemischer Agentien sind häufig von besonderem Interesse, weil sie zur Aufklärung der Constitution der Diazokörper beitragen.

Durch Wasser²⁾ werden alle Diazobenzolsäuresalze in der Kälte langsam, in der Wärme rapid zersetzt, unter Bildung von Phenol, Stickstoff und der betreffenden Säure, wie folgende Gleichung für schwefelsaures Diazobenzol erläutert:

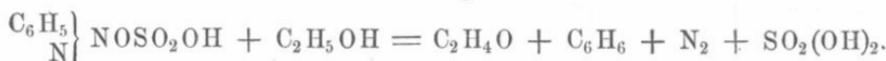


¹⁾ Siehe namentlich Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 66 ff.

²⁾ Dasselbst S. 67.

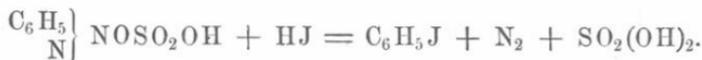
Wenn bei dieser Reaction Salpetersäure zugegen ist, so entstehen in Folge secundärer Wirkung Nitroderivate des Phenols, je nach der Stärke der Säure Mono-, Di-, auch Trinitrophenol. — Durch Eintragen von schwefelsaurem Diazobenzol in concentrirte Schwefelsäure bildet sich Phenoldisulfonsäure ¹⁾, $C_6H_3OH \left\{ \begin{array}{l} SO_2OH \\ SO_2OH \end{array} \right.$, während Stickstoff unter starkem Aufschäumen entweicht.

Alkohol ²⁾ wirkt reducirend auf Diazobenzolsalze ein, wird selbst zu Aldehyd oxydirt, während das Salz des Diazobenzols in Benzol, Stickstoff und Säure zerfällt nach der Gleichung:

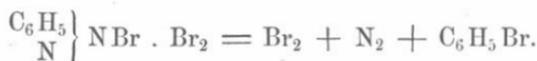


Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsproducte des Benzols kann man auf ziemlich einfache Weise aus Diazobenzolsalzen erhalten.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol mit wässriger Jodwasserstoffsäure ³⁾ erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefelsäure Monojodbenzol:



Chlor- oder Brom-Benzol ⁴⁾ entstehen beim Erhitzen der Platinchlorid-, resp. -bromid-Doppelsalze des Diazobenzol-chlorids, resp. -bromids, $\left(C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} N \\ N \end{array} \right\} NCl \right)_2 \cdot PtCl_4$ und $\left(C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} N \\ N \end{array} \right\} NBr \right)_2 \cdot PtBr_4$, welche zweckmässig, um Explosion zu verhüten, mit ihrem zehnfachen Gewicht Soda gemengt werden. Auch durch Destillation des Diazobenzolperbromids (mit Soda) wird Brombenzol erhalten:

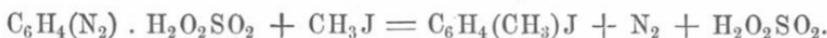


Die bisher aufgeführten einfachen Umwandlungen der Diazobenzolsalze sprechen zu Gunsten der ihnen beigelegten Constitution. Ist in den Salzen Diazobenzol, $C_6H_4(N_2)''$, enthalten, so muss auffallen, dass bei allen Zersetzungen Körper mit dem Radical Phenyl entstehen. Nach Griess findet z. B. die Einwirkung von Jodwasserstoff auf schwefelsaures Diazobenzol in der Art statt, dass ersterer an die Stelle der 2 Stickstoffatome tritt nach der Gleichung:

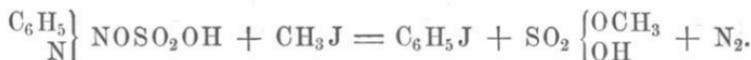


Entspräche diese Annahme den Thatsachen, so müsste durch Einwirkung von Jodmethyl Jodmethylbenzol (Jodtoluol) entstehen nach der Gleichung:

¹⁾ Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 693. ²⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 67. ³⁾ Griess, daselbst 76. ⁴⁾ Daselbst 89 ff.

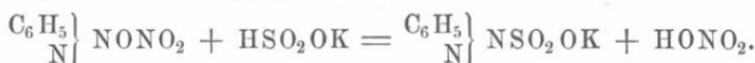


Dies ist jedoch — wie Kekulé gezeigt hat — nicht der Fall; durch glatte Reaction bildet sich Jodbenzol und Methylätherschwefelsäure und Stickstoff:

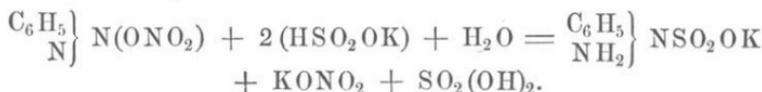


Die Einwirkung von Alkalien¹⁾ auf Diazobenzolsalze ist ziemlich complicirt. Durch Zusatz verdünnter Kalilauge entsteht unter Stickstoffentwicklung ein amorpher rothbrauner Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$, dessen Constitution nicht aufgeklärt ist; bei Anwendung alkoholischen Kalis bildet sich dieselbe Verbindung; gleichzeitig entstehen durch secundäre Reaction Aldehyd, Benzol und Diphenyl. Wässriges Ammoniak erzeugt neben Diazoamidobenzol denselben Körper; durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit wird ausser diesen Verbindungen eine in Prismen krystallisirende Substanz erhalten, welche die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ besitzt und in hohem Grade explosiv ist.

Die Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali²⁾ oder Natron auf salpetersaures Diazobenzol oder ein anderes Diazobenzolsalz ist von besonderem Interesse. Bringt man die Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit wenig saurem schwefligsaurem Kali zusammen, so erhält man gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array} \right\} \text{NSO}_2\text{OK}$, welche nach folgender Gleichung entstehen:



Bei Anwendung eines Ueberschusses des sauren schwefligsauren Kalis entsteht durch Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff ein in farblosen dünnen Schuppen mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Salz, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} \text{NSO}_2\text{OK}$, nach der Gleichung:



Dasselbe Salz entsteht durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure aus dem ersteren Salz, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array} \right\} \text{NSO}_2\text{OK}$, wie auch dieses durch Oxydation mit chromsaurem Kali aus der zweiten Verbindung, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} \text{NSO}_2\text{OK}$, gewonnen werden kann. Das erstere ist ziemlich unbe-

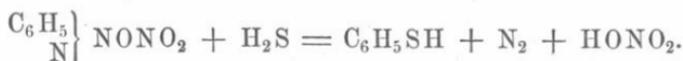
¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 78 ff.

²⁾ Römer, Berl. chem. Ges.

4, 784 und Fischer, daselbst 8, 589.

ständig, liefert, mit Wasser gekocht, Kohlenwasserstoffe. Das andere Salz ist stabiler; es liefert beim Eindampfen mit Salzsäure salzsaures Amidoanilin (syn. Phenylhydrazin) (s. dieses).

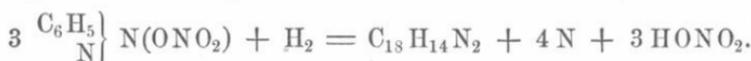
Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff¹⁾ auf Diazobenzolsalze ist nicht so glatt, wie man annehmen könnte. Analog der Reaction von Wasser sollte vorwiegend Phenylsulfhydrat entstehen nach der Gleichung:



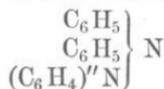
Jedoch ist die Bildung dieses Körpers bei diesem Prozesse zweifelhaft; es entstehen dabei complicirtere Producte, wie z. B. eine zweibasische Säure²⁾ von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$; auch Anilin ist nachzuweisen.

Durch gegenseitige Einwirkung der Lösungen von gelbem Blutlaugensalz³⁾ und salpetersaurem Diazobenzol wird ein sehr verwickelter Process eingeleitet. Das Endproduct desselben ist nach Beendigung der Stickstoffentwicklung eine hellgelbe Masse, welche neben Azobenzol und einem braunrothen Oel von unbekannter Zusammensetzung vorwiegend den Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ enthält. Zur Trennung dieser Substanzen wird die ausgepresste Masse mit kochendem Alkohol ausgezogen, aus welchem sich beim Erkalten gelbe Blättchen der letzten Verbindung ausscheiden; der Rückstand des Filtrats wird im Wasserdampfstrom destillirt: Azobenzol geht über, das Oel bleibt zurück.

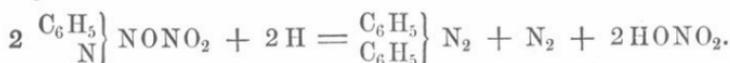
Die Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ bildet sich aus drei Moleculen salpetersauren Diazobenzols unter dem Einfluss des reducirenden Blutlaugensalzes nach folgender Gleichung:



Der neue Körper, dem vielleicht die rationelle Formel:



zukommt, ist auffallend beständig, bei hoher Temperatur flüchtig, in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich, bildet gelbe, bei 150° schmelzende Blättchen. — Das Azobenzol entsteht einfach nach folgender Gleichung:



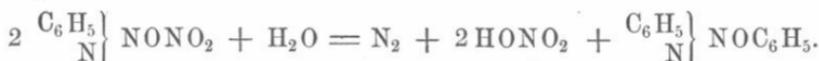
Diese Reaction weist auf den nahen Zusammenhang zwischen Diazobenzol- und Azoverbindungen hin.

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 74. ²⁾ Griess, Journ. pr. Chem. [2] 1, 102. ³⁾ Griess, Berl. chem. Ges. 9, 132.

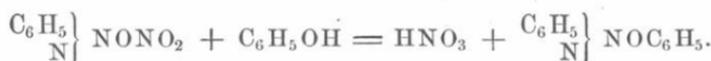
Eine andere Entstehungsweise von Azokörpern aus salpetersaurem Diazobenzol ist oben S. 385 ausführlich mitgetheilt worden. Die daselbst beschriebenen „gemischten Azoverbindungen“ entstehen durch

Einwirkung von Natriumnitroäthan, $C_2 \begin{Bmatrix} H_4 \\ Na \\ NO_2 \end{Bmatrix}$, und Homologen desselben auf Diazobenzolsalze.

Sehr bemerkenswerth ist die Einwirkung von kohlen-saurem Baryt auf salpetersaures Diazobenzol ¹⁾ in wässriger Lösung; unter allmählicher Stickstoffentwicklung ist nach Verlauf von einigen Tagen die Zersetzung vollendet. Die ausgeschiedene rothbraune Masse, durch Salzsäure von kohlen-saurem Baryt befreit, enthält zwei krystallinische Verbindungen, von denen die eine durch Lösen in kaltem Alkohol von der anderen getrennt wird; die erstere, welche, durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, in kleinen rhombischen Prismen krystallisirt, ist nach Griess Phenoldiazobenzol. Mit Annahme der den Diazobenzolverbindungen zukommenden Constitution hat man den Körper als Phenyläther des Diazobenzols, $C_6H_5 \begin{Bmatrix} \\ N \end{Bmatrix} NOC_6H_5$, zu betrachten und die Entstehung desselben ergibt sich aus der folgenden Gleichung:



Man darf wohl annehmen, dass das durch Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit Wasser zuerst freiwerdende Phenol mit dem überschüssigen Diazobenzolsalz unter Ausscheidung von Salpetersäure (welche durch den kohlen-sauren Baryt neutralisirt wird) Phenoldiazobenzol bildet nach der Gleichung:



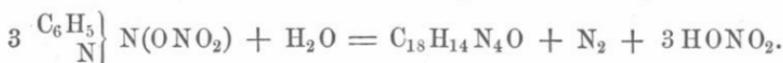
Das Phenoldiazobenzol ist auch durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf wässriges Phenolkalium ²⁾ dargestellt worden. Das Product dieser Reactionen ist zweifelsohne als Oxyazobenzol ³⁾, $C_6H_4(OH) \begin{Bmatrix} \\ C_6H_5 \end{Bmatrix} N_2$, aufzufassen; es hat also eine ganz analoge Umlagerung, wie die des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol (s. unten und S. 376), stattgefunden; in der That ist die Beständigkeit des sogenannten Phenoldiazobenzols, welches zwischen 148 und 154° ohne wesentliche Zersetzung schmilzt und höher erhitzt ohne Verpuffung zerfällt, auffallend. Noch deutlicher spricht für jene Annahme die Fähigkeit des Körpers, ein Wasserstoffatom gegen Metalle umzutauschen.

