

talin erhalten; ein dritter Versuch ergab sogar 37 pCt. dieser Verbindung (der Prozentgehalt auf die theoretische Bildung des Dinitrokörpers bezogen).

Die Ursache dieser Verschiedenheit der Resultate liegt in der Thatsache, dass in den Fällen 31 pCt. und 37 pCt. eine, obwohl minimale Temperaturerhöhung (bis 50°) bei Anfang der Binitration stattgefunden hatte.

Aehnlich angestellte Versuche ergaben nun, dass die Bildung des 1.5- und des 1.8-Binitronaphthalins wesentlich eine Function der dabei auftretenden Temperatur (in der 2. Phase) ist. 1.8-Binitronaphthalin bildet sich hauptsächlich bei möglichst niedriger Temperatur, speciell im Anfange, beim Binitriren und bei langsamer Einwirkung; das Erhitzen beim Ende der Reaction scheint nur beschränkten Einfluss auf die Bildung der Reactionsproducte zu haben. Die Concentration der angewandten Säuren ermöglicht diese Bedingung, wenn man sie so viel wie möglich erhöht.

1.5-Dinitronaphthalin dagegen bildet sich am besten bei höherer Temperatur im Anfang der 2. Phase — die Gegenwart concentrirter Säuren ist also hier von Nachtheil für die Proportion des gesuchten α -Dinitronaphthalins.

Diese Versuchsresultate scheinen übrigens mit den Erfahrungen, welche man bei der Bildung von 1.5- und 1.8-Disubstitutionsproducten der Naphtalinreihe gemacht hat, übereinzustimmen.

Versuche zur Erhaltung von Peridinitronaphthalin ohne andere Beimengungen, wie Mononitronaphthalin und 1.5-Dinitronaphthalin, sind im Gange und bitte ich die Herren Fachgenossen noch um Ueberlassung des Arbeitsgebiets für einige Zeit.

Mülhausen i. E., den 16. Mai 1896.

**277. A. Hantzsch und W. B. Davidson: Ueber Diazophenole.
(Eingegangen am 28. Mai.)**

{Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.}

Die Diazophenole und ihre Derivate sind bisher hauptsächlich durch die Arbeiten R. Schmitt's¹⁾ und zahlreicher seiner Schüler bekannt geworden. Bereits aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Eigenschaften der gewöhnlichen Diazobenzolsalze durch den Eintritt eines Phenolhydroxyls z. Th. nicht un wesentlich modifizirt werden. Vor allem verdankt man diesen Forschungen den Nachweis der Existenz von freien Diazophenolen, die sich als innere Anhy-

¹⁾ Diese Berichte 1, 67; v. Heiden, Journ. prakt. Chem. 24, 449 u. a. O.

dride von sehr schwachen Basen verhalten, deren Salze z. Th. häufig schon durch Wasser zerlegt werden. Die einfachsten freien Diazo-phenole blieben allerdings noch unbekannt, wohl aber wurden zahlreiche Repräsentanten der Ortho- und Parareihe mit negativen Substituenten im Benzolkern isolirt.

Nachdem jetzt die Chemie der Diazokörper in eine neue Phase getreten ist, hat der Eine von uns die Arbeiten seines ehemaligen Lehrers im Sinne der neuen Auffassung über die Natur der Diazokörper fortzuführen zu dürfen geglaubt, während die vor 2 Jahren von Bamberger¹⁾ beschriebenen Diazonaphthalinoxyde zur Vermeidung von neuen Collisionen vorläufig nicht untersucht wurden. Wir haben uns vor allem bemüht, die Diazophenolsalze, die freien Diazo-phenole, die längst bekannten diazophenolsulfonsauren Salze und die von uns neu dargestellten Diazophenolcyanide in eine der drei Untergruppen:



einzureihen.

Wir stellen in Folgendem zuerst die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen.

1. Ueber die Natur der Diazophenolsalze kann kein Zweifel bestehen. Sie sind echte Oxydiazoniumsalze. Diazophenolchlorid ist also Oxydiazoniumchlorid, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot Cl$.



