

### 83. Eug. Bamberger: Experimentalbeiträge zur Chemie der Diazoverbindungen.

[XXV. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 10. Februar).

Dass die Verschiedenheit der isomeren Diazoverbindungen auf räumlichen Ursachen beruht, habe ich zwar stets für möglich, aber auch stets für unwahrscheinlich erklärt. Meine neuesten Beobachtungen sind nicht dazu angethan, diesen Standpunkt zu ändern — viel eher, ihn zu befestigen.

In Bezug auf Diazosäuresalze, welche ich von nun ab auch als Alphyl-diazoniumsalze bezeichnen werde<sup>1)</sup>, herrscht nachgerade Einigkeit zwischen Hrn. Hantzsch und mir. Ersterer hat die »Hydrattheorie«<sup>2)</sup> nach der ihr zu Theil gewordenen Kritik<sup>3)</sup> bald wieder aufgegeben und die Blomstrandformeln acceptirt — unerwarteter Weise, denn er hatte die letzteren noch kurz zuvor trotz meiner wiederholten Empfehlungen zurückgewiesen<sup>4)</sup>.

In Bezug auf die Diazometallsalze aber und die hypothetischen Stammsubstanzen derselben, die Diazohydroxyde, gehen die Meinungen auseinander. Hr. Hantzsch behauptet, streng bewiesen zu haben, dass ihr Isomerieverhältniss räumlicher Art sei



ich bestreite diese Möglichkeit zwar auch jetzt nicht, neige aber nach wie vor zu der in den Structurformeln



wiedergegebenen Auffassungsweise<sup>5)</sup>. Da Speculationen in solcher Streit-

<sup>1)</sup> Diese von Hrn. Hantzsch herrührende Bezeichnung ist viel zweckmässiger als die früher von mir vorgeschlagene Alphylazonium. (Diese Berichte 28, 445.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 676.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 51, 585.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 679, 686.

<sup>5)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass nicht einmal die Thatsache der Isomerie der Diazometallsalze unzweifelhaft feststeht; bisher kennt man kein Paar, dessen Glieder die gleiche Formel  $\text{R. N}_2 \cdot \text{OMe}$  besitzen. Es sind übrigens auch noch andere als die oben angeführten Formeln möglich, deren Discussion indess zur Zeit zwecklos ist. Thatsächlich wissen wir über die Formelbeziehungen der Diazometallsalze garnichts Bestimmtes. Ich wende nur der Kürze halber hier und später den Ausdruck »isomere Salze« an.

Hr. Hantzsch hat im letzten Sommer einige für die Theorie der Diazometallsalze wichtige und der sterischen Auffassungsweise sehr günstige An-

frage nicht weiter führen, so bemühte ich mich um die Auffindung neuer Thatsachen. Die Mittheilung derselben bildet den Inhalt dieser Abhandlung.

Man weiss über die Chemie der Diazometallsalze (oder gar der Hydroxyde) bisher so gut wie Nichts; bis auf einen Ausnahmefall sind diese Körper in reinem Zustand überhaupt nicht bekannt. Das von Griess beschriebene und analysirte »Diazobenzolkalium« ist — wie sich ergeben wird — in Wirklichkeit Isodiazobenzolkalium und auch das von Schraube und Schmidt neuerdings isolirte »normale Diazobenzolkalium« ist ein Gemisch von diesem und dem isomeren Salz. Die einzige, vielleicht in reinem Zustand bekannte Diazometallverbindung ist das Dinatriumsalz der Diazosulfanilsäure; allein der Darsteller — Hr. Hantzsch — hat sich bei der Untersuchung desselben auf einige kryoskopische Bestimmungen beschränkt, aus welchen in Bezug auf den Chemismus dieser Verbindung Wenig oder Nichts zu entnehmen ist. Uebrigens ist gerade dieses sulfonirte Diazosalz das ungeeignetste, welches man wählen kann, wenn man die chemische Natur der Diazometallsalze kennen zu lernen wünscht, deren eigenthümliches, an anderen Repräsentanten leicht zu beobachtendes Verhalten gerade durch die Anwesenheit der Sulfogruppe verdeckt wird. Wenn Hr. Hantzsch aus der »in jeder Hinsicht bestehenden Aehnlichkeit« der isomeren Diazosulfonate  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{ONa} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$  auf die Stereomerie der Diazometallsalze schliesst, so begeht er den Fehler unberechtigter Verallgemeinerung.

Nach meinen neuesten Erfahrungen könnte man eher das Gegentheil behaupten: dass nämlich die normalen Diazometallsalze den isomeren »in jeder Hinsicht unähnlich sind.« Man wird aus dem Folgenden ersehen, wie berechtigt ich war, zu sagen, »dass der von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazoverbindungen in Wirklichkeit sich nicht zu erkennen gegeben hat.«

Was zunächst die Entstehung der Diazometallsalze aus Diazoniumsalzen  $\text{Alph. N:N}$  betrifft (s. den experim. Theil), so konnte

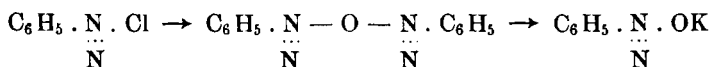
X

in zahlreichen Fällen das Auftreten intensiv gelb gefärbter Zwischenproducte wahrgenommen werden, welche sich mehr oder minder rasch bei weiterer Einwirkung des Alkalis in die ungefärbten Diazometallsalze umwandeln und wahrscheinlich identisch sind mit den später abzuhandelnden Diazoanhydriden. Ich vermuthe daher,

---

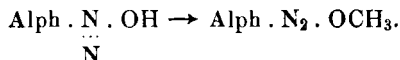
gaben veröffentlicht. Ich werde demnächst nachweisen, dass dieselben ausnahmslos auf fehlerhafte Versuche zurückzuführen und daher als nicht vorhanden zu betrachten sind.

dass die Entstehungsweise des (als Beispiel gewählten) Diazobenzolkaliums aus dem Chlorid in den durch folgende Gleichung <sup>1)</sup> gegebenen Phasen verläuft:



Derartige gelbe Zwischenproducte wurden beobachtet bei Darstellung der Diazometallsalze des Anilins, *p*-Toluidins, Ortho- und Parachloranilins, *p*-Bromanilins, *o,p*-Dibromanilins, Pseudocumidins. —

Alle bisher studirten Diazoalkalisalze zeichnen sich — in bemerkenswerthem Gegensatz zu den Isomeren — durch eine eigenthümliche Reaction gegenüber den Alkoholen der Fettreihe (Methyl und Aethylalkohol) aus: sie erzeugen momentan und in der Kälte Diazoester <sup>2)</sup>, welche häufig an ihrem charakteristisch penetranten Geruch <sup>3)</sup> wahrgenommen werden können:



Möglich, dass die Diazometallsalze an dieser Reaction nicht als solche, sondern in Form der durch hydrolytische Spaltung aus ihnen hervorgehenden Hydroxyde theilhaft sind.

Isodiazometallsalze zeigen diese Erscheinung ebensowenig wie freie Isodiazohydroxyde; ich überzeugte mich davon an den Beispielen des Isodiazobenzols, *p*-Isodiazotoluols, *p*-Chlor- und *p*-Bromisodiazobenzols, *p*-Nitroisodiazobenzols und einiger Andrer.

Die Eigenschaft, durch Alkohole so leicht esterificirbar zu sein, theilen die Diazohydroxyde mit gewissen, von Decker untersuchten Chinoloniumhydroxyden.

Die auffallend leichte Esterificirbarkeit erklärt vielleicht einen weiteren Unterschied zwischen normalen und Isodiazometallsalzen, welchen ich in Bezug auf die Beständigkeit der alkoholischen Lösungen beobachten konnte. Es sei beispielsweise angeführt, dass alko-

<sup>1)</sup> Ich benütze hier und später zur Formulirung der Diazoanhydride die Blomstrand-Symbole (mit fünfwerthigem N) natürlich nur als vorläufige; diese Formelfrage bleibt so lange unentschieden, als es diejenige der Diazometallsalze ist.

<sup>2)</sup> In welcher Menge, lasse ich dahingestellt. Hrn. Hantzsch's Bemerkung (diese Berichte 28, 3237), dass ich die Diazoester »für Isoverbindungen halte« ist ungenau. Meine letzten Worte darüber lauteten (Diese Berichte 28, 829): »Ueber die Diazoester lässt sich ein abschliessendes Urtheil noch immer nicht fällen. (Diese Worte druckte ich absichtlich gesperrt!); aus theoretischen Gründen scheint es mir jetzt wahrscheinlicher, dass sie der Isoreihe angehören, obwohl man bisher veranlasst war, sie der normalen zuzuweisen«. Einen bestimmteren Standpunkt wage ich auch heute nicht einzunehmen.

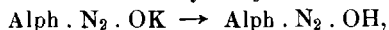
<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 228, 233.

holisches Normal-Diazobenzolkalium nach dreiviertelstündigem Stehen bei 0° sein Kupplungsvermögen vollständig eingebüsst hatte, während dasselbe beim Isomeren unter gleichen Umständen noch nach 11 Tagen sehr kräftig war. Alkoholische Lösungen von normalem *p*-Chlor- und *p*-Bromdiazobenzolkalium sind zwar erheblich beständiger (bewahren ihr Kupplungsvermögen viele Tage lang bei 0°), immerhin zeigen auch sie sehr viel geringere Haltbarkeit als die isomeren Salze unter gleichen Umständen. Auch die wässrigen Lösungen normaler Salze verändern sich nach einigem Stehen unter Trübung, Schaumbildung und schliesslich Flockenabscheidung, während die Lösung der Isomeren unter gleichen Bedingungen und in der gleichen Zeit völlig klar bleibt <sup>1)</sup>.

Ein fernerer, bemerkenswerther Unterschied tritt im Verhalten der isomeren Diazobenzolkaliumsalze gegen Natriumamalgam zu Tage: das normale wird — abgesehen von etwas Harzbildung — kaum angegriffen und verwandelt sich nicht — wenigstens nicht in irgendwie erheblicher Weise — in Phenylhydrazin, während diese Base mit grösster Leichtigkeit (in einer Ausbeute von 72—75 pCt. der Theorie) aus dem Isodiazobenzolkalium erhalten werden kann.