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 84 und Berl. chem. Ges. 9, 627.

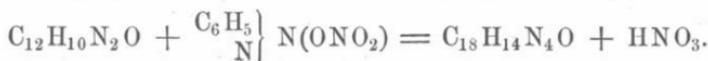
²⁾ Kekulé u. Hidegh, Berl. chem. Ges. 3, 233.

³⁾ Vergl. dieses S. 378.

Phenoldidiazobenzol, $C_{18}H_{14}N_4O$, ist der zweite, in Alkohol sehr schwer lösliche Körper von Griess¹⁾ genannt worden, welcher neben dem sogen. Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) entsteht. Die durch Alkohol nicht gelöste Masse (s. vor. S.) wird in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Salzsäure abgeschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenoldidiazobenzol krystallisirt aus Alkohol in braungelben Blättchen oder Körnern, aus Aether in Nadeln; es schmilzt bei 131° . Die Bildung desselben wird durch die folgende Gleichung erläutert:



Durch einen glatten Process entsteht der Körper beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und alkalischem Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) nach der Gleichung:

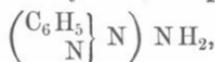


Wendet man statt salpetersauren Diazobenzols das Salz des Diazotoluols, $\begin{matrix} C_7H_7 \\ | \\ N \end{matrix} N(ONO_2)$, an, so entsteht nach Griess Phenoldiazobenzoldiazotoluol, $C_{19}H_{16}N_4O$.

Wie diese Verbindungen im Sinne der obigen Annahme, nach welcher das Phenoldiazobenzol von Griess Oxyazobenzol ist, aufzufassen sind, bleibt zunächst unentschieden.

Amide des Diazobenzols.

Das Amid des Diazobenzolhydrats, Azophenylammoniumamid,



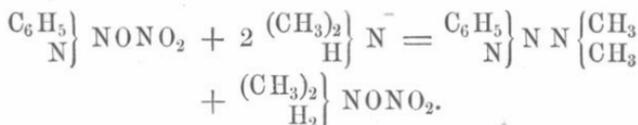
ist bisher nicht gewonnen worden; die Einwirkung von Ammoniak auf ein Diazobenzolsalz ist sehr complicirt (s. S. 402). Dagegen sind Substitutionsproducte dieses hypothetischen Amids bekannt; am frühesten dargestellt ist das Diazoamidobenzol, welches als Anilid des Diazobenzols,



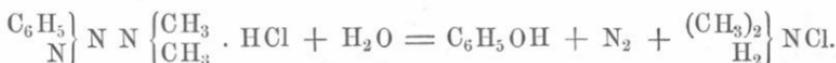
aufzufassen ist; hierher gehören noch das Diazobenzol-Dimethyl- und -Aethylamid.

Diazobenzoldimethylamid²⁾, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ N \end{matrix} N N \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, entsteht beim Zusammenbringen wässeriger Lösungen von Dimethylamin und salpetersaurem Diazobenzol nach der Gleichung:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 87; Berl. chem. Ges. 9, 627. ²⁾ Baeyer u. Jaeger, Berl. chem. Ges. 8, 148.



Das sich ausscheidende, aromatisch riechende, gelbe Oel wird mit Wasserdampf destillirt, über Chlorcalcium getrocknet; es ist in Wasser, sowie in Alkalien nicht, in Alkohol, Aether, auch in Säuren leicht löslich. Das Diazobenzoldimethylamid besitzt schwach basische Eigenschaften, seine Salze sind unbeständig; mit Wasser zerfallen sie leicht in Phenol, Stickstoff und Dimethylaminsalz der betreffenden Säure nach der Gleichung:

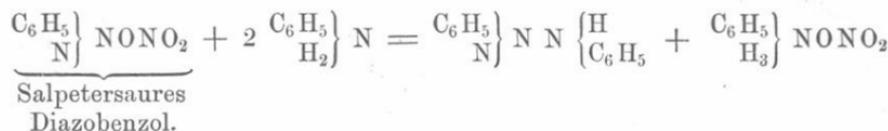


Nur das Pikrinsäure-Salz ist durch Vermischen der ätherischen Lösungen rein in gelben Nadeln erhalten worden.

Das Diazobenzoläthylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$, wie die vorige Verbindung mittelst wässrigen Aethylamins gewonnen, ist in seinem Verhalten dem Diazobenzoldimethylamid sehr ähnlich.

Diazoamidobenzol (Diazobenzolphenylamid), $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$, wird aus heissem Alkohol in goldgelben Blättern, aus Benzol in glatten Prismen erhalten, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 91° und erstarrt wieder bei 50° ; beim Erhitzen verpufft es schwach.

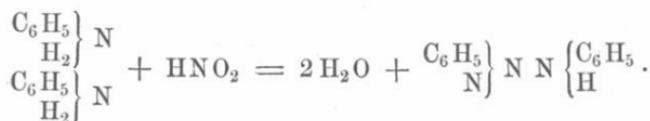
Das Diazoamidobenzol bildet sich leicht, wenn eine Diazobenzolverbindung auf überschüssiges Anilin in wässriger oder alkoholischer Lösung einwirkt, neben Anilinsalz. Die Reaction verläuft, ganz entsprechend der Bildung eines Anilids aus Säurechlorid und Anilin, nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung ¹⁾ des Diazoamidobenzols trägt man salpetersaures Diazobenzol (1 Mol.), in Wasser gelöst, in eine alkoholische Lösung von Anilin (2 Mol.) ein und giesst die gelbe Flüssigkeit in Wasser. Die ausgeschiedene krystallinisch erstarrende Masse wird zur Entfernung unzersetzten Anilins mit verdünnter Essigsäure, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol, besser aus Benzol, umkrystallisirt.

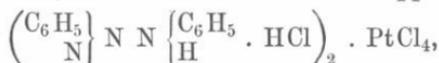
¹⁾ Vergl. Kekulé, Zeitschr. d. Chem. 1866, 691.

Nach der älteren Methode ¹⁾ leitet man salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von Anilin in dem zehnfachen Gewicht Alkohol ein. Ist fast alles Anilin verschwunden (man prüft, ob der Rückstand einer Probe krystallinisch erstarrt), so giesst man die röthlichbraune Lösung in Wasser und reinigt die sich ausscheidende Masse in der oben angegebenen Weise. Der Process wird durch folgende Gleichung versinnlicht:



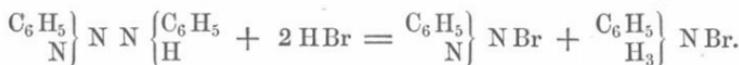
Man darf das Einleiten von salpetriger Säure nicht zu lange fortsetzen und muss das Diazoamidobenzol sofort abscheiden, da es leicht in das isomere Amidoazobenzol (s. folg. S.) umgewandelt wird. Letzteres wird vorwiegend erhalten, wenn sich die alkoholische Anilininlösung bei der Reaction erwärmt.

Das Diazoamidobenzol besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, eher ist es als Säure charakterisirt. — Mit Säuren kann direct keine Verbindung hergestellt werden, das Platindoppelsalz,



hat man jedoch durch Zusatz von salzsäurehaltigem Platinchlorid zu alkoholischem Diazoamidobenzol in röthlichen Prismen erhalten. — Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Diazoamidobenzol mit salpetersaurem Silber entsteht die Verbindung $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \end{array} \right\} \text{N} \text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Ag} \end{array} \right.$, welche in gelbrothen Nadeln krystallisirt. Das Wasserstoffatom des Anilids ist also durch Metalle vertretbar.

Umwandlungen des Diazoamidobenzols ²⁾. Das Diazoamidobenzol wird durch geeignete Reactionen sehr leicht in Anilin und Diazobenzolsalz zerlegt. So erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer ätherischen Lösung des Diazoamidobenzols Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsäures Anilin nach der Gleichung:



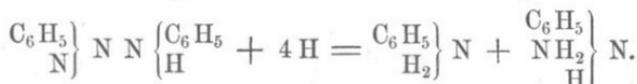
Ganz entsprechend wirkt Salzsäure. — Meistens geht die Zersetzung weiter, und es bilden sich Spaltungs- oder Substitutionsproducte. So bewirkt starke Salzsäure die Bildung von Phenol und Stickstoff neben salzsaurem Anilin. Die Einwirkung von Brom, durch welche Diazobenzolbromid und Tribromanilin entstehen, ist schon S. 399 beschrieben.

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 258.

²⁾ Griess, daselbst 262.

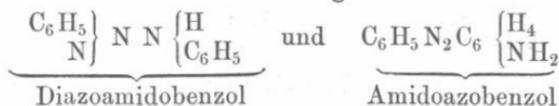
Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, führt Diazoamidobenzol in salpetersaures Diazobenzol über; das zuerst neben diesem entstandene salpetersaure Anilin wird durch die salpetrige Säure gleichfalls in salpetersaures Diazobenzol übergeführt.

In alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure ¹⁾ behandelt, wird das Diazoamidobenzol zu Anilin und Amidoanilin oder Phenylhydrazin (siehe dieses weiter unten) reducirt nach der Gleichung:



Theoretisch interessant ist die oben schon erwähnte Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol ²⁾ (vergl. auch dieses S. 376). Sie erfolgt am vollständigsten, wenn Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge salzsauren Anilins einige Tage stehen gelassen wird. Die Bildung von Amidoazobenzol tritt auch ein, wenn ein Diazobenzolsalz mit Anilin oder einem Anilinsalze zusammentrifft und längere Zeit in Berührung bleibt. In welcher Weise das Anilin bei dieser molecularen Umlagerung wirkt, lässt sich bisher nicht mit Sicherheit feststellen. Baeyer ³⁾ vermuthet die vorübergehende Bildung von Nitrosoanilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$, welches mit Anilin unter Austritt von Wasser Amidoazobenzol bildet.

Die Formeln der beiden Verbindungen:



geben nur der Idee Ausdruck, dass das Radical $\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$ (Anilid) in $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_4 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\}$ (Amidophenyl) übergegangen ist. Nicht übersehen darf hierbei werden, dass auch der Atomcomplex (N_2) eine Veränderung erlitten hat, indem angenommen werden muss, dass seine Constitution in den Azoverbindungen eine andere ist, als in den Diazokörpern.

Diazobenzolmetamidobenzoesäure ⁴⁾,



reicht sich dem Diazoamidobenzol direct an. Zur Darstellung derselben bringt man die wässrigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und von Meta-Amidobenzoesäure zusammen und reinigt den hellgelben krystallinischen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Aether. — Die

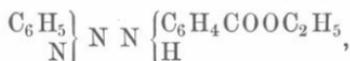
¹⁾ Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 881. ²⁾ Vergl. besonders Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 691. ³⁾ Baeyer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 966.
⁴⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 62.