Wir haben den bereits bekannten einfachen Salzen zahlreiche Doppelsalze hinzugefügt; namentlich Doppelsalze mit Quecksilber-chlorid, Quecksilberjodid und Cadmiumjodid, auch Doppelverbindungen mit Kupferchlorür bzw. Kupferbromür. Von denselben besitzen besonders die Quecksilberjodid- und Cadmiumjodidsalze eine z. Th. recht complicirte und structurell schwierig zu deutende Constitution, nicht aber specifische Eigenthümlichkeiten.

Die von R. Schmitt bereits qualitativ hervorgehobene geringe Beständigkeit und die starke Hydrolyse der Diazophenolsalze haben wir quantitativ durch Untersuchung ihrer Leitfähigkeit verfolgt und hierbei in der That die sehr geringe Basicität der stellungsisomeren Oxydiazonium-Ionen nachgewiesen.

Namentlich Orthodiazophenolchlorid ist in wässriger Lösung nahezu vollständig hydrolysiert; seine Leitfähigkeit steigt mit wachsender Verdünnung sehr stark und schliesslich fast bis zu der der Salzsäure. Paradiazophenol ist zwar bedeutend stärker und scheint den Anilinbasen nahe zu kommen; aber auch hier ist der ausseror-

¹⁾ Diese Berichte 27, 680.

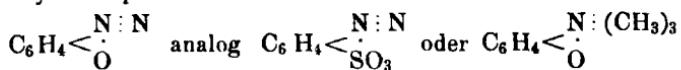
dentliche Zuwachs der Leitfähigkeit seines Chlorhydrates mit der Verdünnung auffallend und anscheinend ohne Analogie.

Die grosse Schwäche des Oxydiazoniums ist bemerkenswerth. Während das Diazonium ebenso stark ist, wie Ammonium oder Kalium, während ferner der Eintritt selbst von drei Halogenatomen auf die Stärke (z. B. des Trichlorbenzoldiazoniums) ohne jeden nachweisbaren Einfluss ist, wird sie durch Hydroxyl außerordentlich herabgedrückt, und bei orthoständigem Wasserrest fast auf Null reducirt¹⁾. Ohne Analogie ist die Thatsache jedoch nicht; Bredig hebt in seinen mehrfach citirten Arbeiten dieselbe Erscheinung hervor, die sich freilich in der Diazoreihe besonders scharf zeigt.

Wir haben ferner, bei der besonderen Analogie zwischen Phenyl-diazonium, $C_6H_5 \cdot N \ddot{N}$ und Phenyltrimethylammonium, $C_6H_5 \cdot N \ddot{(CH_3)_3}$, auch einen eingehenden Vergleich zwischen Oxyphenyl-diazoniumverbindungen (Diazophenolen) und Oxyphenyltrimethylammoniumverbindungen, dem schon von Griess untersuchten *o*- und *p*-Phenoltrimethylammonium vorgenommen, sowohl in Form der Salze als auch der freien Basen.

Danach ist das Phenoltrimethylammonium, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N \ddot{(CH_3)_3}$, zwar auch sehr schwach, immerhin aber doch sicher stärker als Phenoldiazonium, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N \ddot{N}$. Namentlich werden die ersteren Salze mit steigender Verdünnung in normaler Weise dissociirt.

2. Die zweite Untergruppe der Diazophenolderivate umfasst die freien Diazophenole. Hier ist die Frage nach der Constitution dieser inneren Anhydride von besonderem Interesse; denn man kennt sowohl innere Anhydride vom Diazoniumtypus, als auch vom Diazo-typus. Dass die inneren Anhydride vom Typus der Diazosulfansäure betaïnartige Constitution besitzen, also auf den Diazoniumtypus zu beziehen sind, ist von dem Einen von uns bereits nachgewiesen; dasselbe gilt, nebenbei bemerkt, für die bisher noch nicht bekannte, von uns isolirte freie Diazoauthranilsäure. Andererseits repräsentiren die inneren Anhydride der Orthodiazothiophenole nach Jacobsen's Untersuchungen echte Fünfringe von thiazolähnlichem Charakter: Es handelt sich also darum: sind die freien Diazophenole Oxydiazonium-anhydride, vergleichbar den freien Diazosulfansäuren und den freien Trimethylamidophenolen:



¹⁾ Der hierauf bezügliche Passus in der Abhandlung über das Diazonium (diese Berichte 29, 1069) dass alle quaternären Ammonium-Zonen gleich stark seien, gilt natürlich nur für die echten, nicht Hydroxyl oder gar Carboxyl-enthaltenden Basen; wie denn niemals z. B. das Betain als eine Ammonbase bezeichnet wird.

oder sind sie echte Diazoanhydride, vergleichbar den freien Thiodiazophenolen:

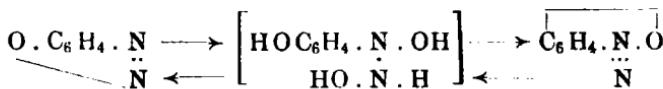


Die Untersuchung, bei welcher uns auch die Isolirung des einfachen, nicht substituirten Paradiazophenols gelungen ist, hat freilich nicht ein eindeutiges, immerhin aber ein eigenthümliches Resultat ergeben:

Die freien Diazophenole schwanken, je nach ihrer Natur und nach den äusseren Bedingungen, zwischen den zwei Zuständen des Syndiazoanhydrids und Diazoniumanhydrids gewissermaassen hin und her, wobei allerdings der Syndiazotypus gegenüber dem Diazoniumtypus meist der bevorzugte ist.

Dieses leichte Hinübergleiten des einen Zustandes in den anderen ist für die Chemie der Stickstoff- und speciell der Diazoverbindungen indess nicht auffallend. Wiederholt ist auf die innige Beziehung zwischen den säurestabilen Diazoniumsalzen und den alkalistabilen Syndiazokörpern aufmerksam gemacht worden, auf den fast augenblicklichen Umschlag von Diazonium in Syndiazo beim Umschlag des Zustandes der Lösung von sauer in alkalisch, und auf die Umkehrbarkeit dieses Vorganges. Ferner darauf, dass zwischen Ammonium- und Ammoniakverbindungen ganz ähnliche Beziehungen bestehen, und dass in wässrigem Ammoniak, als einem Gemisch von viel Ammoniak und wenig Ammoniumhydrat, der Stickstoff ebenfalls zwischen dem drei- und fünfwerthigen Zustande gewissermaassen hin- und herschwankt.

Etwas ganz Analoges dürfte für die freien Diazophenole in wässriger Lösung gelten, in denen Syndiazophenol und Phenoldiazonium durch ein allerdings nicht realisirbares Zwischenhydrat in einander übergehen könnten:



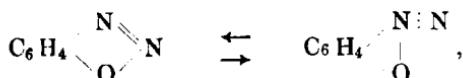
Dagegen dürften die Lösungen der Diazophenole in organischen Flüssigkeiten wohl nur die ringförmigen Syndiazoanhydride enthalten; ebenso sind die negativ substituirten Diazophenole (Brom-, Chlor-, Nitrodiazophenole u. s. w.) ihrem ganzen Verhalten nach wahrscheinlich gemäss der längst üblichen Formel constituit.

Zur Entscheidung dieser Fragen wurden die freien Diazophenole zuerst in verschiedenen Lösungsmitteln kryoskopisch, sodann auch auf ihre Leitfähigkeit in wässriger Lösung untersucht. Hierbei ergab sich zwar — mit Ausnahme des in einer späteren Mittheilung zu besprechenden Verhaltens in Eisessiglösung — die Ionenzahl = 1, eben-

so ein überaus geringer, fast an die Nichtelektrolyte heranreichender Werth der Leitfähigkeit, so dass man die Diazophenole deshalb ohne weiteres als Syndiazoanhydride ansehen könnte -- allein diese physikalischen Methoden sind deshalb im vorliegenden Falle ohne directe Beweiskraft, weil die zum Vergleich untersuchten freien Trimethylamidophenole, die überhaupt nur innere Ammoniumanhydride sein können, sich kryoskopisch und elektrisch nicht wesentlich anders verhielten.