Der wichtigste (und besonders sorgfältig studirte) Unterschied der isomeren Diazometallsalze zeigt sich im Verhalten gegen Säuren:

Isodiazokaliumverbindungen erzeugen unter allen Umständen mit Essig- oder Mineralsäure die ihnen in Bezug auf Farbe und Reactionen durchaus entsprechenden Isodiazohydroxyde



welche — je nach der Natur der einzelnen Versuchsobjecte ölig oder krystallisirt — momentan durch die verdünntesten Lösungen von Alkalien, Carbonaten und Ammoniak unter Rückbildung der Isodiazosalze aufgenommen werden. Von dieser Thatsache überzeuete ich mich gelegentlich der Darstellung der Hydroxyde des Isodiazobenzols, Isodiazop-toluols, *p*-Chlor- und *p*-Bromisodiazobenzols,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isodiazonaphtalins und isodiazobenzolsulfonsauren Kaliums. Alle diese Substanzen sind farblos; Ortho- und Paranitroisodiazobenzol — in Folge der Anwesenheit der Nitrogruppe — schwach gelb. Letzteres wurde, was bei den meisten Uebrigen wegen allzu schneller Selbstzersetzung nicht möglich ist, analysirt und entsprechend der Hydroxydformel  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$  zusammengesetzt gefunden. Das einzige ausserdem noch

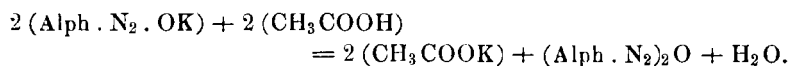
<sup>1)</sup> Sowohl wässrige wie alkoholische Lösungen von *p*-Chlor- und *p*-Bromdiazobenzolkalium isomerisiren sich theilweise bei mehrtägigem Stehen. Obige Angaben über die Stabilitätsunterschiede von normalen und Isolösungen beziehen sich auf  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OK}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2\text{OK}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{OK}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N}_2\text{OK}$ .

Bei der v. Baeyer'schen Permanganatprobe zeigten sich sowohl normale wie Isodiazometallsalze beständig.

bisher als analysirbar befundene Isodiazohydrat — das des isodiazobenzolsulfonsauren Kaliums — ist auf Grund einer vollständigen Analyse als

$C_6H_4 < \begin{smallmatrix} SO_3K \\ N_2OH \end{smallmatrix} + H_2O$  zu formuliren. Ich erwähne das, weil die Zusammensetzung freier Isodiazohydroxyde bisher nicht ermittelt worden ist. Die Belegzahlen werden, um diese Abhandlung nicht noch mehr anschwellen zu lassen, später veröffentlicht werden.

Ganz anders verhalten sich die normalen Diazometallsalze gegen Säuren. Sie liefern — unter bestimmten, oft eng begrenzten Bedingungen — intensiv gelb gefärbte Producte von enorm explosivem Charakter, welche nach ihrem gesammten Verhalten und nach den Resultaten der unten angeführten Analyse nicht die Diazohydroxyde, sondern deren Anhydride sind. Ich werde sie als Diazoniumoxyde oder auch als Diazoanhydride bezeichnen. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzen sie die Formel  $Alph.N_2.O.N_2.Alph$ , so dass die Einwirkung von Säuren auf normale Diazometallverbindungen folgendermaassen zu symbolisiren wäre:



Ich wage für die gegebene Formel deshalb nicht mit voller Bestimmtheit einzutreten, weil unter allen bisher zu meiner Kenntniss gelangten Diazoniumoxyden nur ein einziges, das des *p*-Chlordiazobenzols, — und auch dieses nur nach wochenlangen, gefahrvollen Versuchen — zur Analyse gebracht werden konnte und weil die schliesslich ohne Unfall durchgeführten Halogenbestimmungen Werthe ergaben, welche sich von den theoretischen in einzelnen Fällen bis fast auf 1 pCt. entfernen. Wenn man aber die Unmöglichkeit einer Reinigung so enorm explosiver Substanzen berücksichtigt, wenn man ferner die Schwierigkeiten bedenkt, welche den analytischen Operationen im Weg stehen, so wird man den Grad der bei zahlreichen Analysen erreichten Annäherung hinreichend erachten, um jene Formulirung nicht unberechtigt zu finden. Auf alle Fälle scheint mir die Hydratformel  $Alph.N_2.OH$  für diese Körper nicht nur durch ihr Verhalten, sondern auch durch das Analysenergebniss ausgeschlossen zu sein. Als Stütze für die Anhydridformel  $R.N_2.O.N_2.R$  darf ich vielleicht auch die Existenz des kürzlich (diese Berichte 29, 272) von mir beschriebenen Diazosulfids anführen, welches bewiesenermaassen die Zusammensetzung  $R.N_2.S.N_2.R$  besitzt und, wie ich glaube, eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den gelben Diazoniumoxyden zeigt.

Die Eigenschaften der letzteren — sämmtlich in Uebereinstimmung mit ihrer Anhydridnatur — sind folgende <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Die folgenden Reactionen sind nicht sämmtlich bei jedem einzelnen Oxyd, sondern theilweise bei den einen, theilweise bei den anderen durchgeführt, wie aus dem experimentellen Theil zu ersehen ist.

1. Sie sind ausserordentlich explosiv; einzelne, wie z. B. Benzol- oder *p*-Toluoldiazoniumoxyd, in höherem Grade wie Chlorstickstoff, denn dieser ist in trockenem Zustand existenzfähig und sogar bis zu einem gewissen Grade gegen Temperaturerhöhung unempfindlich, das Diazobenzol- oder -toluolanhydrid aber explodirt unfehlbar von selbst, sobald man es durch Aufstreichen auf porösem Thon auch nur halbwegs zu entwässern versucht; die Explosion erfolgt alsdann ohne den geringsten Anstoss, bei gewöhnlicher Temperatur, lediglich als Folge des Feuchtigkeitsverlustes. Wenn man das Oxyd auf poröses Porzellan bringt, so ist man sicher, dass nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute, sobald die unteren Partien halbtrocken gesaugt sind, ein lauter Knall erfolgt. Dass die Explosionswelle auch die inmitten einer Kältemischung befindliche und reichlich mit Eis durchsetzte Substanz zur Detonation bringen kann, davon wird im experimentellen Theil ein drastisches Beispiel gegeben werden.

Das Benzol- und *p*-Toluoldiazoniumoxyd hat übrigens, auch wenn es von Wasser und Eis umgeben ist, nur eine Lebensdauer von wenigen Minuten; nach dieser Zeit ist es zu einer schmutzig-braunen, harzigen, ganz unexplosiven Masse zersetzt, welche ihren Reactionen nach die entsprechende Diazoamidoverbindung zu enthalten scheint.

2. Sämmtliche Diazoanhydride sind von intensiv gelber Farbe, ihre Stammsubstanzen — die Diazometallsalze — dagegen farblos. Dass Metallhydroxyde farblos, ihre Anhydride aber gefärbt sein können, zeigen die Beispiele des Bleies, Zinns, Wismuths, Silbers u. s. w.

3. Die gelben Diazoanhydride wandeln sich unter der Einwirkung von Alkalien wieder in die farblosen Diazometallsalze um, aber nicht momentan, sondern im Verlauf mehr oder minder langer Zeit. Bei dem Toluoldiazoniumoxyd vollzieht sich diese Salzbildung allerdings sehr rasch, fast momentan (Soda löst nicht ganz so schnell wie Natron), bei den parahalogenisirten erheblich langsamer: je nach der Concentration der Lauge und dem physikalischen Zustand des Anhydrids sind 5 Minuten bis Stunden erforderlich. Die Erscheinungen bei der Einwirkung der Alkalien erinnern an den allmählichen Uebergang eines Säureanhydrids in das entsprechende Salz <sup>1)</sup>.

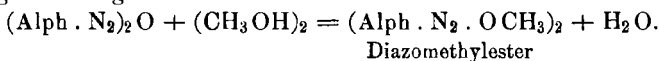
4. Mineralsäuren — ebenso Essigsäure — führen die Diazoanhydride in Diazoniumsalze  $\text{Alph. } \overset{\cdot}{\text{N}}\text{:N}$  über. Beim Toluoldiazonium-

X

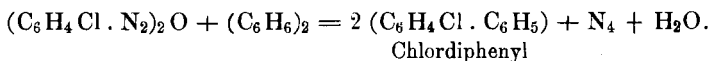
<sup>1)</sup> Es wäre nicht unmöglich, dass die frische Fällung die Diazohydroxyde darstellt oder enthält und dass diese sich dann alsbald anhydrisiren (vergl. das Verhalten dieser Körper im experimentellen Theil). Es ist auch nicht ganz ausgeschlossen (wenn auch sehr unwahrscheinlich), dass die aus Diazobenzol- und -toluolkalium abgeschiedenen, durch Säuren und Alkalien sehr schnell löslichen, gelben Körper die Diazohydroxyde sind. Ich kann dies deshalb nicht absolut verneinen, weil sie nicht analysirbar sind.

oxyd erfolgt dieser mit Lösung und Entfärbung verbundene Vorgang augenblicklich, bei den halogenisirten Oxyden dauert er — sobald dieselben einmal ausgeschieden sind — auffallend lange, bisweilen stundenlang.

5. Diazoniumoxyde verwandeln sich, mit Fettalkoholen übergossen, schon in der Kälte in Diazoester; anscheinend übrigens nur in geringem Betrage:

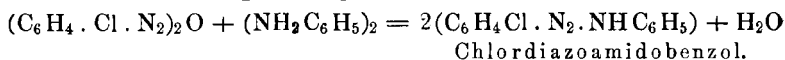


6. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen erzeugen sie bereits bei sehr niederen Temperaturen und unter heftigen Reactionerscheinungen neben Stickstoff Diphenyl bezw. dessen Abkömmlinge, z. B.:

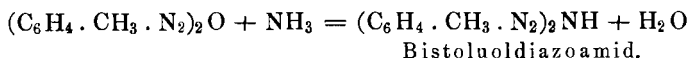


Beim Diazotoluolanhydrid ist die Einwirkung auf Toluol eine so stürmische, dass sie sich bei Verwendung einer Substanzmenge von 0.1 bis 0.15 g zu einer regelrechten, mit Knall und Flammenerscheinung verbundenen Explosion steigert, selbst wenn das der Oxydeinwirkung ausgesetzte Toluol auf  $-5^\circ$  abgekühlt wird. Ein bei einer derartigen Operation zufällig auf dem Boden des Becherglases befindlicher Platinconus erwies sich nachher als völlig platt geschlagen.

7. Durch aromatische Basen werden die Diazoniumoxyde in Diazoamidverbindungen übergeführt, z. B.

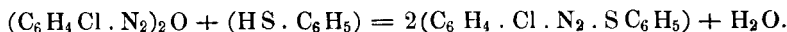


8. Durch Ammoniak in Bisdiazoamidverbindungen:



9. Durch Brom in Diazoperbromide.

10. Durch Phenylmercaptan, wie es scheint (vergl. den exp. Theil), in Thiodiazophenylester z. B.



11. Durch Jod in Jodsubstitute des dem Diazoniumoxyd zu Grunde liegenden Stammkörpers z. B.



Ob die letzt angeführte Reaction den Diazoanhydriden als solchen eigen ist, ist sehr fraglich; der im experimentellen Theil dargelegte Reactionsverlauf spricht nicht dafür.

Wie schon bemerkt, sind die Entstehungsbedingungen der Diazoanhydride eng umgrenzt und unter Umständen nicht leicht zu treffen. Das gilt insbesondere vom Diazobenzol- und *p*-toluolanhydrid. Ueberschreitet man z. B. die in der später zu gebenden Vorschrift verlangte Eismenge bis zum Verbrauch von 1 g (statt 0.5 g), so ent-

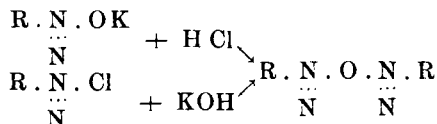
steht das gelbe Oxyd, welches sich bei Einhaltung richtiger Verhältnisse als dicker Brei abscheidet, überhaupt nicht — auch nicht einmal andeutungsweise. Nachdem diese merkwürdige Substanz bereits mehrmals mit bestem Erfolg dargestellt war, missglückten wiederum unter 10 Versuchen 8 vollständig. Hat man sich aber einmal auf die Operation eingeübt, so darf man jedesmaligen Erfolges sicher sein. Beim Diazobenzolanhydrid sind die Verhältnisse noch difficieler.!