Diazobenzol-Amidobenzoessäure besitzt die Eigenschaften einer schwachen zweisäurigen Base; ihre salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz:



welches in gelblich-weißen Blättchen krystallisirt.

Diazobenzol-Amidobenzoessäureäther,



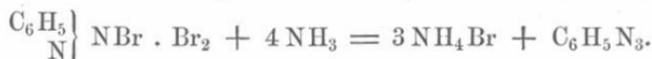
wird durch Einwirkung von Amidobenzoessäureäther auf salpetersaures Diazobenzol dargestellt, krystallisirt in hellgelben Blättchen und besitzt den Charakter einer schwachen zweisäurigen Base.

Ganz analog der Amidobenzoessäure verhält sich Amidotoluy- und Amido-Anissäure.

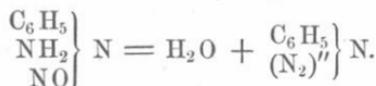
Diazobenzol-Amidonaphtalin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array} \right\} \text{N N} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right.$, durch Vermischen von wässrigem salpetersaurem Diazobenzol mit alkoholischem Naphtylamin (S. 368) und Zersetzen des erhaltenen violetten Niederschlags mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in rubinrothen Säulen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Diazobenzolimid¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, ist ein in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich lösliches, gelbes Oel, welches mit Wasserdämpfen und im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung überdestillirt.

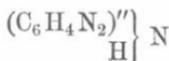
Das Diazobenzolimid wird durch Behandeln von Diazobenzolperbromid (s. S. 399) mit wässrigem Ammoniak neben Bromammonium erhalten nach der Gleichung:



Eine interessante Bildungsweise des Körpers ist von Fischer²⁾ aufgefunden worden: das weiter unten beschriebene Nitrosoamidoanilin (s. Amidoanilin) erleidet in wässriger Lösung Zersetzung in Wasser und Diazobenzolimid:



Diese Entstehungsweise spricht für die in der Gleichung angewandte Constitutionsformel des Benzolimids; der Name desselben ist von Griess gewählt worden, weil er dasselbe für ein Imid hält, dem er die Formel:



¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 65.

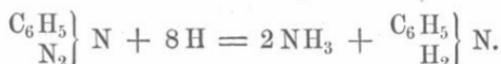
²⁾ Berl. chem. Ges. 8, 1009.

beilegt. Als Argument für diese Ansicht giebt er an, dass durch Zersetzung des Diazobenzolperbromids mit Aethylamin

Aethyldiazobenzolimid¹⁾, $\left. \begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} N$, entstehe; jedoch ist diese

Verbindung nicht genauer untersucht, auch ihre Zusammensetzung nicht festgestellt; vielleicht ist sie identisch mit dem S. 406 beschriebenen Diazobenzoläthylamid.

Das Diazobenzolimid ist durch eine für Diazoverbindungen bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet; von Kalilauge, sowie von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Nascirender Wasserstoff (durch Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung) führt dasselbe in Anilin und Ammoniak über nach der Gleichung:



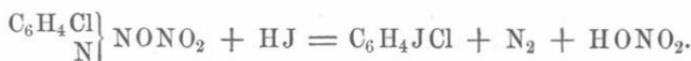
Substitutionsproducte des Diazobenzolimids sind weiter unten beschrieben.

Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Nitro-Substitutionsproducte²⁾ der Diazobenzolverbindungen

entstehen auf ganz analoge Weise, wie die Diazobenzolverbindungen selbst, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlor-, Brom- etc. Derivate des Anilins, resp. deren Salze. Das chemische Verhalten der entstehenden Verbindungen ist dem der Diazobenzolsalze etc. durchweg sehr ähnlich, die Darstellung der einzelnen Salze ganz entsprechend der Gewinnung der Diazobenzolsalze.

Salpetersaures Diazoparachlorbenzol³⁾, $\left. \begin{matrix} C_6H_4Cl \\ N \end{matrix} \right\} NONO_2$,

durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Parachloranilin (vergl. S. 138) erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen; seine wässrige Lösung liefert beim Kochen neben Stickstoff Monochlorphenol, $C_6H_4Cl(OH)$; durch wässrige Jodwasserstoffsäure entsteht Jodchlorbenzol und Stickstoff nach der Gleichung:



Von anderen Salzen ist das Diazochlorbenzol-Platinchlorid,



¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 66. ²⁾ Vergl. Griess, Philos. Transact. III, 667 (1864), ferner Zeitschr. Chem. 1866, 201 u. 217; s. auch die Notiz Zeitschr. 1867, 536. Jahresber. 1866, 451. ³⁾ Jahresber. 1866, 455.

beschrieben; es krystallisirt in gelben Nadeln. Beim Erhitzen (mit Soda) erhält man aus demselben Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$.

Ferner ist das Diazochlorbenzolperbromid, $C_6H_4Cl \left\{ \begin{array}{l} \\ N \end{array} \right\} NBr \cdot Br_2$, in gelben Prismen erhalten worden; beim Kochen mit Alkohol wird es zersetzt unter Bildung von Chlorbrombenzol, C_6H_4ClBr (Schmelzpunkt 65^0), und Stickstoff¹⁾.

Salpetersaures Diazodichlorbenzol, $C_6H_3Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ N \end{array} \right\} NONO_2$, ist aus salpetersaurem Dichloranilin (vergl. S. 141) dargestellt worden; es krystallisirt gut; sein Verhalten ist nicht näher untersucht.

Zeigen schon die Diazochlorbenzolsalze eine etwas grössere Beständigkeit, als die Diazobenzolsalze, so gilt dies in gleichem, wenn nicht verstärktem Maasse, von den Bromderivaten²⁾. Salpetersaures Diazoparabrombenzol, $C_6H_4Br \left\{ \begin{array}{l} \\ N \end{array} \right\} NONO_2$, durch Einleiten eines raschen Stroms salpetriger Säure in die wässrige Lösung von salpetersaurem Parabromanilin und durch Ausfällen mit Alkohol und Aether erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen; es ist weit beständiger, als salpetersaures Diazobenzol, ist weniger explosiv, als dieses, auch in wässriger Lösung ziemlich haltbar.

Salzsaures Diazoparabrombenzol-Platinchlorid,



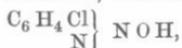
ist ein gelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Soda Bromchlorbenzol, C_6H_4BrCl , liefert. Dieses Bromchlorbenzol ist identisch mit dem aus Diazochlorbenzolperbromid erhaltenen Chlorbrombenzol (s. S. 411).

Diazoparabrombenzobromid, $C_6H_4Br \left\{ \begin{array}{l} \\ N \end{array} \right\} NBr$, durch Einwirkung von Brom auf in Aether gelöstes Diazoamidobrombenzol (s. weiter unten) dargestellt, krystallisirt in weissen, explosiven Schuppen. Zusatz von Brom zu seiner wässrigen Lösung erzeugt das Perbromid,



welches gelbe Prismen bildet. Durch kochenden Alkohol, sowie beim

¹⁾ Das freie Diazochlorbenzol, wahrscheinlich das Hydrat,



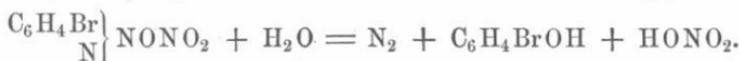
ist ein höchst explosiver Niederschlag, wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirbar.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1866, 451 ff.

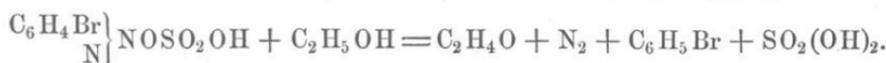
Erhitzen wird dasselbe unter Bildung von Paradibrombenzol (Schmelzpunkt 89°) zerlegt, welches identisch mit dem durch directe Einwirkung von Brom aus Benzol dargestellten ist¹⁾.

Schwefelsaures Diazoparabrombenzol, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NOSO}_2\text{OH}$, bildet weisse Prismen und ist so beständig, dass es durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt erhalten wird.

Durch Kochen mit Wasser werden die Diazoparabrombenzolsalze in Stickstoff, Parabromphenol und die betreffende Säure zerlegt, z. B.:



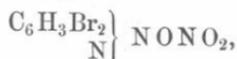
Alkohol wird in der Wärme zu Aldehyd oxydirt, während das betreffende Salz in Stickstoff, Brombenzol und Säure zerfällt, z. B.:



Wässrige Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung von Jodbrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{JBr}$ (Schmelzpunkt 90°), neben Stickstoff und der betr. Säure.

Auch die Kalium- und Silber-Verbindung des Diazobrombenzols sind erhalten worden; aus ersterer wird durch verdünnte Essigsäure das freie Diazobrombenzol (wahrscheinlich das Hydrat, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NOH}$) in gelben, äusserst zersetzbaaren, explosiven Nadeln ausgeschieden; es kann nicht analysirt werden.

Dibromderivate: Salpetersaures Diazodibrombenzol,



aus salpetersaurem Dibromanilin (α -Dibromanilin, s. dies Lehrb. III, 1, S. 145) durch salpetrige Säure gewonnen, bildet ziemlich beständige weisse Prismen, kann sogar aus Wasser und Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit Wasser entsteht merkwürdigerweise Dibrombenzol statt Dibromphenol²⁾. — Diazodibrombenzolperbromid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NBr} \cdot \text{Br}_2$, in langen Nadeln krystallisirend, liefert beim Kochen mit Alkohol Tribrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$.

¹⁾ Aus salpetersaurem Metabromanilin (s. dies Lehrb. III, 1, 144) ist auf bekanntem Wege Diazometabrombenzolperbromid, dem obigen isomer, dargestellt; dasselbe liefert beim Erhitzen mit Alkohol flüssiges Metadibrombenzol (Wurster u. Grubenmann, Berl. chem. Ges. 7, 419).

²⁾ Wroblevsky, Berl. chem. Ges. 7, 1061.

Jodderivate: Salpetersaures Diazojodbenzol,

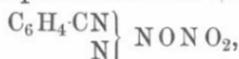


aus salpetersaurem Monojodanilin (s. S. 151) dargestellt, bildet weisse Prismen (oder Nadeln); es wird, wie auch das schwefelsaure Salz,



durch kochendes Wasser unter Bildung von Stickstoff und Jodphenol zersetzt. Das Platinchloriddoppelsalz, sowie Diazojodbenzolperbromid, sind krystallinische Verbindungen, welche sich den entsprechenden Chlor- und Brom-Derivaten genau analog verhalten.

Cyanderivate: Salpetersaures Diazocyanbenzol¹⁾,



ist durch Einleiten salpetriger Säure in eine, viel Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetersaurem Cyananilin in sehr explosiven Prismen erhalten worden, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. — Wässrige Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung von Jodbenzonitril, $\text{C}_6\text{H}_4\text{JCN}$. — Monochlorbenzonitril, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCN}$ ²⁾, entsteht beim Erhitzen des salzsauren Diazocyanbenzol-Platinchlorids,

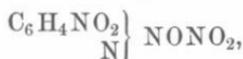


Durch Kochen der wässrigen Lösung von schwefelsaurem Diazocyanbenzol entsteht Metacyanphenol (Oxybenzoesäurenitril), $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CN}$ (Schmelzpunkt 82°).