Wichtiger ist Folgendes: das Ion Oxydiazonium $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ ist zufolge der Farblosigkeit stark angesäuerter Diazophenolsalzlösungen, und der Farblosigkeit der festen Salze ebenfalls farblos. Farblos sind ferner die inneren Anhydride des freien Trimethylphenolammoniums. Farblos sind also die Verbindungen vom Ammonium und Diazoniumtypus. Dieselben sind ferner in organischen, nicht Hydroxyl enthaltenden Flüssigkeiten unlöslich. Farbig sind dagegen die ringförmigen echten Diazoverbindungen, (Diaoessigäther, Thiodiazophenol u. s. w.); dieselben sind ferner gerade nur in organischen Flüssigkeiten löslich. Nun sind die meisten, und namentlich die halogenisirten und nitritirten Diazophenole hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse und ihrer intensiven Farbe an sich und in Lösungen den ringförmigen echten Diazokörpern an die Seite zu stellen; sie erwiesen sich zudem stets monomolekular. Es liegt also hierin ein entschiedener Hinweis auf die Richtigkeit der alten Diazo-Ringformel. Da dieselbe zugleich sterisch die Synformel ist, so wird damit die directe Farbstoffbildung der freien Diazophenole ebenfalls ausgedrückt.

Etwas weniger eindeutig ist nur das Verhalten der nicht substituirten einfachen Diazophenole. Dieselben sind zwar auch gelb, und zwar sehr intensiv, ähnlich den Chinonen gefärbt; allein sie lösen sich in Wasser leichter als in Aether und Benzol, sind andererseits aber doch auch partiell aus der wässrigen Lösung auszuschütteln. Hier dürfte also gerade die oben entwickelte Möglichkeit eines sehr leicht verschiebbaren Gleichgewichts zwischen den beiden Formen eintreten



ja in festem Zustande vielleicht sogar eine feste Lösung der einen Form in der anderen vorliegen.

Sicher scheint es, dass mit Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern der Diazophenole der Diazoniumtypus immer unbegünstiger, und der Syndiazotypus schliesslich allein stabil wird. Sehr beständig sind aber auch die Ringe $\text{R} - \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N}$ namentlich nicht in saurer Lösung, denn die freien Diazophenole werden bekanntlich meist ohne

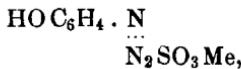
$\text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}$

Schwierigkeit durch Säuren aufgespalten, d. i. in Oxydiazoniumsalze verwandelt. Zur Erklärung dieses Verhaltens der Diazophenole gegenüber den durch Säuren nur schwer angreifbaren Thiodiazophenolen sei darauf hingewiesen, dass schon Furfuran relativ leicht, Thiophen garnicht durch Salzsäure aufgespalten wird, dass also Sauerstoffringe überhaupt lockerer sind, als Schwefelringe.

3. Die dritte Untergruppe der Diazophenole umfasst die entfernten Derivate: Diazophenol, metallsaure Diazophenolsulfonsäuren und Diazophenolcyanide.

a) Oxydiazotate (Metallsalze der Diazophenole) konnten bisher nicht in analysirbarem Zustande erhalten werden, es trat meist lebhafte Stickstoffentwicklung ein; die geöffnete Syndiazoverbindung zerfällt also spontan gemäss der von mir für die Synreihe als typisch nachgewiesenen Diazospaltung.

b) Dagegen sind Diazophenolsulfonsaure Salze, also Oxydiazosulfonate $\text{HO-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{SO}_3\text{Me}$ bereits von R. Schmitt u. A. leicht erhalten worden. Bei Fortführung dieser Versuche konnten wir zwar die erste freie Diazosulfonsäure aus Dibrom-p-Diazophenol, nicht aber zwei stereoisomere Verbindungen isoliren. Durch Einwirkung von Diazophenolchloriden auf Kaliumsulfit war nie eine primäre, direct kuppelnde labile Form, also ein Syndiazosulfonat auch nur vorübergehend nachzuweisen; es entstand stets nur eine einzige stabile, nicht kuppelnde Salzreihe. Alle diese Verbindungen sind also Antidiazosulfonate:



die Syndiazosulfonate entziehen sich, wie dies z. B. auch für andere Syndiazoverbindungen gilt, durch eine geradezu blitzartige Umlagerung in die Antikörper der directen Beobachtung.