Die Darstellung der übrigen ist weniger subtil; immerhin wird beispielsweise auch aus dem *p*-Chlordiazobenzolkalium mittels Essigsäure keine Spur des Oxyds erhalten, wenn die Lösung nicht eine gewisse Concentration erreicht; bei zu grosser Verdünnung ist nicht einmal vorübergehende Gelbfärbung zu beobachten, was vielleicht darauf hinweist, dass in diesem Fall das primär erzeugte Diazoniumhydroxyd — ohne die Zwischenstufe des Anhydrids zu durchlaufen — unmittelbar in das Diazoacetat übergeht.

Die aus den Lösungen der Diazometallsalze durch Säuren abgeschiedenen gelben Anhydride können auch aus den gewöhnlichen Diazosalzen (Diazoniumsalzen) mittels alkalischer Agentien erhalten werden. Ich überzeugte mich von dieser Thatsache an den Nitraten oder Chloriden des *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *m*-Chlor-, *m*-Brom-, *p*-Nitro-*m*-Nitrodiazobenzols; beim Diazobenzol- und *p*-Toluolnitrat dagegen konnten die zur Isolirung der gelben Oxyde erforderlichen Versuchsbedingungen bisher nicht getroffen werden.

Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Präparate wurde in dem Falle des *p*-Chlordiazoniumoxyds mit besonderer Sorgfalt festgestellt, indem sämtliche Reactionen sowohl mit dem einen wie dem anderen Product durchgeführt wurden.

Diese, durch die Symbole



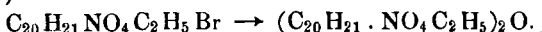
illustrirte Thatsache, welche in den von mir bevorzugten Formeln wohl ungezwungener zum Ausdruck kommt als in denen des Hrn. Hantzsch, scheint mir für die Theorie der Diazometallsalze von Wichtigkeit zu sein. In präparativer Beziehung ist sie bemerkenswerth, weil die Darstellung der gelben Anhydride aus Diazoniumsalzen bequemer und ausgiebiger ist als aus Diazometallsalzen.

Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass schon der Altmeister der Diazochemie, Peter Griess, einzelne (halogenisirte) Diazoanhydride unter Händen gehabt und für freie »Diazobenzole« erklärt hat.



Er hat sie aber wegen ihrer »ausserordentlich gefährlichen« Eigenschaften weder analysirt noch näher untersucht<sup>1)</sup>.

Die Thatsache, dass farblose Ammoniumsalze in wässriger Lösung durch Alkalien in gelbe Oxyde umgewandelt werden, besitzt bereits ihr Analogon in der Chemie des Papaverins, dessen ungefärbtes Bromäthylat beim Erwärmen mit Kalilauge ein intensiv gelbes Oxyd abscheidet<sup>2)</sup>:



Papaverinbenzylchlorid giebt ebenfalls bei der Einwirkung heisser Alkalien ein gelbes Oxyd, Papaverinmethyljodid dagegen ein gelbes Hydroxyd. —

Das Verhalten der Diazometallsalze ist also — wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen — keineswegs so, wie »von Stereoisomeren zu erwarten« wäre. —

Gelegentlich der Darstellung der verschiedenen Diazometallsalze wurde meine Aufmerksamkeit von selbst auf die Bedingungen gelenkt, unter welchen sich dieselben in die Isosalze verwandeln. Man nimmt bekanntlich an, dass diese »Isomerisation« unter dem Einfluss alkalischer Agentien erfolgt; werden doch die Isodiazoverbindungen aus den normalen durch Alkalien — oft unter Anwendung höherer Temperatur — dargestellt. Dieser Auffassung scheint nur eine gelegentliche Bemerkung von Hrn. Hantzsch zu widersprechen, der zufolge die »Isomerisation des »Syn-« in das »Anti«diazobenzolsulfonsaure Natrium proportional dem Zusatz von Alkali gehemmt wird«<sup>3)</sup>. Welche Ansicht der genannte Autor in Betreff der Isomerisationsbedingungen vertritt, ist aus den etwas unbestimmten Andeutungen der betreffenden Abhandlung nicht klar zu ersehen; wenn ich ihn recht verstehe, so bringt er dieselben mit dem Krystallwassergehalt der normalen Salze in Verbindung. Uebrigens hat er sich mit der Isomerisationsfrage schon deswegen wenig beschäftigt, weil er nur die normalen diazobenzolsulfonsauren Alkalien in Händen gehabt hat.

Ich habe mich an einer Reihe von Beispielen überzeugt, dass die Gegenwart der Alkalien die Isomerisation normaler Diazometallsalze nicht nur nicht begünstigt, sondern im Gegentheil erschwert, kann also die oben citirte, auf einen vereinzeltten Fall bezügliche Be-

<sup>1)</sup> Philosoph. Transactions 1864, 699, 706, 707. Ich selbst bin dem *p*-Bromdiazobenzolanhydrid schon früher einmal begegnet, habe es aber damals auf Grund seiner Entstehungsweise und seines Aussehens irrthümlicher Weise für eines der v. Pechmann'schen Bisdiazoamidverbindungen angesprochen. Diese Berichte 28, 831. Ueber das Griess'sche »Bromdiazobenzolkalium« s. den exp. Theil.

<sup>2)</sup> Stransky, Monatsh. f. Chem. 9, 753, vergl. auch Decker, Journ. prakt. Chem. 47, 235.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2007.

merkung des Hrn. Hantzsch von allgemeinerem Standpunkte aus bestätigen. Alle von mir bereiteten Diazometallverbindungen enthielten, da sie aus concentrirter alkalischer Lösung abgesaugt und meist nicht noch einmal umkrystallisirt wurden, mehr oder weniger freies Alkali. Dieser Umstand bewirkte, dass dieselben — in einer kohlenstofffreien Atmosphäre aufbewahrt — ihr directes Kupplungsvermögen viele Tage lang<sup>1)</sup> in ungeschwächtem Maasse behielten, sich demgemäss nicht wesentlich isomerisirten. Sobald aber eine Substanzprobe, auf Thon ausgebreitet, der Luft ausgesetzt wurde, zeigte sie sich nach Verlauf einer Stunde vollständig umgelagert. Die Wirkung der Kohlensäure ist sehr deutlich zu beobachten, wenn man Diazobenzol- oder *p*-toluolkalium einerseits in einem Kali-Exsiccator, andererseits in einem Schwefelsäureexsiccator, in welchen einige Blasen Kohlensäure (nicht mehr!) eingeführt sind, aufbewahrt: die erste Probe ist noch nach Tagen unverändert, die zweite nach einer Stunde gänzlich in das Isomere verwandelt. Diazobenzol- und toluolkalium scheinen der Isomerisation im Kali-Exsiccator länger als die beiden halogenisirten Diazometallsalze zu widerstehen.

Erwärmen begünstigt die Isomerisation in deutlich erkennbarer Weise; eine auf einem Platindeckel ausgebreitete Probe von Diazobenzol-(*p*-toluol-*p*-chlorbenzol-*p*-brombenzol)kalium, einige Male über der Spitze einer Bunsenflamme hin und her bewegt, war in dieser kurzen Zeit von kaum 1 Minute so vollständig in das Isosalz verwandelt, dass alkalisches R-Ralz bei directem Zusatz nicht die geringste Färbung hervorbrachte<sup>2)</sup>. Führt man das Erhitzen im Luftschrank bei 120—130° aus, so erfordert die Isomerisation (wie beim *p*-Chlor- und *p*-Bromsalz constatirt wurde) 20—30 Minuten.

Diese Erfahrungen legen die Vermuthung nahe, dass die Bildung der Isodiazoverbindungen aus den normalen nicht wegen, sondern trotz des Alkali's erfolgt — in vielen Fällen als Folge der Temperaturerhöhung. Das Alkali dient vermuthlich nur dem Zweck, die letztere und damit die Isomerisation zu ermöglichen, indem es das normale Diazometallsalz vor anderweitiger Zersetzung bewahrt; ohne diesen Schutz würde dasselbe — wenigstens theilweise — zerstört werden, bevor die Isomerisation erfolgt; bei stark negativ substituirtten Diazoverbindungen tritt die Umlagerung so leicht ein, dass es genügt, das normale Metallsalz durch Zusatz eines Alkali's zum Diazoniumsalz zu erzeugen; die Umlagerung erfolgt dann von selbst.

Bevor ich zum experimentellen Theil übergehe, noch eine Bemerkung über den Charakter des Alkyldiazoniums (Alph. N). Ich

N

<sup>1)</sup> Wie lange überhaupt, wurde nicht festgestellt.

<sup>2)</sup> Das Hantzsch'sche Dinatriumdiazobenzolsulfonat verhält sich ebenso, wie ich mich überzeugte.

habe wiederholt an die metallartige Natur dieses Radicals erinnert, aber absichtlich vermieden, dasselbe mit einem bestimmten Metall zu vergleichen. Das scheint mir schon deshalb unstatthaft, weil es je nach dem Substituenten, welcher sich im Alphyl befindet, ganz verschiedenes Verhalten zeigt, im *p*-Nitrophenylazonium z. B. in mancher Beziehung ein ganz anderes als im Phenylazonium; ich erinnere an meine frühere Beobachtung, dass Natriumthiosulfat aus einer Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat ein im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz abscheidet — ein Verhalten, welches an das des Silbers erinnert — und füge hinzu, dass Tribromdiazobenzolsulfat auf Zusatz von Rhodankalium prächtig glänzende orange gelbe Nadeln, auf Zusatz von Natriumthiosulfat eine hellgelbe, im Ueberschuss des Lösungsmittels nicht merkbar lösliche Fällung abscheidet, dass ferner auch *p*-Brom- und *o-p*-Dibromdiazobenzolnitratlösungen mit Thiosulfat schwerlösliche Präcipitate geben. Diese Erscheinungen, welche später näher untersucht werden sollen, erinnern gewiss nicht an Kaliumsalze.

Ein passendes Analogon für das Diazobenzolhydrat dürfte sich schwerlich finden lassen; vielleicht ist ein solches noch am ehesten unter gewissen Chinoloniumhydroxyden zu suchen, obwohl sich auch diese nur mangelhaft als Vergleichsobject eignen dürften. Schwerlich ist (nach dem Vorgang von Hrn. Hantzsch) das Diazobenzolhydrat mit dem fast positivsten aller Hydroxyde, dem des Kaliums, zu vergleichen. Wir wissen, dass Diazoniumsalze wie viele andere Ammonium- (speciell auch Chinolonium-) Salze neutral reagiren — ein Beweis für die beträchtliche Affinitätsgrösse der dem Salz zu Grunde liegenden Basis. Keine Thatsache spricht dafür, wohl aber verschiedene dagegen, dass diese Affinitätsgrösse beim Diazonium und Kalium von gleicher Ordnung ist: ich darf z. B. an das Verhalten der Diazosalze gegen Schwefelwasserstoff und an ihre Fähigkeit zur Oxydbildung erinnern. Die vor 5 Jahren von H. Goldschmidt <sup>1)</sup> auf kryoskopischem (und jetzt abermals von Hrn. Hantzsch auf elektrischem) Wege festgestellte Thatsache, dass Diazoniumsalze in wässriger Lösung nahezu ebenso weitgehend elektrolytisch dissociirt sind wie Kalium-, Ammonium- und ähnliche binäre Salze, gestattet bekanntlich keinen Rückschluss auf die Affinitätsgrösse der Basis.