Nitroderivate: Ausgehend von den beiden isomeren Nitroanilinen, dem Meta- und Para-Nitroanilin (s. dies Lehrb. III, 1, 153) hat Griess³⁾ zwei Reihen von einander isomerer Diazonitrobenzolverbindungen dargestellt, deren chemisches Verhalten bei Zersetzungen besonderes Interesse beansprucht.

Die aus dem Metanitroanilin gewonnenen Körper sollen einfach als Diazonitrobenzolverbindungen aufgeführt werden (Griess nennt dieselben β -Diazonitrobenzolverbindungen).

Diazonitrobenzolsalze: Salpetersaures Diazonitrobenzol,



aus salpetersaurem Nitroanilin (genau wie salpetersaures Diazobenzol) dargestellt, bildet weisse lange Nadeln, welche durch Kochen mit Wasser

¹⁾ Griess, Berl. chem. Ges. 2, 369 und 8, 859. ²⁾ Ob dies derselbe Körper ist, welcher durch Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCN}$, entsteht, ist sehr fraglich. ³⁾ Jahresber. d. Chem. 1866, 456.

unter partieller Verharzung zersetzt werden. Aus der Lösung wird durch Aether Metanitrophenol ¹⁾, $C_6H_4(NO_2)OH$, gewonnen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhält man dasselbe Jodnitrobenzol, $C_6H_4JNO_2$ (Schmelzpunkt $171,5^0$), welches aus Jodbenzol durch Salpetersäure dargestellt ist. — Das salzsaure Diazonitrobenzol-Platinchlorid,



in schwer löslichen, gelben Nadeln krystallisirend, liefert beim Erhitzen Chlornitrobenzol (vom Schmelzpunkt 83^0). — Das Perbromid,



welches orangerothe Prismen bildet, wird durch siedenden Alkohol unter Bildung von Bromnitrobenzol, $C_6H_4Br(NO_2)$ (Schmelzpunkt 125^0), zersetzt; dieses ist identisch mit dem durch Salpetersäure aus Brombenzol erhaltenen Product.

Salpetersaures Diazoparanitrobenzol, $\begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \\ N \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \\ N \end{array}} \right\} NONO_2$, krystallisirt in Säulen, wird durch wässrige Jodwasserstoffsäure zersetzt unter Bildung von Parajodnitrobenzol, $C_6H_4J(NO_2)$ (Schmelzpunkt 34^0).

Das Platinchloriddoppelsalz des Diazoparanitrobenzols liefert, mit Soda erhitzt, Parachlornitrobenzol, $C_6H_4ClNO_2$ (Schmelzpunkt 146^0).

— Das Diazoparanitrobenzolperbromid, $\begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \\ N \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_6H_4NO_2 \\ N \end{array}} \right\} NBr \cdot Br_2$, in orangegelben Prismen krystallisirend, wird durch kochenden Alkohol unter Bildung von Parabromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56^0) zerlegt.

In Folge der ziemlich glatt verlaufenden Zersetzungen, welche die Substitutionsderivate der Diazobenzolsalze erleiden, ist man im Stande, eine Reihe von Abkömmlingen des Benzols zu erhalten, welche wiederum den Ausgangspunkt zur Darstellung neuer Körper bilden. So gelingt es leicht, aus den Para-Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-benzolen durch Reduction die entsprechenden Para-, Chlor-, Brom-, Jod-Aniline zu gewinnen u. s. f.

Substitutionsproducte des Diazoamidobenzols.

In den durch Eintritt von Atomen oder Atomgruppen in das Diazoamidobenzol entstehenden Derivaten desselben finden sich die wesentlichen Eigenschaften des letzteren (vergl. S. 406) wieder. Das chemische Verhalten, sowie die Bildungsweisen der Abkömmlinge, entsprechen auf das genaueste

¹⁾ Fittig u. Bantlin, Berl. chem. Ges. 7, 179.

den Reactionen des Diazoamidobenzols. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung substituierter Aniline erhält man Körper, welche dasselbe Radical, z. B. $(C_6H_4Cl)'$, $(C_6H_4Br)'$ zweimal enthalten.

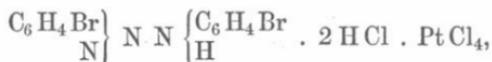
Die andere Methode, welche auf Vereinigung eines substituirten Anilins mit einer Diazobenzolverbindung beruht, gestattet die Darstellung der „gemischten Diazoamidverbindungen“.

Das Diazoamidobenzol zeigt (S. 407) schwach saure und noch schwächere basische Eigenschaften. Die ersteren treten schärfer bei den Substitutionsproducten hervor, während ihre Fähigkeit, schwach basisch zu wirken, abgeschwächt wird. Dass der Eintritt der electro-negativen Elemente Cl, Br, J und des Radicals (NO_2) den sauren Charakter verstärkt, ist nicht auffallend.

Diazoamidochlorbenzol¹⁾, $\left. \begin{matrix} C_6H_4Cl \\ N \end{matrix} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_6H_4Cl \\ H \end{matrix} \right.$, bildet gelbe, bei 124,5⁰ schmelzende Blättchen; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Parachloranilin.

Diazoamidodichlorbenzol²⁾, $\left. \begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ N \end{matrix} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ H \end{matrix} \right.$, scheidet sich in haarfeinen, gelben Nadeln aus, wenn salpetrige Säure in die alkoholische Lösung von Dichloranilin (s. S. 141) geleitet wird; es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und in Aether schwer löslich, schmilzt bei 126,5⁰. Als Säure löst sich dasselbe in alkoholischer Kalilauge und wird durch Zusatz von andern Säuren unverändert abgeschieden.

Diazoamidobrombenzol³⁾, $\left. \begin{matrix} C_6H_4Br \\ N \end{matrix} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_6H_4Br \\ H \end{matrix} \right.$, krystallisirt in gelbrothen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 145⁰ schmelzen; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Alkohol gelöstes Parabromanilin, sowie durch Zusammenbringen von salpetersaurem Diazobrombenzol und Monobromanilin. — Als schwache Base vermag es mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz zu bilden:



welches in gelben Nadeln krystallisirt.

Diazoamidodibrombenzol⁴⁾, $\left. \begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ N \end{matrix} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ H \end{matrix} \right.$, aus Dibromanilin (s. S. 145) entstehend, bildet goldgelbe Nadeln; es besitzt deutlich saure Eigenschaften.

1) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 271. 2) Griess, daselbst 275.

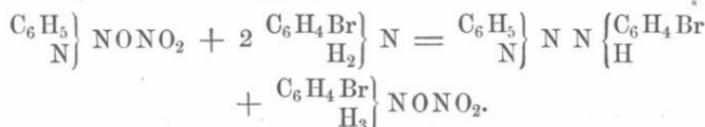
3) Griess, daselbst 269. 4) Griess, daselbst 276.

Diazoamidonitrobenzol¹⁾, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{N N} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right.$, durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Meta-Nitroanilin erhalten, bildet, aus viel Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 224,5⁰ schmelzende Nadeln. Das isomere Diazoamidoparanitrobenzol, in gleicher Weise aus Paranitroanilin dargestellt, krystallisirt in rothen Prismen, schmilzt bei 195,5⁰. Durch Einwirkung von Brom entsteht neben Tribromnitroanilin das S. 414 beschriebene Diazo-
 paranitrobenzolperbromid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NBr} \cdot \text{Br}_2$.

Gemischte Diazoamidverbindungen.

Da Diazoamidverbindungen sich durch Einwirkung von Anilin und seinen Derivaten auf Diazobenzolsalze und deren Abkömmlinge sehr leicht bilden, so kann es nicht schwer fallen, eine grosse Zahl gemischter Verbindungen darzustellen, welche zugleich interessante Isomerieverhältnisse erwarten lassen. Bisher sind nur wenige Körper dieser Classe dargestellt worden.

Diazobenzol-amidobrombenzol²⁾, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{N N} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{H} \end{matrix} \right.$, durch Einwirkung von Parabromanilin auf salpetersaures Diazobenzol gewonnen, bildet gelbe Blättchen oder Nadeln. — Die Entstehung wird durch die folgende Gleichung versinnlicht:



Das mit obiger Verbindung gleich zusammengesetzte Diazobrombenzolandobenzol, $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{N N} \left\{ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \right.$, welches durch die Einwirkung von Anilin auf salpetersaures Diazobrombenzol erhalten wird, ist nach Griess³⁾ merkwürdigerweise nicht isomer mit Diazobenzolandobrombenzol, sondern identisch, wie sich aus physikalischem und chemischem Verhalten ergibt. — Ob man in diesem Falle eine Umlagerung im Molecül annehmen darf, muss unerörtert bleiben, ebenso die Frage, ob die Constitution der Diazoverbindungen im Allgemeinen nach Erkenntniss dieser Thatsache anders aufgefasst werden muss.

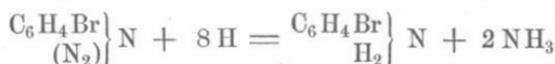
Andere gemischte Diazoamidverbindungen werden weiter unten beschrieben werden.

¹⁾ Griesss, Ann. Chem. Pharm. 121, 271.
 137, 60. ³⁾ Berl. chem. Ges. 7, 1619.

²⁾ Griess, daselbst

Substitutionsproducte des Diazobenzolimids¹⁾

entstehen durch Behandlung der oben beschriebenen Perbromide substituierter Diazobenzole mit wässrigem Ammoniak. Das Diazochlorbenzolimid, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ (\text{N}_2) \end{array} \right\} \text{N}$, aus Diazochlorbenzolperbromid (S. 411) erhalten, bildet leicht schmelzbare Krystalle. — Diazobrombenzolimid, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ (\text{N}_2) \end{array} \right\} \text{N}$, ist in reinem Zustande eine bei 20° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystallmasse. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird dasselbe nach der Gleichung:



in Monobromanilin (vergl. S. 144) und Ammoniak umgewandelt.

Als Diazoäthylbrombenzolimid, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BrN}_3$, hat Griess einen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von Aethylamin auf Diazobrombenzolperbromid entsteht; jedoch ist seine Zusammensetzung höchst zweifelhaft (vergl. Diazoäthylbenzolimid S. 410). — Das Gleiche gilt von dem bei Anwendung von Anilin sich bildenden Phenyl-diazobrombenzolimid, welchem nach Griess die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrN}_3$ zukommt.

Diazojodbenzolimid, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{J} \\ (\text{N}_2) \end{array} \right\} \text{N}$, bildet gelblich-weiße, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle.

Diazocyanbenzolimid, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{CN} \\ (\text{N}_2) \end{array} \right\} \text{N}$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 57° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser, wie alle hierhergehörenden Imide, unlöslich.

Diazonitrobenzolimid, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ (\text{N}_2) \end{array} \right\} \text{N}$, wird in gelben, bei 71° schmelzenden, in heissem Alkohol und Aether leicht löslichen Platten erhalten; das isomere Diazoparanitrobenzolimid krystallisirt in orangeröthen, bei 52° schmelzenden Nadeln.

Verbindungen und Derivate der Diazophenole.

In gleicher Weise, wie aus Salzen des Anilins, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$, durch Einwirkung salpetriger Säure Salze des Diazobenzols entstehen, wird salz-

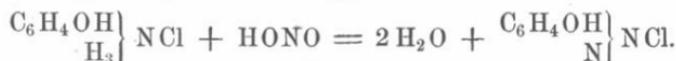
¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1866, 452 ff.

saures Oxyanilin oder Amidophenol, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} \text{NCl}$, in salzsaures Diazophenol, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{N} \end{array} \right\} \text{NCl}$, umgewandelt. Da nun mehrere, mindestens drei isomere Amidophenole existiren (von denen zwei dargestellt sind), so müssen auch ebensoviel Reihen isomerer Diazophenolverbindungen bestehen. — Bisher sind Verbindungen zweier Diazophenole erhalten worden.