c) Für die bisher noch nicht bekannten Diazophenolcyanide gilt dasselbe. Auch hier ist nur ein einziges, stabiles, nicht kuppelndes Cyanid zu beobachten, welches sich als Anti-Oxydiazocyanid, $\text{HO-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ zur Carbonsäure verseifen lässt.

Die Hydroxylgruppe wirkt also der Bildung offener Syndiazokörper stark entgegen; dieselben zerfallen entweder sehr leicht spontan, wie die Oxydiazotate, oder sie isomerisieren sich spontan, wie die Oxydiazosulfonate und Cyanide.

Die obigen Thatsachen gelten nur für Ortho- und Paradiazophenole. Die ursprüngliche Absicht, unsere Versuche auch auf die Metareihe auszudehnen, scheiterte an ihrer ausserordentlichen Zersetzunglichkeit.

Experimentelles.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Diazophenolchloride (und Bromide) müssen sorgfältigst gereinigt werden. Die primär zu verwendenden salzauren Amidophenole müssen rein weiss sein; die Handelsprodukte werden in bekannter Weise durch Kochen mit etwas Thierkohle und salzaurem Zinnchlorür, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, und Eindampfen im Schwefelwasserstrom gereinigt. Diazotirt wurde zweckmäßig in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure bei 0°; das Diazosalz mit Aether ausgefällt, und eventuell durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether vollständig weiss erhalten. Nicht nur die wässrigen, sondern auch die alkoholischen Lösungen sind, in Folge partieller hydrolytischer Spaltung in Säure und Diazophenol, stark gelb gefärbt, werden aber durch Zufügen überschüssiger Salzsäure, wenn sie nicht schon vorher etwas zersetzt waren, völlig farblos.

p-Diazophenolchlorid verliert beim Kochen der wässrigen Lösung seinen Stickstoff leicht und vollständig.

Analyse: Ber. Procente: Diazofarbstoff 17.89.

Gef. » » 17.66.

o-Diazophenolchlorid, zu dessen Darstellung man absoluten Alkohol und Aether verwenden muss, entwickelt dagegen den Diazo-stickstoff viel langsamer, und weder in rein wässriger, noch in saurer oder in alkalischer Lösung quantitativ. Denn das Salz, das zufolge der Analyse rein war,

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.68

Gef. » » 22.92

lieferte beim anhaltenden Kochen mit Wasser

Diazofarbstoff: Procente: 14.1, 12.2, 12.0, 14.3,

beim Kochen mit Soda 11.8 pCt. und beim Kochen mit Schwefelsäure gar nur 4.7 pCt. Stickstoff. Erst durch Zusatz von Kupferchlorür entwich er quantitativ:

Analyse: Ber. Procente: N 17.89.

Gef. » » 18.02.

m-Diazophenolchlorid konnte nur als bräunliche Krystallmasse erhalten werden, die sich bei Reinigungsversuchen sehr leicht zersetzte und z. B. in wässriger Lösung schon bei 0° Stickstoff entwickelte.

p-Diazophenol-Quecksilberchlorid, HO . C₆H₄ . N₂Cl, HgCl₂ + H₂O, fällt beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung in Form weisser Nadeln vom Zersetzungspunkt 156° nieder und lässt sich aus warmem Wasser gut umkrystallisiren. Reagirt sauer. Kuppelt nicht mit freiem β-Naphtol, während Diazophenolchlorid damit langsam Farbstoff erzeugt.

Analyse: Ber. Procente: N 6.28, Cl 23.90.

Gef. » » 6.44, » 23.66.