Es kam mir (entgegen der Behauptung von Hrn. Hantzsch <sup>2)</sup>) niemals in den Sinn, das Diazonium mit dem Blei zu vergleichen; ich führte das Bleihydroxyd <sup>3)</sup> nur als Beweis dafür an, dass eine Substanz starke Alkalität und zugleich Acidität besitzen kann und dass daher diese Möglichkeit auch für das Diazoniumhydroxyd nicht zu bestreiten ist. Dieser Ansicht bin ich auch heute noch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3220.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1740.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 51, 589.

Hr. H. sagt: »wäre Diazobenzolkalium,  $C_6H_5 \cdot \overset{N}{\underset{\dots}{N}} \cdot OK$ , so bedeutete dies eine *contradictio in adjecto*; es giebt kein Alkalimetall, dessen Hydrat gleichzeitig saure Eigenschaften besitzt;  $(CH_3)_4NOMe$  ebensowenig wie z. B.  $KOAg$ .

Allerdings — aber Diazonium ist eben kein Alkalimetall, mit  $(CH_3)_4NOH$  wahrscheinlich ebenso wenig vergleichbar wie mit  $KOH$ .

#### Experimenteller Theil.

*p*-Diazotoluolankhydrid,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N_2ON_2 \cdot C_6H_4CH_3$ ,

konnte bisher nur aus festem Diazo-*p*-toluolkalium erhalten werden. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt sich folgende Vorschrift:

15 g *p*-Toluidin, durch 35 g concentrirte Salzsäure (37 pCt.) in einen Brei des Chlorhydrats verwandelt, werden mit einer möglichst concentrirten Lösung von 11 g käuflichem Natriumnitrit diazotirt; ungelöste Salzpartikelchen zergehen sofort unter dem Druck eines Hornlöffels. Die eventuell filtrirte Lösung wird sehr allmählich und unter kräftigem Rühren zu einer auf 0 bis  $-5^\circ$  abgekühlten Lösung von 300 g Kali in 200 g Wasser hinzugegeben; jeder einfallende Tropfen erzeugt momentan eine intensiv gelbe Ausscheidung (vermuthlich des Diazonhydrids), welche sich beim Verrühren mit überschüssiger Lauge unter Entfärbung in das Diazometallsalz verwandelt; geschieht das Rühren nicht energisch, so bilden sich hierbei dunkelbraune Zersetzungsproducte. Nach dem Hinzufügen des letzten Tropfens ist der Gefässinhalt bereits in einen dicken Krystallbrei von Diazotoluolkalium verwandelt, welcher auf einem Hartfilter scharf abgesaugt und auf porösem Thon in einer kohlensäurefreien und trockenen Atmosphäre aufbewahrt wird. Stangenkali fällt aus der Mutterlauge eine weitere, fast farblose Partie. In diesem Zustand hält sich das in der Regel schwach fleischfarbige Salz Tage lang ohne merkbare Isomerisation; letztere erfolgt aber sehr rasch, wenn nicht für Abschluss von Kohlensäure gesorgt wird. Es braucht nicht hinzugefügt zu werden, dass das nach obiger Vorschrift hergestellte, vollkommen vom Isomeren (soweit der Nachweis möglich ist) freie Präparat etwas Kali, Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid enthält — Beimengungen, welche für die Weiterverarbeitung nicht schädlich, für die Conservirung sogar nützlich sind.

Methylalkohol entwickelt mit dem (trockenen oder in Wasser gelösten) Salz sofort den penetranten Geruch des Diazoesters.

Mit der ungemein diffiilen Operation der Diazoanhydriddarstellung muss man sich erst durch Einüben etwas vertraut machen, wenn man auf sicheren Erfolg rechnen will; ich verfähre folgendermaassen:

Etwa 1 g normales Diazotoluolkalium wird in einer Kältemischung von  $-15$  bis  $-20^\circ$  mit erbsengrossen Eisstückchen im Gewicht von

höchstens 0.5 g und einigen Körnchen Kochsalz zu einem Brei angerührt und alsdann vorsichtig und unter heftigem Rühren aus einer Tropfflasche mit scharf gekühlter fünfzigprocentiger Essigsäure<sup>1)</sup> versetzt. Sobald sich an den Wandungen ein gelber Schein zu zeigen beginnt, muss der Säurezusatz noch vorsichtiger und das Rühren noch energischer erfolgen; ein oder zwei Tropfen zuviel löst das bereits gefällte Oxyd momentan wieder auf, die Operation ist alsdann misslungen. Sobald die alkalische Reaction auf Curcumapapier nur mehr schwach ist, unterbricht man den Zusatz der Säure. Nach einiger Uebung trifft man den Endpunkt auch ohne Reagenzpapier. Bei gelungener Operation ist der Gefässinhalt in einen intensiv schwefelgelben, krystallinischen Brei verwandelt, welcher möglichst schnell auf ein bereit gehaltenes Saugfilter, das von einer Eis-Kochsalzmischung umgeben ist, geworfen und mit gekühlter Kochsalzlösung ausgewaschen wird. Diese Operationen, welche vor allen Dingen eine gut functionirende Pumpe voraussetzen, dürfen nicht länger als 1 bis höchstens 2 Minuten in Anspruch nehmen, andernfalls ist das prächtig gelbe Diazooxyd bereits auf dem Filter in eine schmutziggelbe, schaumige, unexplosive Masse verwandelt, welche  $\alpha$ -Naphtylamin gegenüber die Reaction der Diazoamidoverbindungen zeigt. Das rechtzeitig auf Thon gebrachte Präparat zeigt die bereits in der Einleitung geschilderte, beispiellose Explosivität. Einmal wurde von dem noch feuchten, auf dem Filter befindlichen Oxyd eine kleine Menge entnommen, um auf dem  $1\frac{1}{2}$  Meter entfernten Nachbartisch durch Aufstreichen auf poröses Porzellan zur Explosion gebracht zu werden; dieselbe erfolgte auch prompt nach einer halben Minute von selbst. Dem Knall dieser Probe folgte aber unmittelbar ein zweiter, indem plötzlich das ganze, noch auf dem Filter befindliche und von Eis und Wasser durchsetzte Material (natürlich unter Zertrümmerung des Trichters) mitexplodirte — offenbar eine Wirkung der Explosionswelle.

Bei der Darstellung des Toluoldiazoniumoxyds ist ausser der Eismenge auch die Temperatur zu beachten; als dieselbe einmal auf  $-4^{\circ}$  stieg, erfolgte eine Verpuffung im Becherglase während der Bereitung. Auch der feuchte Körper ist mit Vorsicht zu behandeln, wie verschiedene Explosionen auf dem Filter lehrten.

Das Diazooxyd wird nur aus einer äusserst concentrirten Lösung des Diazotoluolkaliums erhalten; aus Säure-Diazotoluolsalzen konnte dasselbe bisher trotz vielfacher Bemühungen nicht isolirt werden.

Mit alkalischem  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol, R-Salz u. s. w. kuppelt es fast momentan und intensiv.

---

<sup>1)</sup> Das Diazoniumoxyd entsteht auch, wenn statt Essigsäure Kohlensäure verwendet wird, dann aber in so feinflockigem Zustand, dass es sehr langsam filtrirt und sich daher meist schon auf dem Filter zersetzt.

Von verdünnter Natronlauge wird es (bei  $-5^{\circ}$ ) sehr schnell, im Verlauf weniger Secunden, von Soda fast ebenso schnell zu einer nahezu farblosen, schwach röthlichen, wenige Zersetzungsflöckchen enthaltenden Lösung aufgenommen, welche normales Diazotoluolkalium enthält; dasselbe Salz scheidet sich in glänzenden, ganz harzfreien Krystallblättchen ab, wenn man das Diazoxyd (bei  $-5^{\circ}$ ) mit 60procentiger Lauge übergiesst.

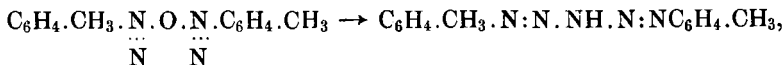
Säuren — auch Essigsäure — lösen und entfärben dasselbe fast augenblicklich unter Bildung von Diazoniumsalzen.

Wird das frisch abgesaugte Diazoniumoxyd in eine auf  $-5^{\circ}$  abgekühlte, ätherische Anilinlösung eingetragen, so löst es sich ohne sichtbare Gasentwicklung auf; diese ätherische Flüssigkeit hinterliess, nachdem sie mit eiskalter, stark verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt war, ein braunes, harziges Oel, welchem durch warmen Petroläther eine Substanz von den typischen Reactionen des Diazoamidobenzols entzogen werden konnte. Das letztere in reinem Zustand darzustellen, war bei den kleinen Substanzmengen nicht möglich; in grösserem Maassstab aber mit dem Toluoldiazoniumoxyd zu operiren, ist enorm mühselig, da man jedesmal nur winzige Mengen darstellen kann und als erschwerender Umstand die reichliche Harzbildung hinzukommt, welche sehr viele Zersetzungen dieses Körpers zu begleiten pflegt.

Uebergiesst man Diazotoluolanhydrid mit Methyl- oder Aethylalkohol, so tritt sofort der charakteristisch betäubende Geruch der früher von mir beschriebenen Diazoester in penetranter Weise hervor. In dem später zu behandelnden Falle des *p*-Nitrophenyldiazoniumoxyds wurde der (hier viel beständigere) Diazoester in Substanz isolirt.

Die Umwandlung des *p*-Tolyldiazoniumoxyds in

Bis-*p*-toluoldiazoamid,



vollzieht sich beim Eintragen des ersteren in einen grossen Ueberschuss concentrirten (bei  $0^{\circ}$  gesättigten) Ammoniaks, welches mit Eis gekühlt ist; das Oxyd wird im Verlauf etwa einer halben bis ganzen Minute — nicht momentan — mit citronengelber Farbe aufgenommen; etwa Zurückbleibendes geht auf Zusatz von mehr Ammoniak fast völlig in Lösung. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet, in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, sehr bald gelbe Kryställchen ab, welche ohne Weiteres bei  $72^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisiren bei  $79^{\circ 1)$  mit scharfem Knall verpuffen, aus Aceton und Eiswasser in Form

<sup>1)</sup> Ein nach v. Pechmann dargestelltes Präparat (diese Berichte 27, 899) verknallte genau wie das meinige bei  $79^{\circ}$ ; v. Pechmann giebt  $82-83^{\circ}$  an. Der Knallpunkt ist sehr von der Erhitzungsart abhängig.

verfilzter, seideglänzender Nadeln erscheinen, beim Reiben explodiren und auch im Uebrigen sämtliche Eigenschaften des zum Vergleich dargestellten Bis-*p*-toluoldiazoamids v. Pechmann's <sup>1)</sup> in so unzweideutiger Weise zeigen, dass Analysen unterbleiben durften.