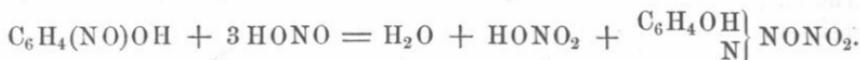
Während die freien Diazophenole für sich nicht zu bestehen scheinen, ist es möglich, Substitutionsproducte derselben in freiem Zustande darzustellen; einige derselben, das Diazonitro-, das Diazodinitro- und das Diazonitrochlorphenol, waren die zuerst bekannt gewordenen Repräsentanten der Diazokörper.

Diazophenole.

Die beiden isomeren Amidophenole (s. dies Lehrb. III, 1, S. 166), welche zur Gewinnung der Diazophenolsalze dienen, werden durch Reduction der beiden Nitrophenole gewonnen; dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen entspricht das Amidophenol (Paraverbindung), dem flüchtigen das Iso- oder Ortho-Amidophenol. Zur Darstellung¹⁾ der salzsauren Diazophenole wird das betreffende salzsaure Amidophenol mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, übergossen; aus der anfangs indigblauen, dann braunen Lösung wird durch Aether das betreffende salzsaure Diazophenol ausgeschieden. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:



Salpetersaures Paradiazophenol entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gut abgekühlte ätherische Phenollösung²⁾; gleichzeitig bilden sich beträchtliche Mengen der beiden Nitrophenole³⁾. — Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung salpetriger Säure auf in Aether gelöstes Nitrosophenol⁴⁾; die Hauptreaction erfolgt nach der Gleichung:



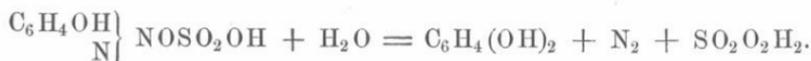
Salzsaures Paradiazophenol krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, welche Krystallwasser enthalten, dieses aber schnell an der Luft

¹⁾ Schmitt u. Cook, Jahresber. d. Chem. 1868, 741. ²⁾ Weselsky, Berl. chem. Ges. 8, 98 und 9, 1159. ³⁾ Die Entstehung der letzteren findet ihre Erklärung darin, dass Salpetersäure erzeugt wird, welche auf Phenol einwirkt.

⁴⁾ Jaeger, Berl. chem. Ges. 8, 895.

verlieren; es ist in Alkohol leichter löslich, als das isomere salzsaure Orthodiazophenol, welches lange Nadeln bildet.

Beide Verbindungen erleiden analoge Zersetzungen, jedoch resultiren isomere Producte. Durch Jodwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Jodphenole; durch Salzsäure, oder besser durch Erhitzen der Platinchloriddoppelsalze, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{N} \end{array} \right) \text{NCl} \cdot \text{PtCl}_4$, werden Chlorphenole erhalten, und zwar aus der Orthoverbindung das Orthochlorphenol Dubois' (Siedepunkt 218°), aus der andern das Parachlorphenol vom Siedepunkt 180°. Die salzsauren Diazophenole sind sehr unbeständig; sie können schon im Wasserbade verpuffen. Durch Kochen in schwefelsaurer Lösung zerfällt das Paradiazophenol wesentlich in Hydrochinon und Stickstoff:



Eine Isolirung der Diazophenole, welchen nach Analogie ihrer weiter unten beschriebenen Derivate die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}_2$ zukommen würde, ist nicht möglich gewesen.

Substitutionsproducte des Diazophenols.

Die hier abzuhandelnden Verbindungen entstehen aus Derivaten des Phenols, welche ausser Amid Chlor oder das Radical NO_2 enthalten, durch die Einwirkung von salpetriger Säure.

Diazodichlorphenol¹⁾, $\text{C}_6(\text{OH})\text{Cl}_2\text{H}(\text{N}_2)''$, wird als gelbbraunes Pulver erhalten, wenn in die wässrige oder alkoholische Lösung von salzsaurem Amidodichlorphenol, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \\ \text{H}_3 \end{array} \right) \text{NCl}$, salpetrige Säure eingeleitet wird.

Das Diazodichlorphenol kann, wie die anderen Chlor- und Nitro-Derivate des Diazophenols, in freiem Zustande bestehen. Man darf dasselbe wohl am einfachsten als Dichlorphenol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{OH}$, auffassen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige, den Diazokörpern eigenthümliche Doppelatom $(\text{N}_2)''$ ersetzt sind. Ob eines dieser Wasserstoffatome das des Hydroxyls ist, bleibt noch unentschieden. Die Chlor- und Nitro-Derivate des Diazophenols besitzen nicht mehr die Fähigkeit, als schwache Basen Salze zu bilden.

Diazonitrophenol²⁾, $\text{C}_6(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{H}_2(\text{N}_2)$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung von Amidonitrophenol

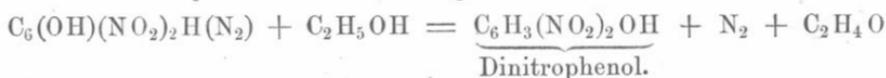
¹⁾ Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. 2, 51. Pharm. 106, 123 und 113, 211.

²⁾ Griess, Ann. Chem.

(s. dies Lehrb. I, 430), $C_6H_3NH_2(NO_2)OH$, erhalten, bildet gelbbraune Krystallkörner; aus Wasser, mit dem es sich partiell zersetzt, krystallisirt es in kleinen gelben Säulen. In kalter Salz-, sowie Schwefel-säure ist es ohne Zersetzung löslich. — Durch längeres Erwärmen seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung wird das Diazonitrophenol unter Stickstoffentwicklung zerlegt, jedoch nicht in glatter Weise. In trockenem Zustande ist dasselbe höchst explosiv.

Diazodinitrophenol ¹⁾, $C_6(OH)(NO_2)_2H(N_2)$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol, $C_6H_2NH_2(NO_2)_2OH$, in glänzenden Krystallen erhalten, welche, umkrystallisirt, in messinggelbe Blättchen übergehen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich; von Mineralsäuren wird es ohne Zersetzung gelöst, überhaupt zeigt es einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit, nur im trockenem Zustande ist es sehr explosiv.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Diazodinitrophenol in nicht genau erforschter Weise zersetzt; beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit kohlen saurem Kali bildet sich Dinitrophenol neben Stickstoff und Aldehyd nach der Gleichung:



Das Dinitrophenol zersetzt sodann das kohlen saure Kali unter Bildung seines Kaliumsalzes. — Durch Jodwasserstoff entsteht aus Diazodinitrophenol Joddinitrophenol, $C_6H_2J(NO_2)_2OH$, neben Stickstoff.

Diazochlornitrophenol ²⁾, $C_6(OH)ClNO_2H(N_2)$, durch Einwirkung salpetriger Säure auf Amidochlornitrophenol,



in alkoholischer Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Säulen, aus Aether in Nadeln, aus Wasser in grüngelben Blättchen; in starken Säuren ist es unverändert löslich, beim Erwärmen für sich beständiger, als die anderen Diazophenolderivate. Das Diazochlornitrophenol wird durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Chlornitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)OH$, zersetzt.

Als Derivate der Diazophenole, und zwar als Salze ihrer Sulfonsäuren, können die durch Kochen der Lösungen von salzsaurem Paradiazophenol resp. Orthodiazophenol mit saurem schwefligsaurem Kali ³⁾ entstehenden Salze, $C_6H_4O\overset{H}{\underset{N}{\}}NSO_2OK$, betrachtet werden.

¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 113, 205.

²⁾ Griess, daselbst S. 215.

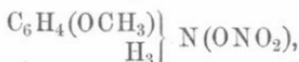
³⁾ Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. 2, 51.

Das paradiazophenolsulfonsaure Kali krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in goldgelben Schüppchen, das orthodiazophenolsulfonsaure Salz ohne Wasser in hellgelben Nadeln.

Diazoanisolverbindungen und Derivate.

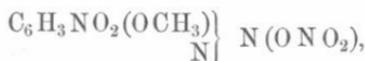
Von den Amidoanisolen (s. S. 169 ff.), sowie deren Abkömmlingen, können zahlreiche Diazoverbindungen abgeleitet werden; untersucht sind nur wenige derselben.

Salpetersaures Diazoanisol¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\bigg\{ \text{N}(\text{ONO}_2)$, welches als methylirter Abkömmling des salpetersauren Paradiazophenols aufzufassen ist, wird, wie dieses, durch Einwirkung salpetriger Säure auf mit wenig Wasser angerührtes salpetersaures Paranisidin,



erhalten; das Reactionsproduct wird nach dem Auspressen mit Aether-Alkohol ausgewaschen; es krystallisirt in farblosen, breiten Nadeln. Das schwefelsaure Salz, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\bigg\{ \text{NOSO}_2\text{OH}$, ist dem salpetersauren sehr ähnlich. Durch Erhitzen mit Wasser bildet sich Hydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, nicht der Methyläther desselben, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{OH})$.

Salpetersaures Diazonitranisol²⁾,



wird in weissen Plättchen erhalten, wenn die mit salpetriger Säure behandelte alkoholische Lösung von salpetersaurem Nitranisidin (vergl. S. 170) mit Aether versetzt wird.

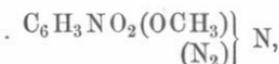
Diazonitranisolperbromid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2(\text{OCH}_3)\bigg\{ \text{NBr} \cdot \text{Br}_2$, krystallisirt in kleinen gelben Tafeln. Die wässerigen Lösungen der Diazonitranisolsalze werden durch Kochen nur schwer, auch nicht glatt, zersetzt; das Perbromid liefert beim Erhitzen mit Alkohol Nitrobromanisol,



Das in orangerothen Prismen aus heissem Wasser krystallisirende Platinchloriddoppelsalz, $\left(\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2(\text{OCH}_3)\bigg\{ \text{NCl} \right)_2 \cdot \text{PtCl}_4$, zerfällt, mit Soda

¹⁾ Salkowsky, Berl. chem. Ges. 7, 1009. ²⁾ Griess, Proc. Royal Soc. 3, 716; Jahresber. d. Chem. 1866, 459.

erhitzt, unter Bildung von Chlornitranisol. — Diazonitranisolimid,

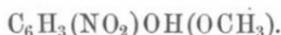


aus dem Perbromid (s. oben) durch wässriges Ammoniak entstehend, bildet blässgelbe, nach Bittermandelöl riechende Nadeln.

Diazoamidonitranisol¹⁾,



wird direct durch Einleiten salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Nitranisidin in kleinen gelben Krystallen erhalten, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwer löslich, übrigens ziemlich beständig sind. Durch Kochen mit starker Salzsäure entsteht neben salzsaurem Nitranisidin wahrscheinlich Nitrooxyanisol,



Diazotoluolverbindungen.