Zahlreich und leicht in einander zu verwandeln sind die Doppelsalze mit Quecksilberjodid und Cadmiumjodid.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von *p*-Diazophenolchlorid eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, so fällt auch in der Kälte ein dunkelgelbes, rasch braun werdendes Oel nieder. Dasselbe löst sich in viel Wasser, merkwürdiger Weise aber auch sehr leicht in Essigäther auf. Die letztere Lösung wird beim Verdunsten im Essiccatore purpurfarben und erstarrt langsam zu einer ebenso gefärbten kry stallinischen Masse. Löst man nochmals in Aethylacetat und versetzt vorsichtig mit Chloroform, so erhält man das normale *p*-Diazophenoljodid-Quecksilberjodid, HO.C₆H₄.N₂.J, HgJ₂, in Gestalt dunkelgelber Krystalle vom Schmp. 110°.

Analyse: Ber. Procente: Hg 28.49, C 10.25.
Gef. » » 29.75, » 10.73.

Dieses Salz ist aber sehr zersetzblich. Beim Uebergießen mit Alkohol löst es sich zuerst leicht und vollständig, scheidet aber nach wenig Augenblicken sehr schöne gelbe Krystalle ab, welche dem Doppelsalze

HO.C₆H₄.N₂.J, HgJ₂ + C₆H₄N₂O
zugehören. Dasselbe ist bedeutend beständiger, und kann mit Vorsicht aus warmem Wasser umkristallisiert werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 132°, und entsteht auch direct beim Vermischen der verdünnten wässrigen Lösungen von Diazophenolchlorid und Kaliumquecksilberjodid.

Analyse: Ber. Procente: N 6.81, J 46.35, Hg 24.33.
Gef. » » 6.91, » 46.10, » 25.36.

Durch Cadmiumjodid entstehen ähnliche Verbindungen. Auch hier ist die Fällung aus concentrirter Lösung ölig und in Essigäther leicht löslich, die aus verdünnten Lösungen der Componenten kry stallinisch. Die Krystalle bestanden stets aus einem Gemisch zweier Doppelsalze, von denen aber keines die normale Zusammensetzung HO.C₆H₄.N₂.J, CdJ₂ besitzt.

1. HO.C₆H₄.N₂.J, CdJ₂ + C₆H₄N₂O. Dicke, gelbe Prismen vom Schmp. 134°, aus warmem Wasser umkristallisierbar, direct kupplend.

Analyse: Ber. Procente: N 7.63, J 51.91 Cd 15.26.
Gef. » » 7.64, 7.59, » 51.54, 51.72, » 15.05.

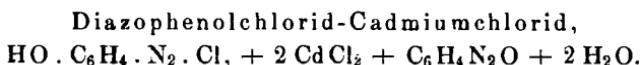
2. (HO.C₆H₄.N₂.J)₂CdJ₂ + C₆H₄N₂O. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 110°, in warmem Wasser etwas leichter löslich, ebenfalls direct kupplend.

Analyse: Ber. Procente: N 8.55, J 51.73, Cd 11.41.
Gef. » » 8.55, 8.59, » 51.90, 51.32, » 11.24, 11.24.

Die beiden Doppelsalze können durch Umkristallisieren aus lauem Wasser von einander getrennt werden; sie wandeln sich

aber in wässriger Lösung sehr leicht in einander um, und man kann geradezu aus der Lösung das eine oder das andere Salz abscheiden, je nachdem man Krystalle des ersten oder zweiten Salzes einsätet.

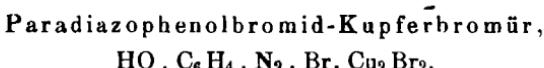
Alle diese Salze sind, obgleich aus Diazaphenolchlorid gewonnenen, zufolge quantitativer Untersuchung des gefällten Silberhaloids frei von Chlor. Es müssen also leichter lösliche Doppelchloride in der Mutterlauge bleiben. Unter den folgenden Bedingungen erhält man auch aus der primär entstehenden, gelben ölichen Fällung von Diazophenolchlorid und Cadmiumjodid



Man löst das Oel in Essigäther, verdampft im Exsiccator, löst den purpurfarbig gewordenen Rückstand in Alkohol und fällt mit Aether. Alsdann erscheint das obige, jodfreie Doppelsalz in Gestalt gelblicher Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 280° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 21.22, N 8.25, Cl 26.16, Cd 33.01.
Gef. » » 20.75, » 8.33, » 26.66, 26.41, » 33.25, 32.85.