Zur Ergänzung der Angaben v. Pechmann's möchte ich darauf aufmerksam machen, dass diese Imidoverbindung in keiner Weise den Charakter normaler Diazokörper besitzt; sie kuppelt mit alkalischen Phenollösungen weder direct noch nach dem Ansäuern, erwirbt vielmehr diese Fähigkeit erst beim Erwärmen mit Säuren, insofern sie dann in Diazoniumsalz verwandelt wird. Ganz unerwartet ist, dass sie sogar essigsäures  $\alpha$ -Naphthylamin in der Kälte erst allmählich röthet <sup>2)</sup>, während die Farbbildung unter solchen Umständen selbst beim Diazoamidobenzol momentan sichtbar wird.

Ich zweifle daher nicht, dass diese Imido-Diazoverbindung der Isoreihe angehört und ihre Entstehung aus dem Diazoniumoxyd von einer Umlagerung der Stickstoffgruppe begleitet ist. Ihre Eigenschaften zeigen, wie vorsichtig man bei der Beurtheilung der Diazostruktur verfahren muss, denn sie ist — obwohl durch ihr chemisches Verhalten als Glied der Isoreihe charakterisirt — dennoch erheblich explosiver als so manche normale Diazoverbindung.

Bezüglich des Diazotoluolanhydrids bemerke ich noch, dass ich zu Vergleichszwecken das v. Pechmann'sche *p*-Toluolbisdiazoamidotoluol,  $(C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N_2)_2 N C_6H_4 \cdot CH_3$ , dargestellt und mich überzeugt habe, dass dasselbe von dem Tolyldiazoniumoxyd sehr scharf unterschieden ist. Es ist nicht explosiv, erzeugt mit Alkoholen keine Diazoester und ist selbst nach 24 stündiger Einwirkung 60procentiger Kalilauge unverändert (Schmp. 87°). Durch methylalkoholisches Kali wird es bei 0° im Verlauf einer Stunde in *p*-Toluoldiazoamido-*p*-toluol verwandelt, welches nach zweimaliger Krystallisation rein war (hellgelbe Nadeln, Schmp. 115°).

Dadurch erledigt sich die Vermuthung, dass die in anderen Reihen erhaltenen Diazoniumoxyde etwa mit den (dort bisher nicht erhaltenen) Bisdiazoamidoverbindungen identisch seien.

*Diazobenzolanhydrid*,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot N_2 C_6H_5$ ,

ist noch viel schwieriger zu erhalten, als das Homologe. Als ich mit der Darstellung des letzteren bereits vollkommen vertraut war, wollte diejenige des einfachsten aller Diazoxyde noch immer nicht gelingen. Der Misserfolg lag an der Anwendung zu verdünnter (12procentiger) Essigsäure, welche anfänglich auch zur Darstellung des Tolyldiazoniumoxyds (hier ohne Schaden) benutzt worden war. Kühlt man einen Brei von 1 g Diazobenzolkalium und 1 — 2 erbsengrossen Eis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 899.

<sup>2)</sup> genauer: violettroth färbt.

stückchen auf  $-20^{\circ}$  ab und fügt, wie es oben angegeben ist, 50procentige Essigsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit zum Schluss noch alkalisch ist, so fällt das Diazooxyd als rein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher noch viel veränderlicher ist als der zuvor beschriebene. Es ist kaum möglich, ihn unzersetzt auf das Eisfilter zu werfen; bringt man ihn direct aus dem Becherglas auf porösen Thon, so explodirt er, obwohl in diesen wenigen Secunden bereits braun geworden, von selbst, sobald die Feuchtigkeit nur halbwegs eingesaugt ist. Einmal fand auch eine Explosion innerhalb der Lösung bei einer Temperatur von  $-18^{\circ}$  statt.

Bezüglich des normalen Diazobenzolkaliums ist Folgendes zu bemerken:

Dasselbe ist bekanntlich von P. Griess isolirt und sogar analysirt worden; seine Resultate wurden später von Schraube und Schmidt bestätigt. Gleichwohl habe ich mich überzeugt, dass das von Griess <sup>1)</sup> analysirte Salz unzweifelhaft Isodiazobenzolkalium war — eine Thatsache, welche natürlich nicht ausschliesst, dass Griess auch das normale Salz in Händen gehabt hat. Jedenfalls hat er es dann bei der Reinigung in den Mutterlaugen zurückgelassen. Die von ihm beschriebenen und mit theilweise gutem Resultat analysirten »weissen Blättchen  $C_6H_4N_2$ ,  $KHO$ « zeigen keine der charakteristischen Eigenschaften des normalen, wohl aber sämmtliche des Isodiazobenzolkaliums. Das durch Säuren abgeschiedene und von ihm für »Diazobenzol« gehaltene Oel »von aromatischem Geruch« — aus Normalsalz unter keinen Umständen zu erhalten — ist nichts Anderes als Isodiazobenzolhydrat; dasselbe ist übrigens nicht gelb, sondern farblos.

Das nach Schraube und Schmidt dargestellte »normale Diazobenzolkalium« enthält letzteres zwar in reichlicher Menge, aber gemengt mit dem Isomeren. Ich habe diese Thatsache, die ich wohl mehr als ein Dutzend Mal constatiren konnte, Hrn. Dr. Schraube mitgetheilt, welcher die Güte hatte, sie zu bestätigen und seine frühere Vorschrift auf meine Bitte derartig abzuändern, dass ein isofreies Normalsalz erhalten wird. Die mit Einwilligung des Autors mitgetheilte Vorschrift lautet folgendermaassen:

»In einen aus 140 g Kali und 60 g Wasser bereiteten, auf ca.  $+5^{\circ}$  abgekühlten Brei lässt man 10 ccm einer etwa 15procentigen Diazobenzolchloridlösung unter Verrühren hinzutropfen; darauf lässt man die Temperatur so weit steigen ( $15-20^{\circ}$ ), dass das Kali in

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 137, 54. Schon die eine Thatsache, dass Griess sein Salz durch Verdampfen des alkoholischen Auszugs zur Trockne gereinigt hat, genügt, um zu beweisen, dass sein Diazobenzolkalium kein normales Salz war. Dieses wird schon durch stark gekühlten Alkohol unter Bildung von Diazoester zersetzt.



Lösung geht, und saugt ab«. Ich habe nur hinzuzufügen, dass auch in diesem Fall jeder einfallende Tropfen eine intensiv gelbe Ausscheidung (voraussichtlich Diazobenzolanhydrid) hervorruft, welche sich beim Verrühren mit dem Kali sofort unter Entfärbung in Diazobenzolkalium verwandelt.

Letzteres kann übrigens in Form schneeweisser, seideglänzender Nadeln erhalten werden, wenn man das scharf auf Thon abgesaugte Rohproduct (1 g) in etwa 3 ccm ganz absolutem Alkohol bei  $-5^{\circ}$  auflöst, rasch von etwas Natriumchlorid-carbonat etc. filtrirt und mit dem 8—10fachen Volum wasserfreien Aether vermischt; die Prozedur ist möglichst schnell auszuführen, da das Salz (theilweise) auch von stark gekühltem Alkohol momentan unter Bildung des Diazoesters zersetzt wird. Es ist sehr hygroskopisch und färbt sich bald rosa <sup>1)</sup>.

*p*-Chlordiazobenzolanhydrid,  $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot O \cdot N_2 \cdot C_6H_4Cl$ ,

ist von allen bisher bekannt gewordenen Diazoxyden das wenigst rasch veränderliche und wurde aus diesem Grunde nicht nur am gründlichsten untersucht, sondern auch analysirt. Es ist sowohl aus *p*-Chlordiazobenzolkalium und Essigsäure als aus dem Diazoniumchlorid und Natron erhalten worden. Zur Darstellung des Chlordiazobenzolkaliums diene folgende Vorschrift:

Eine Diazolösung, hergestellt aus 10 g Chloranilin, 25 g Salzsäure (37 pCt.), 25 g Wasser, 12.5 g Natriumnitritlösung (50procentig), lässt man allmählich in 400 g einer 60procentigen Kalilauge derartig eintropfen, dass die ursprünglich  $+5^{\circ}$  betragende Temperatur der letzteren auf  $15^{\circ}$  steigt. Auch hier ist das gelbe Zwischenproduct (Oxyd?) zu beobachten, welches sich beim Verrühren mit der Lauge allmählich unter Entfärbung in das Normalsalz verwandelt. Das scharf abgesaugte Präparat wird mit Aether gewaschen und in einer kohlen-säurefreien Athmosphäre aufbewahrt. Auf porösem Thon der Luftkohlen-säure überlassen, isomerisirt es sich im Verlauf einer Stunde vollständig unter theilweiser Zersetzung (Bräunung); ebenso auf dem Platindeckel über der Flamme erhitzt in einer Minute; im Luftschrank bei  $120^{\circ}$  in 20—30 Minuten.

Fettalkohole entwickeln aus dem trocknen oder in Wasser gelösten Salz sofort den Geruch des Diazoesters.

Versetzt man seine concentrirt-wässrige Lösung (bei  $0^{\circ}$ ) mit Essigsäure, so fällt das Diazoanhydrid als leuchtend gelber, etwas grünstichiger krystallinischer Brei aus, welcher ohne merklichen Gewichtsverlust gründlich mit Eiswasser <sup>2)</sup> ausgewaschen werden kann;

<sup>1)</sup> Nach ähnlicher Vorschrift wurde noch eine Reihe anderer normaler Diazometallsalze dargestellt, deren Einzelbeschreibung wohl unnöthig ist.

<sup>2)</sup> Das Filtrat kuppelt auch nach 20maligem Auswaschen mit Eiswasser (1 L) gerade so stark wie am Anfang; möglich, dass durch Wasser immer

aus verdünnterer Lösung entsteht keine Fällung, nicht einmal eine vorübergehende Gelbfärbung! Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie beim Diazobenzol- und toluolkalium, nur dass die Entstehungsbedingungen nicht ganz so eng umgrenzt sind.

Giesst man obige concentrirte Lösung in überschüssige Essigsäure (oder Salzsäure) hinein, so bleibt sie fast vollständig farblos und klar; man muss dabei sehr sorgfältig schütteln, da die am Rand einmal entstandene Oxydfällung sich sonst auch in viel überschüssiger Säure nur schwer wieder löst; ist die Abscheidung einmal vorhanden, so braucht sie in der Regel Stunden, um sich in Essigsäure oder selbst in Salzsäure (bis auf Zersetzungsflocken) zum Diazoniumsalz zu lösen; beim Erwärmen geschieht dies dagegen fast momentan. Kalte Natronlauge verwandelt das Oxyd je nach der Concentration in 5—15 Minuten (bisweilen dauert es noch länger) in das normale Chlordiazobenzolkalium unter Hinterlassung bräunlicher Zersetzungsflocken. Alle diese Angaben beziehen sich auf das frisch gefällte, in der Flüssigkeit belassene Präparat; das getrocknete wird viel langsamer angegriffen. Es wurde durch besonderen Versuch festgestellt, dass bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf das Diazonhydrid kein *p*-Chloranilin erzeugt wird (in der Kälte).