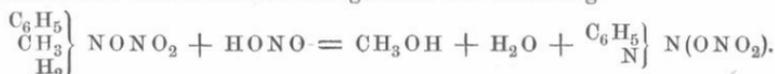
Wie die Diazobenzolverbindungen von dem Anilin, resp. seinen Salzen abgeleitet werden, so die Diazotoluolderivate von dem homologen Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \left. \vphantom{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3} \right\} \text{N}$, oder seinen Salzen. Dieses existirt nun in drei isomeren Modificationen (vergl. dies Lehrb. III, 1, S. 214, 218 und 229); demzufolge sind mindestens drei Reihen isomerer Diazotoluolverbindungen als existenzfähig anzunehmen. Die bisherigen Angaben beziehen sich nur auf die aus dem Paratoluidin gewonnenen Diazokörper.

Salpetersaures Diazotoluol, $\text{C}_7\text{H}_7 \left. \vphantom{\text{C}_7\text{H}_7} \right\} \text{N}(\text{ONO}_2)$, durch Einwirkung salpetriger Säure auf kalte wässrige Lösung von salpetersaurem Toluidin²⁾ dargestellt, wird durch Zusatz von Alkohol und Aether in weissen Nadeln ausgeschieden. — Schwefelsaures Diazotoluol,



¹⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 278.

²⁾ Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 458. Wird das isomere salpetersaure Methylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \left. \vphantom{\text{C}_6\text{H}_5} \right\} \text{CH}_3 \left. \vphantom{\text{C}_6\text{H}_5 \left. \vphantom{\text{C}_6\text{H}_5} \right\} \text{CH}_3} \right\} \text{NONO}_2$, der Einwirkung salpetriger Säure ausgesetzt, so wird ein Theil desselben unter Bildung von Methylalkohol, Wasser und salpetersaurem Diazobenzol zerlegt nach der Gleichung:



bildet glänzende Nadeln oder Prismen. Beide Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Parakresol, $C_6H_4(CH_3)OH$ (Siedepunkt 198° , Schmelzpunkt 36° ¹⁾), und die betreffende Säure. — Das Platinchlorid-Doppelsalz, $\left(\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix} \right) N Cl)_2 \cdot PtCl_4$, in gelben, kleinen Prismen krystallisierend, wird beim Erhitzen mit Soda unter Bildung von Monochlor-toluol, $C_6H_4ClCH_3$, zerlegt.

Die von dem Ortho- und Meta-toluidin sich ableitenden Diazoverbindungen sind nicht genau untersucht, nur vorübergehend dargestellt worden, um durch Zersetzung ihrer Salze mit Wasser Ortho- und Meta-Kresol zu gewinnen.

Diazoamidotoluol ²⁾, $\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right.$, ist, wie das Diazoamidobenzol, durch Einleiten salpetriger Säure in alkoholische, mit Aether versetzte Paratoluidinlösung erhalten worden; es krystallisirt in gelben Nadeln, zeigt noch schwach basische Eigenschaften, da das Doppelsalz, $\left(\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix} \right) N N \left\{ \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right\} 2HCl \cdot PtCl_4$, welches gelbe Blättchen bildet, leicht zu gewinnen ist. — Mit Salzsäure erwärmt, zerfällt das Diazoamidotoluol in Parakresol, Toluidin und Stickstoff. — Während das in allen Reactionen sonst dem Diazoamidotoluol entsprechende Diazoamidobenzol leicht in das isomere Amidoazobenzol umgewandelt wird (s. S. 408), ist eine analoge Umlagerung des Diazoamidotoluols nicht ³⁾ beobachtet worden.

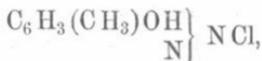
Das durch Einwirkung von salpetersaurem Diazotoluol auf Anilin erhaltene Diazotoluolamidobenzol, $\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \right.$, ist gleich zusammengesetzt mit Diazobenzolamidotoluol, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix} \right.$, welches aus Toluidin und salpetersaurem Diazobenzol dargestellt ist. Nach ihrer Entstehungsweise sollte man beide Körper für isomer halten, wie dies auch früher angenommen wurde; neuerdings ⁴⁾ sind sie als identisch erkannt worden (vergl. den analogen Fall S. 416).

Chlor-, Brom-, Jod-Substitutionsproducte der Diazotoluolverbindungen sind bisher nicht beschrieben.

Diazoderivate der höheren Homologen des Benzols sind noch nicht untersucht worden.

¹⁾ Privatmittheilung von Ihle, welcher nach dem Verfahren von V. Meyer (S. 398) 75 Proc. Parakresol aus Paratoluidin und ca. 70 Proc. Orthokresol aus Orthotoluidin erhielt. ²⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 277. ³⁾ Vergl. Hofmann u. Geyger, Berl. chem. Ges. **5**, 476. ⁴⁾ Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 60 und Berl. chem. Ges. **7**, 1619.

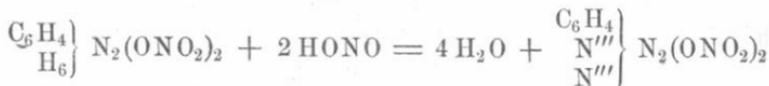
Salzsaures Paradiazokresol¹⁾ (Paraoxydiazotoluol),



aus der alkoholischen Lösung von salzsaurem Paramidokresol (vergl. S. 235) durch Einwirkung salpetriger Säure erhalten, ist nicht rein dargestellt; das Platindoppelsalz, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \\ \text{N} \end{array} \right) \text{NCl} \cdot \text{PtCl}_4$, krystallisirt dem Platinsalmiak ähnlich; beim Erhitzen mit Soda liefert dasselbe ein Chlorkresol, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{OH}$.

Tetrazodiphenylverbindungen.

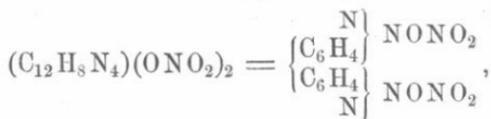
Man sollte erwarten, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Salz des Phenylendiamins oder seiner Homologen Tetrazoderivate entstehen würden nach der Gleichung:



Salpetersaures Phenylendiamin.

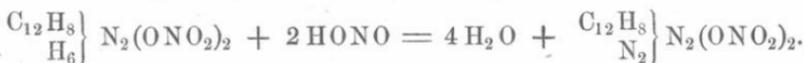
Jedoch bilden sich je nach der Natur des angewandten Phenylendiamins verschiedene Azoderivate (vergl. Triamidoazobenzol, S. 377, und Amidoazophenylen, S. 392). Dagegen sind aus Benzidin (Diamidodiphenyl, s. S. 307) wohl charakterisirte Tetrazokörper²⁾ dargestellt.

Salpetersaures Tetrazodiphenyl,



welches als Ausgangspunkt der übrigen Verbindungen dient, bildet gelblich weisse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösliche Nadeln. Die ziemlich explosive Verbindung wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässrige Lösung von salpetersaurem Benzidin dargestellt, und durch Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

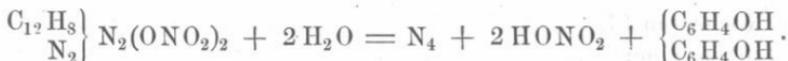


¹⁾ P. Wagner, Berl. chem. Ges. 7, 1272. ²⁾ Griess, Jahresber. d. Chem. 1864, 435.

Das schwefelsaure Tetrazodiphenyl, in weissen Nadeln krystallisirend, besitzt nach Griess die Zusammensetzung:

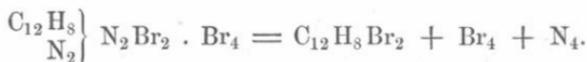


Die Zersetzungen dieser Salze, sowie des Perbromids sind ganz analog denen der Diazoverbindungen. Das salpetersaure Tetrazodiphenyl zerfällt durch Kochen mit Wasser in Stickstoff, freie Säure und Diphenylalkohol nach der Gleichung:



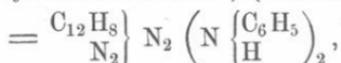
Das schwefelsaure Salz, mit Alkohol erhitzt, liefert neben Stickstoff, Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyl, $\left\{ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right.$. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen mehrere Sulfonsäuren, deren Constitution noch nicht festgestellt ist.

Das Tetrazodiphenylperbromid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_8 \\ \text{N}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2\text{Br}_2 \cdot \text{Br}_4$, zerfällt beim Erhitzen in Brom, Stickstoff und Dibromdiphenyl (vom Schmelzpunkt 164°), welches identisch ist mit dem von Fittig¹⁾ direct aus Diphenyl durch Einwirkung von Brom erhaltenen:



Mit wässerigem Ammoniak zersetzt sich das Perbromid unter Bildung von Bromammonium und Tetrazodiphenylimid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_8 \\ (\text{N}_4) \end{matrix} \right\} \text{N}_2$, welches aus heissem Alkohol in gelblichen, explosiven Blättchen krystallisirt.

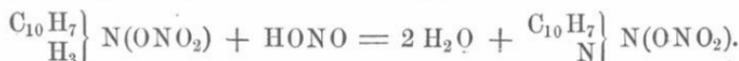
Tetrazodiphenylamidobenzol²⁾ (Tetrazodiphenylphenylamid)



entsteht durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Tetrazodiphenyl mit Anilin; es krystallisirt in lanzettförmigen Blättchen.

Diazonaphtalinverbindungen.

Salpetersaures Diazonaphtalin³⁾, $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{N} \end{matrix} \right\} \text{NONO}_2$, entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf befeuchtetes salpetersaures Naphtylamin (S. 354) nach der Gleichung:

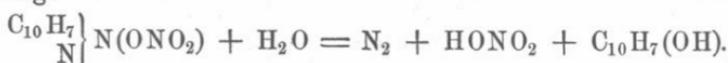


¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1864, 521. ²⁾ Griess, Jahresber. d. Chem. 1864, 436. ³⁾ Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 459.

Dasselbe krystallisirt in leicht löslichen, explosiven Nadeln.

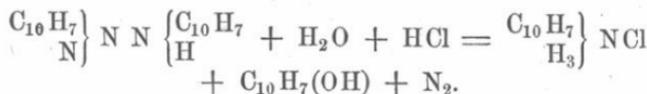
Das Perbromid des Diazonaphthalinbromids, $\left. \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ N \end{matrix} \right\} NBr \cdot Br_2$, wird in orangegelben Krystallen erhalten; durch Behandlung desselben mit Ammoniak bildet sich Diazonaphthalinimid, $\left. \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ (N_2) \end{matrix} \right\} N$, welches mit Wasserdämpfen als gelbes Oel übergeht.

Die wässrige Lösung des salpetersauren Diazonaphthalins zerfällt beim Kochen in Stickstoff, Salpetersäure und Naphtol vom Schmelzpunkt 91° (neben einem harzigen Zersetzungsproduct) wesentlich nach der Gleichung:

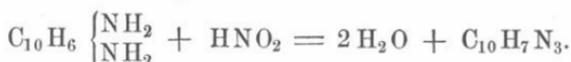


Diazoamidonaphthalin¹⁾, $\left. \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ N \end{matrix} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \end{matrix} \right.$, krystallisirt in gelbbraunen Blättchen, die bei etwa 100° schmelzen, höher erhitzt explodiren; es entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalte alkoholische Lösung von Naphtylamin; am einfachsten ist die Darstellung durch Zersetzung von salzsaurem Naphtylamin mit einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Kali.

Das Diazoamidonaphthalin wird durch Säuren sehr leicht zerlegt unter Bildung eines Naphtylaminsalzes, von Naphtol und Stickstoff im Sinne folgender Gleichung:



Diazodiamidonaphthalin²⁾, $C_{10}H_7N_3$, isomer mit dem oben beschriebenen Diazonaphthalinimid, wird eine Verbindung genannt, welche durch die Einwirkung salpetriger Säure auf β -Naphtylendiamin (S. 360) entsteht nach der Gleichung:



Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig, in Wasser unlöslich, aus Benzol oder heissem Alkohol krystallisirbar. Mit Säuren bildet sie sehr unbeständige Salze.