Das filterfeuchte Diazoniumoxyd kuppelt mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol zunächst ziemlich schwach, erst nach kurzem Stehen (oder beim Erwärmen, oder bei Zusatz von Alkohol) intensiv; noch langsamer treten die Färbungen bei Anwendung von  $\beta$ -Naphthol oder gar *R*-Salz ein, welches in der Kälte und bei Abwesenheit von Alkohol Minuten lang farblos bleibt.

Alkohole der Fettreihe erzeugen sofort den betäubenden Diazoestergeruch.

Die frisch gefällte, noch nicht filtrirte Substanz wird beim Schütteln mit Aether leicht aufgenommen; die getrocknete löst sich dagegen in Aether (ebenso Aceton, Ligroin . . .) nur schwierig; auch bei noch so schnellem Verdunsten des Aethers gelang es nicht, das Product in unverändertem Zustand wiederzuerhalten; die Lösung kuppelte und roch schwach nach Diazoester. Aceton scheint das Oxyd ebenfalls nur unter Zersetzung (Gasentwicklung) aufzunehmen. Benzol, Toluol lösen unter stürmischer Stickstoffentwicklung (s. unten).

Ein Präparat, welches sich in jeder Beziehung so verhält wie das eben beschriebene, fällt aus, wenn eine einigermaassen concentrirte saure Chlordiazobenzollösung mit Natronlauge oder (weniger reichlich) mit Soda versetzt wird; bei allzu grosser Verdünnung entsteht mit beiden kein Niederschlag, nicht einmal eine Färbung; übrigens scheiden

---

wieder geringe Mengen des Oxyds als Diazoniumhydrat in Lösung gehen und daher die Kupplungsfähigkeit trotz des Auswaschens nicht abnimmt.

Lösungen, welche mit Soda übersättigt klar und farblos bleiben, auf Zusatz eines Tropfens Natriumhydrat noch eine reichliche Menge des gelben Oxyds ab. Giesst man die Diazoflüssigkeit unter Schütteln in überschüssiges Alkali hinein, so erfolgt weder Fällung noch Färbung; das Schütteln muss aber sehr energisch betrieben werden, denn die einmal am Rand abgeschiedene Substanz löst sich nicht sogleich wieder in Natronlauge auf.

Zur Darstellung des *p*-Chlordiazobenzolanhydrids empfiehlt es sich am meisten, eine concentrirte, mit starker Salzsäure hergestellte Diazoniumchloridlösung bei 0° allmählich mit verdünnter Natronlauge (8 pCt.) zu versetzen.

Die ausserordentliche Explosivität des trocknen und reinen Körpers, welche die des Diazobenzolnitrats noch erheblich übertrifft, macht die Analyse zu einer schwierigen und gefährvollen Operation; es war denn auch wochenlang, durch Dutzende von Detonationen belebte Arbeit nothwendig, um zum Ziel zu gelangen. Die Explosion erfolgt häufig schon bei leisester Berührung mit dem Hornspatel; eine zur Analyse bestimmte Quantität von 0.25 g zerschmetterte einmal einen grossen Glaskolben, in welchen man sie ganz behutsam hineingleiten liess, unter pistolenschussartigem Knall; die haltende Hand war einige Zeit — wie von einem kräftigen Stockschlage — gelähmt. Bezüglich der Analyse sei Folgendes bemerkt: Da die auf Thon abgetrocknete Substanz nicht ohne Explosion abgelöst werden kann, so muss sie auf dem Hartfilter, auf welchem sie in einer Porzellannutsche abgesaugt worden ist, in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und in diesem Zustand im evacuirten Schwefelsäure- oder Phosphorpentoxydexcicator annähernd getrocknet werden; bei einiger Vorsicht, (man muss selbstredend mit Brille und Fausthandschuh geschützt sein) gelingt es meist, durch behutsames Biegen des Papiers den Niederschlag ohne Zwischenfall loszubrechen und in das bereitstehende Wägegläschen einzufüllen. Das Trocknen wird in angegebener Weise bei etwa 0° fortgesetzt; nach einigen Tagen beträgt die Gewichtsabnahme nur mehr  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$  pCt. innerhalb 24 Stunden im Vacuumexcicator; bei grösserer Kälte bleiben so behandelte Präparate über Nacht scharf gewichtsconstant. Das Trocknen darf weder bei wesentlich höherer noch niedriger Temperatur geschehen, da in beiden Fällen allmähliche Zersetzung eintritt, in letzterem Fall, weil die Wasserabgabe zu langsam erfolgt. Eine sehr geringe Zersetzung begleitet den Trockenprocess unter allen Umständen, wie die oberflächliche Bräunung erkennen lässt; die inneren Parteen erhalten sich aber rein gelb.

Das zur Constanz gebrachte Analysenmaterial wurde in einer Verbrennungsröhre mehrere Tage mit 60procentiger Kalilauge überschichtet stehen gelassen: alsdann war es gelöst, theilweise zersetzt,

jedenfalls unexplosiv geworden. Nun wurde reichlich Kalk aufgefüllt und eine längere Kalkschicht vorgelegt. Das Glühen u. s. w. erfolgte dann in üblicher Weise. Die Substanzen I und II entstammten verschiedenen Darstellungen:

- I. <sup>1)</sup> a) Subst. = 0.1929 g, AgCl = 0.1958 g  
 b) Subst. = 0.1857 g, AgCl = 0.1873 g  
 II. a) Subst. = 0.2342 g, AgCl = 0.2212  
 b) Subst. = 0.2507 g, AgCl = 0.2377  
 A. Proc.: Ber. für  $(C_6H_4ClN_2)_2O = 24.07$   
 Gef.: = 25.00 — 24.94 — 23.36 — 23.45  
 B. Proc.: Ber. für  $(C_6H_3Cl:N_2) = 25.63$   
 C. Proc.: Ber. für  $(C_6H_4ClN_2 \cdot OH) = 22.68$ .

Die Diazohydroxydformel (C) halte ich auch auf Grund dieser Analysen für nahezu ausgeschlossen. Bedenkt man ferner, dass die Eigenschaften des Diazoanhydrids ein Plus im Resultat der Halogenbestimmung wahrscheinlicher machen als ein Minus, so dürften auch obige Zahlen (abgesehen von allem Anderen, s. unten) mehr zu Gunsten der Oxyd (A)- als der Griess'schen Azophenylformel (B) sprechen.

Die zuletzt angeführten Werthe sind wahrscheinlich deshalb etwas zu niedrig, weil sich im Vordertheile der Röhre ein (äusserst geringer) Anflug von organischer Substanz abgesetzt hatte.

Zahlreiche Versuche zur Bestimmung des Diazostickstoffs missglückten — entweder weil letzterer nicht quantitativ als solcher entwickelt wird oder weil Explosionen eintraten; das war anfangs, als man die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure im Nitrometer zersetzte, regelmässig der Fall, indem nicht benetzte Partikelchen, sobald sie an die erwärmte Glaswand gelangten, detonirten — ein Zwischenfall, der jedesmal die Zerschmetterung des Gefässes zur Folge hatte. Dieser Misserfolg liess sich zwar später durch Zusatz (benetzend wirkenden) Eisessigs vermeiden, dann aber zeigte sich, dass das im Nitrometer gesammelte Gas zum beträchtlichen Theil durch Lauge absorbirbar war. Andere Bestimmungen, mit dem Azotometer ausgeführt, ergaben Anwesenheit von Stickoxyd und salpetriger Säure.

Ebenso erfolglos verliefen Versuche, den Kohlenstoff nach Messinger zu bestimmen; concentrirte Schwefelsäure ruft äusserst heftige Explosionen hervor, verdünnte benetzt die Substanz auch nach wochenlangem Stehen nicht.

Die

#### Umwandlung von *p*-Chlordiazobenzolanhydrid in *p*-Chlordiphenyl

erfolgt momentan beim Eintragen des ersteren in Benzol und zwar, selbst wenn dieses durch Eiskühlung zum Erstarren gebracht ist, so

<sup>1)</sup> I a und b wurden im Vacuum über Schwefelsäure (nicht Phosphor-pentoxyd) getrocknet.

stürmisch, dass sich das (stets filterfeucht angewandte) Diazoniumoxyd unter Zischen und Dampfentwicklung auflöst; bei grösserem Versuchsmaassstab können Explosionen eintreten. Dem Rückstand der verdunsteten Benzollösung entzieht ein Dampfstrom *p*-Chlordiphenyl, welches aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt atlasglänzende, naphthalinartige Blätter vom constanten Schmp.  $76^{\circ}$  und diphenylähnlichem Geruch bildet; Schultz giebt als Schmp.  $75.5^{\circ}$  an. Es wurde besonders nachgewiesen, dass bei dieser Reaction kein Chloranilin entsteht.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Cl \cdot C_6H_5$ .

Procente: Cl 18.83.

Gef.        »        » 18.75.

#### *p*-Chlordiazobenzolanhydrid und Brom

liefern Chlordiazobenzolperbromid. Das Brom wurde zu dem in Eiswasser suspendirten Diazoniumoxyd so lange hinzugefügt, als es noch schnell entfärbt wurde. Das schwarze, am Boden angesammelte Oel erstarrt, von der darüber befindlichen Flüssigkeit getrennt, auf Zusatz von Aether oder verdünnter Lauge zu Krystallen, welche alle Eigenschaften des Perbromids zeigten und überdies mittels Ammoniak in das anisartig riechende Chlordiazobenzolimid verwandelt wurden. Aus bestimmten Gründen<sup>1)</sup> wurde festgestellt, dass das durch schweflige Säure aus dem Perbromid erhaltliche Diazoniumbromid mit  $\beta$ -Naphthol ausschliesslich das bekannte *p*-Chlorphenylazo- $\beta$ -naphthol erzeugt. Der als Rohproduct erhaltene Azofarbstoff — bei  $153^{\circ}$  schmelzend — wurde einer systematisch durchgeführten Krystallisation unterworfen, ohne dass eine andere Substanz als die oben bezeichnete vom scharfen und constanten Schmp.<sup>2)</sup>  $160^{\circ}$  erhalten werden konnte, genau identisch mit einem auf übliche Weise hergestellten Vergleichspräparat von *p*-Chlorphenylazonaphthol; die allerletzte Mutterlauge enthielt Harzspuren ohne Farbstoffcharakter.

<sup>1)</sup> Ich habe nämlich anfangs auch die Formel  $C_6H_3Cl < \begin{smallmatrix} N \\ \vdots \\ N \end{smallmatrix}$  in Erwägung gezogen, zumal sie zu Gunsten der sterischen Interpretation sprechen würde; die Resultate der Halogenbestimmung wären wohl auch mit ihr vereinbar. Aber abgesehen davon, dass sie — wie mir scheint — a priori unwahrscheinlich ist, liesse sie die Bildung stellungsisomerer Derivate (z. B. Azofarbstoffe) aus dem gechlorten Diazoanhydrid erwarten, welche indess trotz eifrigen Suchens nicht auffindbar waren; auch die Wirkungsweise des Jods scheint mir gegen sie zu sprechen. Ferner käme die Analogie im Verhalten der Diazoxyde und -sulfide bei Benutzung derartiger Alphenformeln nicht zum Ausdruck.