Salpetersaures α -Diazoanthrachinon³⁾, $C_{14}H_7O_2N_2(ONO_2)$, durch Einleiten salpetriger Säure in die ätherische Lösung von α -Amidoanthrachinon, $C_{14}H_7O_2(NH_2)$, entstehend, ist ein blassrothes Pulver, wel-

¹⁾ Martius, Zeitschr. Chem. 1866, 137. ²⁾ de Aguiar, Berl. chem. Ges. 7, 315. ³⁾ Böttger u. Petersen, Journ. pr. Chem. [2], 6, 367.

ches durch Kochen mit Wasser in Stickstoff, Salpetersäure und Oxyanthrachinon zerfällt nach der Gleichung:



Durch Einwirkung salpetriger Säure auf das α -Diamidoanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, in ätherischer Lösung erhält man ein Product, welches als Dinitrosoamidoanthrachinon ¹⁾, $C_{14}H_6O_2\left(N\begin{matrix} NO \\ H \end{matrix}\right)_2$, aufgefasst wird; jedoch sind noch andere Betrachtungsweisen über die Constitution dieses Körpers zulässig. Aus demselben wird durch Behandeln mit Wasser leicht das ursprüngliche Diamidoanthrachinon regeneriert. — Wird letzteres, in Chloroform gelöst, der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt, so resultirt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_6O_6$.

Amidoamine. (Hydrazine) als Anhang zu den Diazoverbindungen.

Mit der Bezeichnung „Hydrazine“ ist eine neuerdings von Fischer entdeckte Körperklasse belegt worden, welche zu den Diazoverbindungen in nahem Zusammenhange stehen, jedoch ihrer Constitution nach als einfache Abkömmlinge von Aminbasen ²⁾ aufzufassen, auch, wie diese, starke Basen sind. Der Repräsentant derselben, welcher zugleich nach allen Richtungen am genauesten untersucht ist, das sogenannte Phenylhydrazin, ist Amidoanilin, $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} N$, d. i. Anilin, in welchem ein Wasser-

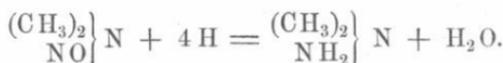
stoffatom durch Amid ersetzt ist. Während diese interessante Base bisher nur aus Diazoverbindungen dargestellt werden konnte, sind Abkömmlinge des Amidoanilins, sowie Amidoamine mit den Radicalen Methyl und Aethyl durch Reduction von Nitroverbindungen erhalten worden.

Amidodimethylamin ³⁾, Dimethylhydrazin, $\left. \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} N$, ist ein Oel

von ammoniakalischem Geruch, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt stark basische Eigenschaften. Zur Darstellung des Amido-

¹⁾ Böttger und Petersen, daselbst [2], 4, 332. ²⁾ Die Abhandlungen Fischer's erschienen zum Theil erst während des Druckes der die Amine behandelnden Lieferungen. ³⁾ E. Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1587.

dimethylamins wird Nitrosodimethylamin, $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO} \end{matrix} \right\} \text{N}$ (ein gelbes Oel, erhalten durch Erwärmen von concentrirten Lösungen des salzsauren Dimethylamins und salpetrigsauren Kalis), der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub am Rückflusskühler unterworfen. Nachdem der stechende Geruch der Nitrosoverbindung verschwunden ist, destillirt man mit Kalilauge und fängt die Dämpfe in Salzsäure auf. Das salzsaure Amido-dimethylamin, $\left. \begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{NCl}$, ist sehr zerfliesslich, seine Verbindung mit Platinchlorid ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Die Entstehung der Base aus dem Nitrosodimethylamin wird durch folgende Gleichung leicht verständlich:



Aus Nitrosodiäthylamin (vergl. S. 34) ist auf dieselbe Weise Amido-diäthylamin, Diäthylhydrazin, $\left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}$, dargestellt worden; jedoch fehlt bisher die nähere Beschreibung seiner Eigenschaften.

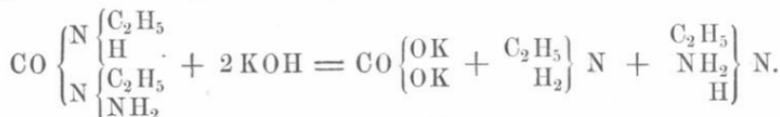
Amidoäthylamin, Aethylhydrazin¹⁾, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$, ist auf einem

Umwege erhalten worden aus Nitrosodiäthylharnstoff, $\text{CO} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO} \end{matrix} \right.$

(vergl. substituirte Harnstoffe), welcher durch Einleiten salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Diäthylharnstoff in unbeständigen rhombischen Tafeln gewonnen wird. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub in alkoholischer Lösung (bei höchstens 25°) wird der Nitrosodiäthylharnstoff

in Amidodiäthylharnstoff, $\text{CO} \left\{ \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right.$, umgewandelt. Dieser wird nach

Versetzen der Lösung mit Aetzkali und Ausschütteln mit Aether als nicht krystallisirender Syrup, welcher jedoch gut krystallisirende Salze bildet, erhalten. Durch Zersetzung desselben mit kochender Kalilauge entsteht neben kohlen-saurem Kali und Aethylamin Amidoäthylamin nach folgender Gleichung:

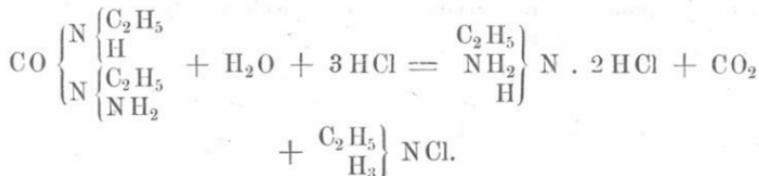


1) E. Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 111.

Da jedoch bei dieser Reaction das Amidoäthylamin zum Theil zersetzt wird, so ist die Anwendung von Salzsäure statt der Kalilauge zweckmässiger. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Amidodiäthylharnstoff mit 3 bis 4 Thln. Salzsäure (1,19 specif. Gew.) auf 100° im ge-

schlossenen Rohr hat sich salzsaures Amidoäthylamin, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N} \cdot 2 \text{HCl}$,

in feinen Nadeln abgeschieden, gleichzeitig ist Kohlensäure und salzsaures Aethylamin gebildet nach Gleichung:



Die freie Base, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, ist noch wenig untersucht; sie ist leicht

und ohne Zersetzung flüchtig, riecht ammoniakalisch; nach der Zusammensetzung der obigen Verbindung mit Salzsäure besitzt das Amidoäthylamin den Charakter einer zweisäurigen Base. Jedoch ist das eine Molecül Salzsäure in jenem Salze sehr locker gebunden; bei gelinder Erwärmung verliert dieses einen Theil der Salzsäure. — Interessant ist die Thatsache, dass das durch Eintritt von Amid aus dem einsäurigen Aethylamin entstandene Product die Fähigkeit besitzt, zwei Molecüle einer einbasischen Säure zu binden. — Alle übrigen bisher bekannten Amidoamine (Hydrazine) sind einsäurige Basen.

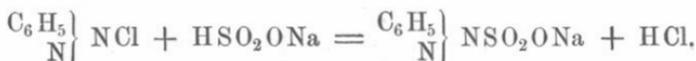
Amidoanilin, Phenylhydrazin¹⁾, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, ist eine bei 23 bis

23,5° schmelzende, bei 233 bis 234° siedende Base, welche langfaserige Krystalle bildet; an der Luft färbt es sich allmählig dunkelroth. Das Amidoanilin ist eine einsäurige Base, welche wohl charakterisirte Salze bildet.

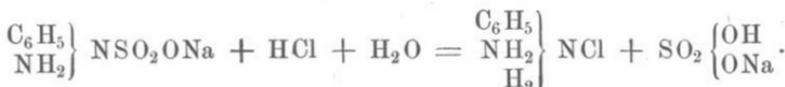
Zur Darstellung desselben haben bisher Diazobenzolverbindungen gedient, und zwar entweder das von Fischer phenylhydrazinsulfonsaures Natron genannte Salz, $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} \text{NSO}_2\text{ONa}$, oder das Diazamidobenzol (über Darstellung beider s. S. 402 und S. 407). Um das Amidoanilin nach der ersten Methode zu gewinnen, ist es nicht nöthig das reine Natronsalz darzustellen. Man fügt allmählig ein abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Anilin, 80 Thln. Wasser, 50 Thln. Salzsäure (1,19 specif. Gew.)

¹⁾ Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 589. 1005, 1641; 9, 880 ff.

und 25 Thln. salpétrigsaurer Kalis, in welchem Gemisch nach eingetretener Reaction Diazobenzolchlorid enthalten ist, zu einer Lösung von überschüssigem saurem schwefligsaurem Natron. Das Diazobenzolchlorid setzt sich mit letzterem Salz wesentlich nach folgender Gleichung um:

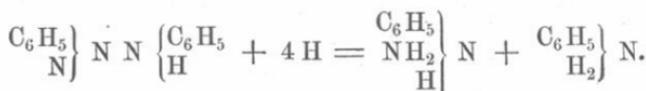


Das entstandene Salz wird sodann nach unvollständiger Neutralisation der Lösung mit Salzsäure durch Essigsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung reducirt; die filtrirte Lösung, welche jenes phenylhydrazinsulfonsaure Natron, $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \\ \text{NH}_2 \end{array}\right\} \text{NSO}_2\text{ONa}$, enthält, wird direct mit Salzsäure eingedampft; beim Erkalten scheidet sich salzsaures Amidoanilin aus, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



Das Amidoanilin wird aus seinen Salzen durch Zersetzung mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen (man erhält aus 1000 Gewichtstheilen angewandten Anilins 670 Thle. der freien Base).

Die zweite Methode zur Darstellung der Base ist ebenfalls von theoretischem Interesse, hat jedoch auch praktischen Werth; sie beruht auf der glatt verlaufenden Reduction des Diazoamidobenzols durch Essigsäure und Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:



Diese einfache Reaction, bei welcher durch nascirenden Wasserstoff das Diazoamidobenzol in Amidoanilin und Anilin zerlegt wird, weist nachdrücklich auf den engen Zusammenhang der Diazoverbindungen mit den Amidoaminen hin.

Auch das Diazobenzoldimethylamid (vergl. S. 406) zerfällt in ganz entsprechender Weise bei der Reduction in Amidoanilin und Dimethylamin.

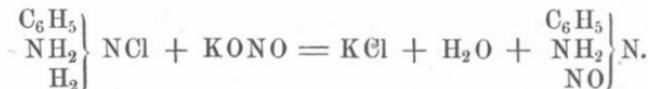
Die Salze des Amidoanilins sind beständig und krystallisiren gut; das salzsaure, $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \\ \text{NH}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}\right\} \text{NCl}$, bildet aus Alkohol farblose, seidenglänzende Blättchen, das schwefelsaure krystallisirt ähnlich. Das pikrinsaure Salz wird in gelben Nadeln erhalten.

Umwandlungen des Amidoanilins. Die freie Base besitzt stark reducirende Wirkungen; Silberlösung, Fehling'sche Lösung, werden durch sie sofort reducirt. Ueberhaupt wirken Oxydationsmittel kräftig auf Amidoanilin ein; durch Salpetersäure wird dasselbe in

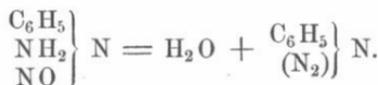
Nitroderivate des Benzols und Phenols zerlegt. — Concentrirte Alkalilösungen veranlassen die Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Base, oder besser von neutralem salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin entsteht Nitrosoamidoanilin, Nitrosophenylhydrazin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{N}$, nach der

Gleichung:



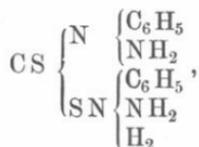
Die sich ausscheidenden gelben Flocken werden aus warmer ätherischer Lösung durch Ligroin gefällt und im Vacuum getrocknet. Der Körper ist ziemlich unbeständig. In wässriger Lösung erleidet er eine interessante Umwandlung, indem er unter Verlust von Wasser in Diazobenzolimid¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, übergeht nach der Gleichung:



Diese Reaction ist von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass man auf einem Umwege aus dem Amidoanilin eine Diazoverbindung darstellen kann.

Durch Einleiten von Kohlensäure in eine Emulsion von Amidoanilin und Wasser entsteht eine dem carbaminsauren Ammoniak entsprechende Verbindung. — Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff ist in der ersten Phase der von Kohlensäure analog; durch Zusammentreten

von 1 Mol. CS_2 und 2 Mol. $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ entsteht das Salz:



welches sich leicht durch Auflösen in alkoholischem Kali und Ausfällen mit Schwefelsäure in Amidoanilin und Phenylamidodisulfocarbaminsäure

(nach Fischer: Phenylsulfocarbaminsäure) = $\text{CS} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. \\ \text{SH} \end{array} \right.$ spaltet.

Diese Säure ist sehr unbeständig; beim Erhitzen geht sie unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak in

¹⁾ Vergl. S. 409.

einen zu den Schwefelharnstoffen gehörenden Körper, $\text{CS} \left(\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2$ (nach Fischer: Diphenylsulfocarbazid) über.

Abkömmlinge des Harnstoffs mit dem Radical des Amidoanilins (Amidoanilid) sind durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin, resp. Cyansäureäther auf Amidoanilin dargestellt worden (s. substituirte Harnstoffe).

Durch Einwirkung von Aldehyden auf die ätherische Lösung von Amidoanilin entstehen unter Austritt eines Molecüls Wasser Abkömmlinge, welche an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Base ein zweiwerthiges Radical enthalten: durch Bittermandelöl der Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})''$ (bei $152,5^0$ schmelzende, unzersetzt destillirende Prismen), durch gewöhnlichen Aldehyd die Verbindung:



(in feinen Blättchen krystallisirend). Es muss vorläufig unentschieden bleiben, welche zwei Wasserstoffatome des Amidoanilins substituirt sind.

Säurechloride, welche leicht auf letzteres einwirken, liefern schön krystallisirende Derivate; Acetylchlorid (1 Mol.) mit 2 Mol. der Base das Acetylamidoanilin (Phenylacetazid Fischer's), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3\text{CO})$, welches aus heissem Wasser in seideglänzenden Blättchen krystallisirt. Durch Einwirkung von Oxaläther entsteht die Verbindung:



Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bildet Amidoanilin Dibenzoylamidoanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$, welches in kleinen Prismen krystallisirt, sehr beständig gegen Alkalien und Säuren ist und erst durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100^0 im geschlossenen Rohr in Benzoëssäure und Amidoanilin zersetzt wird.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Base durch Aethyl entsteht das Aethylamidoanilin, welches jedoch noch nicht direct aus Amidoanilin (etwa durch Einwirkung von Bromäthyl auf die Base) dargestellt ist.

Aethylamidoanilin, Aethylphenylhydrazin ¹⁾, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$, ist durch

Reduction von Nitrosoäthylanilin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{N}$ (vergl. S. 183), mittelst

Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten worden; man setzt die Reduction so lange fort, bis eine filtrirte Probe durch Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Dann wird der Alkohol verjagt, das entstandene essigsaurer Salz mit Kalilauge zersetzt und

¹⁾ Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1641.

die Base mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe ist ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel; sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

Das salzsaure Aethylamidoanilin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{NCl}$, wird aus heisser

Benzollösung in bläulichen Krystallblättchen erhalten.

Die Frage, ob die drei in der letzten Verbindung vorhandenen Wasserstoffatome durch Radicale (CH_3 etc.) ersetzt werden können, ist von theoretischem Interesse. Bei Einwirkung von Bromäthyl (Jodäthyl

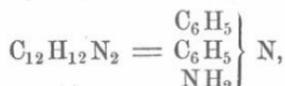
wirkt zu energisch) auf Amidoanilin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, hat sich ergeben,

dass durch Eintritt von zwei Aethylradicalen ein Bromid entsteht, welches noch zwei Wasserstoffatome enthält und dennoch sich den Salzen der Ammoniumbasen genau analog verhält: das Diäthylphenylhydrazonium-

bromid, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} \text{NBr}$. Dasselbe bildet sich neben den Bromiden an-

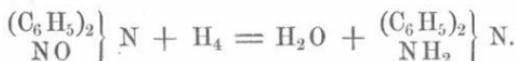
derer Basen; es wird durch Kalilauge nicht zersetzt und krystallisirt in glänzenden Rhomben.

Amidodiphenylamin, Diphenylhydrazin¹⁾,



(isomer mit Hydrazobenzol und Benzidin), eine starke einsäurige Base, wird durch Zersetzung des weiter unten beschriebenen salzsauren Salzes als schwach gelbes, nicht erstarrendes Oel erhalten; es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, nicht unzersetzt destillirbar, da es partiell in Ammoniak und Diphenylamin zerfällt.

Zur Darstellung des Amidodiphenylamins geht man von dem Nitrosodiphenylamin²⁾, $\left. \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{NO} \end{array} \right\} \text{N}$, aus, welches durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Diphenylamin erhalten wird. Das in der fünffachen Menge Alkohol gelöste Nitrosodiphenylamin wird durch Zusatz von Zinkstaub und Eisessig (wie das Nitrosoäthylanilin) reducirt nach der Gleichung:

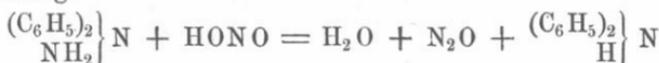


Nach Concentration der vom Zinkstaub filtrirten Lösung wird durch Zusatz rauchender Salzsäure chlorwasserstoffsäures Amidodi-

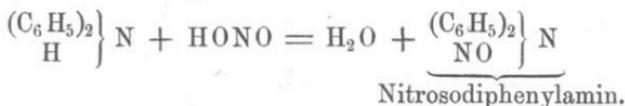
¹⁾ Emil Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 1840. ²⁾ Vergl. Witt, Berl. chem. Ges. 8, 855.

phenylamin in schwach blau gefärbten Nadeln abgeschieden, während das bei der Reduction entstandene Diphenylamin beim Auflösen des Salzes in heisser verdünnter Salzsäure zurückbleibt.

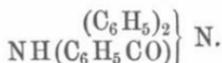
Durch Einwirkung von salpétrigsaurem Kali auf eine schwach saure Lösung der Base entsteht unter Entwicklung von Stickoxydul Nitrosodiphenylamin. Wahrscheinlich wird zuerst Diphenylamin regenerirt nach der Gleichung:



Auf das primär gebildete Diphenylamin wirkt sodann die salpétrige Säure ein nach der Gleichung:



Benzoylchlorid, mit der freien Base in ätherischer Lösung zusammentreffend, bildet das Benzoylamidodiphenylamin,



Bittermandelöl reagirt derart, dass Wasser austritt und die Verbindung $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \end{array} \right)' \text{N}$ entsteht.

Die Salze des Amidodiphenylamins krystallisiren gut; das salzsaure Salz, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \text{NCl}$, bildet feine Nadeln, das schwefelsaure

Salz, $\left[\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \text{N} \right]_2 \text{O}_2\text{SO}_2$, weisse, an dem Licht sich bläuende Nadeln;

ähnlich krystallisirt das salpetersaure Salz.

Amidoparatoluidin, Paratolyhydrazin ¹⁾, $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \text{N}$, ist

aus Paratoluidin (vergl. dies Lehrb. III, 1, S. 218) genau auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie Amidoanilin aus Anilin (vergl. S. 429). Aus Aether krystallisirt das Amidoparatoluidin in feinen weissen, bei 61° schmelzenden, bei 240 bis 244° siedenden Blättchen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. — In allen Reactionen verhält dasselbe sich wie das Amidoanilin.

¹⁾ Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 890.

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Azo- und der Diazo-Verbindungen.

Sieht man von den noch wenig untersuchten Tetrazoverbindungen (s. S. 424) ab, so erkennt man, dass den Azo-, sowie Diazo-Derivaten das Doppelatom Stickstoff (N_2) gemeinsam ist. Die Betrachtungen über die Constitution dieser Körperclassen haben sich um die Art und Weise der Vereinigung beider Stickstoffatome gedreht und haben deren Beziehungen zu den kohlenstoffhaltigen Radicalen aufzuklären gestrebt.

Die nähere Erkenntniss des zwischen den Azo- und Diazo-Verbindungen bestehenden Zusammenhanges wird dazu dienen, das innere Wesen derselben, ihre chemische Constitution klar zu legen.

So gross die Verschiedenheiten beider Körperclassen nach jeder Richtung hin sind, so kann doch ein Zusammenhang zwischen denselben nicht in Abrede gestellt werden. Was die Verschiedenheiten derselben anlangt, so muss hervorgehoben werden, dass der dem Azobenzol, sowie den Diazobenzolabkömmlingen gemeinschaftliche Theil, $C_6H_5(N_2)$, keineswegs gleiche Constitution besitzt. Dem festeren Bau, der hohen Beständigkeit des Azobenzols muss eine andere Gliederung des Complexes (N_2) entsprechen, als diesem letzteren in den Diazobenzolverbindungen eigenthümlich ist.

Der Zusammenhang zwischen beiden ergibt sich nicht nur aus der ähnlichen Zusammensetzung, sondern namentlich aus den merkwürdigen Umwandlungen von Körpern der einen Classe in solche der anderen. Derartige Fälle sind durch die glatte Bildung von Azoverbindungen aus Diazokörpern gegeben; man denke an die Umlagerung von Diazoamidobenzol (Diazobenzolphenylamid), $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} N N \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \right.$, in Amidoazobenzol, $C_6H_5(N_2)C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N H_2 \end{matrix} \right.$ (vergl. S. 408), ferner an die Bildung von Oxyazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_4OH$, bei Reactionen, wo man die Entstehung von Phenoldiazobenzol, $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix} \right\} NOC_6H_5$, erwarten sollte (vergl. S. 378 und 404), endlich an die Bildungsweise der sogenannten gemischten Azoverbindungen (vergl. S. 385 ff.). Die äusserst labilen Diazoverbindungen haben demnach das Streben, durch Umlagerung in stabile Azokörper überzugehen.

Zur Aufklärung der Constitution der Diazoverbindungen haben die neueren Untersuchungen über die Amidoamine (Hydrazine) nicht unwesentlich beigetragen.

Wie nahe die Beziehungen der letzteren zu den ersteren sind, ergibt sich einmal aus der Entstehung der Amidoamine aus Diazoverbindungen (vergl. S. 429), sodann aus der Bildung eines Diazoderivates aus Nitroamidoanilin (vergl. S. 431).