<sup>2)</sup> Meldola und Streatfeild (Journ. chem. Soc. 53, 576)  $161.5^{\circ}$ .

*p*-Chlordiazobenzolanhydrid und Jod

in trockenem Zustand unter sorgfältig mit Natrium entwässertem Lignoïn in äquimolekularen Mengen (0.63 g resp. 0.61 g) zusammengebracht, lassen gegenseitige Einwirkung kaum erkennen; nach mehrtägigem Stehen war die Farbe noch unverändert. Das von einem (Jod und Harz enthaltenden) Bodensatz abgessene Lignoïn hinterliess als Rückstand eine Masse, welcher durch Wasserdampf Spuren eines farblosen, krystallisirenden Körpers (wahrscheinlich *p*-Chlorjodbenzol) entzogen wurden, dessen Menge nicht einmal zur Schmelzpunktsbestimmung ausreichte. Das Diazoniumoxyd schien also ohne Antheilnahme des Jods unter Harzbildung zersetzt worden zu sein. Daraufhin wurde der Versuch folgendermaassen wiederholt:

Frisch gefälltes Diazoanhydrid — aus dem Chlorid und Natronlauge erhalten — wurde durch Schütteln mit Aether in Lösung gebracht; diese (schwach Gas entwickelnde) Lösung gab man sofort zu einer ätherischen Jodlösung. Nach sechsstündigem Stehen liess man die zunächst mit schwefliger Säure, dann mit Soda gewaschene Flüssigkeit verdunsten und erhielt auf diese Weise ein braunes, mit wenigen Krystallen durchsetztes Oel, welches zweimaliger Dampfdestillation unterworfen wurde. Der Inhalt der gesammten Destillate wurde alsdann durch fractionirte Destillation in zwei Theile zerlegt, deren erster zwischen 120 und 130°, deren letzter gegen 200° siedete. Jener geht — abermals rectificirt — bei 130—131° (corrigirt) über, 1° niedriger wie eine Vergleichsprobe von reinem Monochlorbenzol. Dass dieser Körper vorlag, wurde überdies durch das Resultat der Nitrirung<sup>1)</sup> bewiesen, aus welcher das schön krystallisirende *p*-Nitrochlorbenzol (Schmp. 82°) hervorging.

Die gegen 200° siedende Fraction erstarrte freiwillig und bildete — zwei Mal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt — atlasglänzende, weisse Blätter vom constanten Schmelzpunkt 54° und dem charakteristischen Geruch des *p*-Chlorjodbenzols. Die Identität war so zweifellos, dass Analysen unnöthig waren. Ausbeute gering.

Der Verlauf der Jodeinwirkung macht es wahrscheinlich, dass das Chlordiazoniumoxyd an der Reaction garnicht als solches, sondern nur in Form der Zersetzungsproducte Theil nimmt, in welche es bereits durch feuchten Aether übergeführt wird.

*p*-Chlordiazobenzolanhydrid und Anilin

liefern *p*-Chlordiazoamidobenzol — jedoch unter so massenhafter Harzbildung, dass die Reindarstellung des Reactionsproducts äusserst mühsam ist. Das feuchte Oxyd löst sich in Anilin, welches in Eiswasser suspendirt ist, mit brauner Farbe auf; das resultirende Oel erstarrt

<sup>1)</sup> Mit 100procentiger Salpetersäure bei 0° ausgeführt.

auf Zusatz salzsäurehaltigen Wassers zu dunklen Krystallkrusten. Petroläther entzieht denselben neben viel Harz die Diazoamidverbindung, deren schöne Krystalle mechanisch aus der umgebenden Schmiere entfernt werden. Sie werden sehr häufig — erst aus Ligroïn, dann aus verdünntem Aceton — umkrystallisirt und so schliesslich in Form seideglänzender goldgelber Nadeln erhalten, welche alle typischen Diazoamidoreactionen und völlige Identität mit einem auf übliche Weise (aus Chlordiazobenzolchlorid und Anilin oder besser Diazobenzol und Chloranilin) hergestellten Controllpräparat vom Schmp.  $86^{\circ}$  zeigten<sup>1)</sup>. Da diese Substanz bisher nicht bekannt ist, wurde sie analysirt von Hrn. Dr. Weiler resp. Conzetti:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot NHC_6H_5$ .

Procente: N 18.14, Cl 15.33.

Gef. » » 17.80, » 14.97, 15.17.

*p*-Chlordiazobenzolanhydrid und Phenylmercaptan erzeugen anscheinend, gemäss der Gleichung:

$$(C_6H_4Cl \cdot N_2)_2O + 2(C_6H_5 \cdot SH) = 2(C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot SC_6H_5) + H_2O$$

*p*-Chlorphenyldiazomercaptanphenylester. Die Reactionerscheinungen sind auch hier sehr lebhaft.

Das in Eiswasser suspendirte Diazoniumoxyd (aus 2 g *p*-Chloranilin) wurde äusserst langsam zu überschüssigem Phenylmercaptan hinzugefügt, welches sich mit Eisstücken reichlich vermischt in einer Kältemischung von  $-10^{\circ}$  befand; gleichwohl löst sich das Oxyd unter lautem Zischen in dem Oel auf; wenn man nicht vorsichtig arbeitet, verläuft der Process explosionsartig. Das stechend riechende Reactionsproduct wurde mit Aether aufgenommen und, nachdem unverbrauchtes Mercaptan durch verdünnte Lauge beseitigt war, durch theilweises Verdunsten des Lösungsmittels isolirt. Die in Alkohol ziemlich schwer löslichen Krystalle erschienen aus Aceton und Eiswasser in glänzenden schwefelgelben, beim Erhitzen auf Platinblech verpuffenden Nadeln, welche den Schmp.  $73.5^{\circ}$  zeigten. Ob dieselben mit dem von Hantzsch und Freese<sup>2)</sup> dargestellten Chlorphenyldiazomercaptanphenylester identisch sind, vermag ich nicht zu behaupten (obwohl ich es für wahrscheinlich halte), da die Genannten den Schmelzpunkt zu  $60-62^{\circ}$  angeben. Ich bemerke ausdrücklich, dass meine Substanz nicht ausreichte, um die Constanz des Schmelz-

<sup>1)</sup> Nur der Schmelzpunkt lag bei  $81^{\circ}$ , da nach den vielen Reinigungsoperationen nicht genügend Substanz übrig geblieben war, um bis zur Constanz des Schmelzpunkts umzukrystallisiren; die Identität war aber so zweifellos, dass ich von einer Wiederholung der äusserst mühsamen Operation absehen zu dürfen glaubte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3237.

punkts festzustellen. Die Identitätsfrage muss also vorläufig offen gelassen werden.

*p*-Bromdiazobenzolanhydrid,  $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot O \cdot N_2 \cdot C_6H_4Br$ ,

wird nach denselben zwei Methoden erhalten wie das Analogon der Chlorreihe. Auch hier empfiehlt sich als Darstellungsmethode die Einwirkung von Natronlauge auf Diazoniumsalz.

Zur Bereitung von normalem *p*-Bromdiazobenzolkalium <sup>1)</sup> möge folgende Anweisung dienen: 20 g Bromanilin, in 11 g Salzsäure (37 pCt.) und 50 ccm gelöst und nach dem Erkalten mit einigen Eisstücken und weiteren 17 g Salzsäure versetzt, werden mit 8.8 g Natriumnitrit diazotirt und unter 0° in 500 g 60 procentigen Kalis eingetragen; das auch hier sehr gut wahrnehmbare, gelbe Zwischenproduct verschwindet innerhalb von 5—10 Minuten nach dem Entfernen der

<sup>1)</sup> Ob das Griess'sche Salz Isosalz war, wie ich angab (diese Berichte 28, 830), oder normales oder ein Gemisch von beiden, ist doch nicht sicher zu entscheiden, da die Griess'schen Angaben zu unbestimmt sind. Soweit es dieselben zulassen, habe ich seine Versuche genau wiederholt: Concentrirte Kalilauge (65 pCt.) wurde in conc. Bromdiazoniumlösung eingetragen. Entgegen den Angaben von Griess tritt in der Kälte keine völlige Lösung des zuerst ausfallenden gelben Oxyds ein, da sich zu schnell normales, in der starken Lauge nicht lösbares Diazosalz abscheidet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade steigt der Niederschlag flockig an die Oberfläche, um sich nach einer halben Stunde körnig zu Boden zu setzen; dieses Product erweist sich als Gemisch der beiden Isomeren. Mit Essigsäure liefert es — wie Griess angiebt — eine gelbe Fällung (Oxyd), der (wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist) Isohydroxyd beigemengt sein muss. — Setzt man aber von vornherein so viel Wasser zu, dass das Normalsalz in Lösung gehalten wird, so lässt sich die Flüssigkeit nicht zur Krystallisation eindampfen, ohne dass völlige Isomerisation eintritt. Essigsäure fällt alsdann weisses, in Ammoniak momentan lösliches Isohydroxyd aus.

Das in 65 procentigem Kali abgeschiedene Normalsalz konnte in der Lauge  $\frac{1}{2}$  Stunde ohne merkbare Isomerisation auf dem Wasserbade erwärmt werden.

Vermuthlich hatte Griess eine Mischung von normaler und Isoverbindung in Händen, aus welcher er durch seine Operation die letztere herausreignete; seine Beobachtungen über die durch Essigsäure erzeugte Fällung dürften sich auf das Gemisch beziehen. Daher wohl auch seine Angabe, dass das mittels Essigsäure erzeugte gelbe Präparat »Nadeln« bildet, was ich niemals beim Oxyd beobachtet habe.

Warum ich früher (diese Berichte 28, 832) durch Einwirkung von Kali auf die gelbe Fällung (freilich nur geringe Mengen von) *p*-Bromanilin erhielt, kann ich nachträglich nicht mehr feststellen, da die Concentrations- usw. Bedingungen nicht genau angegeben wurden; ich halte es für möglich, dass die kleine Menge jener Base von vornherein in der seiner Zeit von Hrn. Böcking. bereiteten *p*-Bromdiazoniumlösung enthalten war.



Kältemischung und der gelbe Brei wird farblos oder wenigstens schwach fleischfarbig. Das krystallinisch ausgeschiedene Diazosalz ist scharf abzusaugen, mit Aether zu waschen und, da es sich unter den gleichen Bedingungen wie das der Chlorreihe (s. oben) isomerisirt, in kohlensäurefreier Atmosphäre aufzubewahren; bei gutem Gelingen ist es fast farblos, in der Regel schwach rosa.

Gegen Methyl- und Aethylalkohol, ferner beim Erhitzen auf dem Platindeckel u. s. w. zeigt es das gleiche Verhalten wie Chlordiazobenzolkalium. Seine concentrirt-wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Essig- (oder Salz-)säure die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz in Form krystallinischer, eigelber Flocken ab, welche sich beim Trocknen sehr viel schneller bräunen als das gechlorte Oxyd und daher nicht analysirt wurden. Dieselben lösen sich im Entstehungsmoment augenblicklich unter Entfärbung in überschüssiger Säure zum Diazoniumsalz auf; einmal abgeschieden, sehr langsam — beim Erwärmen auch dann fast momentan. Die Verhältnisse liegen also ähnlich, wie sie oben für das gechlorte Oxyd geschildert wurden. Dasselbe gilt von der Wirkung der Alkalien.

Es wurde constatirt, dass das Diazoniumoxyd mit kochenden Mineralsäuren neben *p*-Bromphenol keine sicher wahrnehmbare Menge *p*-Bromanilin erzeugt.

Fettalkohole rufen sofort den Geruch des *p*-Bromdiazobenzolesters hervor.

Benzol wird durch das gebromte Diazoanhydrid auch bei starker Kühlung momentan unter Stickstoffentwicklung in *p*-Bromdiphenyl verwandelt, welches — mit Wasserdampf destillirt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt — farblose, atlasglänzende Blätter vom Schmp.  $89.5^{\circ}$  darstellte — in jeder Beziehung identisch mit einem Vergleichspräparat.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_6H_4Br$ .

Procente: Br 34.33.

Gef. » » 35.40.

Mit Anilin erzeugt Bromdiazoniumoxyd anscheinend *p*-Bromdiazamidobenzol, dessen Farb-Reactionen sicher constatirbar waren; auf eine Reindarstellung wurde in diesem Fall wegen der allzureichen Harzbildung verzichtet.

Durch Jod wird Bromdiazobenzolanhydrid — bei Einhaltung der oben für das Chlorproduct angegebenen Bedingungen — in *p*-Bromjodbenzol verwandelt, welches durch Dampfdestillation und zum Schluss durch Krystallisation aus wässrigem Aceton gereinigt in prächtigen Krystallen vom constanten Schmelzpunkt  $90.5^{\circ}$  und allen sonstigen Eigenschaften einer Controllprobe erhalten wurde. Die von Hrn. Blumer ausgeführte Analyse ergab:

Ber. für  $C_6H_4BrJ$ .

Procente: Br + J 150.

Gef. « « 149.47.

*p*-Nitrodiazobenzolanhydrid,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot O \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

fällt bei Zusatz von Soda zu einer (nicht allzu verdünnten) stark gekühlten Lösung von *p*-Nitrodiazoniumsalzen als voluminöser, etwas grünstichig-gelber Niederschlag aus, welcher schnell abzusaugen und mit gekühlter Kochsalzlösung auszuwaschen ist; in unzersetztem Zustand — frisch bereitet — ist er (z. B. beim Reiben) stark explosiv. Er verändert sich indess rasch selbst bei 0° und ist nach wenigen Minuten in eine harzig-braune, unexplosive Masse verwandelt. Um seine Eigenschaften kennen zu lernen, stelle man ihn daher immer nur in kleiner Menge dar.

Das unveränderte Präparat kuppelt mit alkalischem  $\alpha$ -Naphtol und R-Salz momentan intensiv.

Trotz der schnellen Selbstzersetzung wurde die Einwirkung dieses Oxydes auf Methylalkohol untersucht, da der in diesem Fall zu erwartende Diazoester krystallisirt und verhältnissmässig beständig ist, während die früher erwähnten viel zu veränderlich sind, um rein isolirbar zu sein.

Das frisch abgesaugte, aus reinem, krystallisirten Diazoniumnitrat bereitete Präparat wurde in  $-10^\circ$  kalten Methylalkohol eingetragen; die anfangs dünne Masse gesteht sehr bald zu einem dicken, bereits missfarbig braun gewordenen Brei. Man fügt nach wenigen Minuten Eiswasser hinzu, filtrirt schnell, wäscht aus, trocknet auf Thon und extrahirt im Soxhlet mit warmem Petroläther, welcher beim Verdunsten prächtig strohgelbe Nadeln hinterlässt, die ungereinigt bereits bei  $79^\circ$  schmolzen und alle Eigenschaften des sich bei  $82^\circ$  verflüssigenden *p*-Nitrodiazobenzolmethylesters zeigten.

Die Umwandlung von *p*-Nitrodiazobenzolanhydrid in *p*-Nitrodiphenyl geht äusserst leicht von statten, wenn ersteres in Gegenwart von Benzol im Scheidetrichter bei 0° unter kräftigem Schütteln aus dem Diazoniumsalz abgeschieden wird. Der Rückstand der Benzollösung bildet — erst mit Dampf destillirt, dann aus Alkohol umkrystallisirt — glänzende, strohgelbe Nadeln vom Schmp.  $114^\circ$ , dem Geruch und allen sonstigen Eigenschaften des zum Vergleich disponiblen *p*-Nitrodiphenyls. Wegen der schnellen Selbstzersetzung des Oxyds sind auch in diesem Fall die Ausbeuten gering.

Mit Anilin erzeugt das paranitrirte Diazoxyd *p*-Nitrodiazamidobenzol. Das frisch gefällte Präparat wurde zu unter Eiswasser befindlichem Anilin hinzugefügt, wobei es sich sofort in eine röthliche Krystallmasse verwandelt. Dieselbe wurde abgesaugt, zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Essigsäure gewaschen, getrocknet und

wiederholt umkrystallisirt, zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol, zum Schluss aus Chloroform-Ligroïn. Die so erhaltenen goldgelben Nadeln erwiesen sich identisch mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 148°).

*m*-Nitrodiazobenzolanhydrid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Aus der wässrigen Lösung von reinem, krystallisirtem *m*-Nitrodiazobenzolnitrat mittels Natronlauge als eigelber Niederschlag erhalten, zersetzt sich selbst bei mehreren Graden unter 0 in weniger als einer Minute zu einer braunen, harzigen Masse. Bei sehr raschem Manipuliren gelingt es, dasselbe grösstentheils unzersetzt auf Thon zu bringen und sich von der ausserordentlichen Explosibilität zu überzeugen, welche schon bei ganz schwachem Reiben laut genug bemerkbar wird. Unter 10 Versuchen missglückten 7, indem der rasch auf das Filter geworfene Niederschlag plötzlich unter starker Dampfentwicklung verpuffte, obwohl er ganz und gar mit Eisstücken durchsetzt war. In gekühltes Benzol eingetragen, erzeugt das Oxyd unter lebhafter Gasentwicklung eine mit Wasserdampf in schimmernden, weissen, schwach diphenylartig riechenden Blättchen übergehende Substanz, vermuthlich *m*-Nitrodiphenyl. Da die Ausbeute (wegen rapider Selbstersetzung des Oxyds) auch hier sehr gering ist, begnügte ich mich mit der Constatirung obiger Thatsache. Mit alka-  
lischem  $\alpha$ -Naphthol kuppelt das Oxyd momentan intensiv.

Etwas beständiger ist das

*m*-Chlordiazobenzolanhydrid,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ ,

das aus der Lösung von (krystallisirtem) *m*-Chlordiazoniumnitrat auf Zusatz verdünnter Lauge in prächtig eigelben Flocken ausfällt. Das, frisch bereitet durch Spateldruck explodirende, Präparat verwandelt sich in einigen Minuten in ein harmloses, braunes Harz. Benzol ruft heftige Gasentwicklung, Methylalkohol Diazoestergeruch hervor.

Zersetzlicher noch ist

*m*-Bromdiazobenzolanhydrid,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ ,

welches ähnlich wie das vorige aussieht und schon bei leisester Berührung (Druck ist unnöthig) explodirt. Es zeigt gegenüber Benzol und Methylalkohol das zuvor beschriebene Verhalten.

Vorschriften für obige (krystallisirte) Diazoniumnitrate:

1) 4 g *m*-Nitranilin bei 0° mit 10 g  $\text{HNO}_3$  (62 pCt.) übergossen; zum Nitratbrei allmählich 7–8 g Amylnitrit, vermisch mit gleichem Gewicht Alkohol (absol.). Nach 10 Min. wird von event. ungelöstem Salz abfiltrirt und durch Zusatz von 20 ccm abs. Alkohol das *m*-Nitrodiazoniumnitrat in Form weisser Nadeln gefällt; das Präparat ist rein. Durch Zusatz von Aether wird eine weitere Fällung erzielt. Das Salz verpufft im unglasirten Mörser gerieben mit lautem Knall.

2) *m*-Bromdiazoniumnitrat wird gerade so aus *m*-Bromanilin hergestellt. Weisse verfilzte Nadeln, wie das *m*-Nitrosalz neutral reagirend und beim Reiben mit Pistill äusserst heftig explodirend.

3) *m*-Chlordiazoniumnitrat, ebenso aus *m*-Chloranilin bereitet; das Amylnitrit wurde in diesem Fall im doppelten Gewicht Alkohol gelöst. Das Präparat reagirte neutral, war aber etwas gelb und schien nicht explosiv; trotzdem sei Vorsicht anempfohlen.

#### *Reduction von normalem und Isodiazobenzolkalium.*

Ersteres wird durch vierprocentiges Natriumamalgam kaum angegriffen, letzteres ausserordentlich leicht zu Phenylhydrazin reducirt.

3 g Isosalz wurden allmählich, in 40 ccm Wasser und 4 ccm 8procentiger Natronlauge gelöst, bei 0° mit 450 g Amalgam (bis zum Verschwinden der Isodiazoreaction) versetzt; das Reductionsmittel wird sehr schnell verbraucht und in gleichem Maass Phenylhydrazin in Form glänzender weisser Blätter abgeschieden.

Das Gewicht der mit Aether extrahirten, reinen Base betrug 1.35 g d. h. 75 Procent der Theorie; das daraus mittels Benzaldehyd dargestellte Phenylhydrazon war ohne Weiteres rein und wog 2.5 g (statt 2.6 g).

Eine Wiederholung des Versuchs ergab eine Ausbeute von 72 pCt.

Als dagegen 2 g normales Diazobenzolkalium, in 30 ccm Eiswasser unter Zusatz von 3 ccm Natronlauge (8 pCt.) gelöst, denselben Versuchsbedingungen ausgesetzt wurden, zeigten sich 3 g des Amalgams noch nach einer Stunde unverbraucht; die Flüssigkeit war nach dieser Zeit trüb und mit Harzflocken durchsetzt. Phenylhydrazin konnte nicht isolirt werden.

Mit ähnlichem Resultat verlief der Versuch, eine in üblicher Weise (aus 2 g Anilin) hergestellte und mit überschüssigem Natron versetzte Diazochloridlösung zu reduciren.

Bei vorliegender Untersuchung hatte ich mich zu Beginn der Assistenz des Hrn. Dr. Franz Meimberg, später derjenigen der HHrn. Dr. Meyenberg und Dr. Weiler zu erfreuen. In erster Linie habe ich Hrn. Dr. Alex. Meyenberg meine dankbare Anerkennung auszusprechen für die experimentelle Gewandheit, für das feine Verständniss, für die bei einer so gefahrvollen Untersuchung wohl erwähnenswerthe Unerschrockenheit und für die unermüdliche Hingebung, mit welcher er mir hülffreich zur Seite stand.

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