Die Doppelverbindungen der Diazophenolhaloide mit Kupferchlorür und namentlich mit Kupferbromür sind etwas haltbarer, als die der gewöhnlichen Diazohaloide, zersetzen sich aber auch sehr leicht unter Abspaltung des Diazostickstoffes.

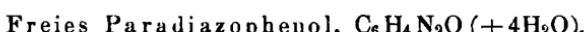


Man setzt eine nicht zu stark saure Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoff tropfenweise unter Schütteln zu einer verdünnten Lösung von Diazophenolbromid. Orangefarbene Krystallchen, im Exsiccator in kleinen Mengen einige Tage lang haltbar, aber durch Alkohol und warmes Wasser rasch, durch kaltes Wasser laugsam unter Stickstoffentwicklung zerfallend. Nur ein Mal war keine Gasentwicklung bemerkbar.

Analyse: Ber. Procente: N 5.75, Br 49.28.
Gef. » » 5.62, 5.97, » 49.32.

Orthodiazophenolbromid-Kupferbromür, auf gleiche Weise von derselben Zusammensetzung erhältlich, ist noch leichter zersetzblich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.75, Br 49.28.
Gef. » » 5.25, 5.37, » 49.42.



Etwa 2 g völlig reines Diazophenolchlorid werden in einigen Tropfen Wasser gelöst und bei 0° vorsichtig mit sehr gut ausgewaschenem, noch feuchtem Silberoxyd bis zum Verschwinden der Chlorreaction

digerirt. Man filtrirt schnell in ein unter 0° gekühltes Gefäss und erhält so aus der gelbbraunen Lösung allmählich lange schöne Nadeln von intensiv gelber Farbe, aber stets nur in schlechter Ausbeute. Das freie Paradiazophenol schmilzt lufttrocken schon bei 38—39°, reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether und Benzol, so dass es aus concentrirt alkoholischer Lösung durch Aether gefällt werden kann. Doch wird es auch umgekehrt der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether oder Benzol in nicht unerheblicher Menge extrahirt. Alle diese Lösungen sind ebenfalls intensiv gelb gefärbt. Es kuppelt nach einigen Augenblicken mit schwach alkalischem β -Naphtol und entwickelt beim Kochen mit Wasser nur schwierig Diazostickstoff. Das lufttrockene oder über Chlorcalcium gewichtsconstant gewordene Präparat enthält merkwürdiger Weise 4 Mol. Kry stallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2O \cdot 4H_2O$.

Procente: C 37.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » » 38.19, » 6.94, » 14.54.

Ueber Schwefelsäure wird das Hydrat langsam wasserfrei, zersetzt sich alsdann aber namentlich bei gewöhnlicher Temperatur und am Lichte sehr rasch unter Verschmierung. Wasserfrei explodirt es heftig bei etwa 75°.

Analyse: Ber. Procente: $4H_2O$ 37.50.

Gef. » » 35.25, 36.96.

Die Stickstoffbestimmung ergab alsdann:

Analyse: Ber. Procente: N 23.33.

Gef. » » 22.86.

Die z. Th. nicht genau stimmenden Analysen sind auf die Zersetzungsfähigkeit der Substanz zurückzuführen.

Jodcadmium erzeugt in wässriger Lösung die einfach zusammengesetzte Doppelverbindung $C_6H_4N_2O + CdJ_2$, die bei 168° schwach verpufft, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 5.74, J 52.26,

Gef. » » 5.86, » 52.11.

Auch Kaliumquecksilberjodid erzeugt eine ähnliche Fällung.

Freies Orthodiazophenol konnte nicht im festen Zustand erhalten werden; es zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der Paraverbindung, und ist in Aether und Benzol etwas leichter löslich.

Dibrom-p. Diazophenol. $C_6H_3Br_2N_2O$. Der Charakteristik dieser zuerst von Boehmer¹⁾ untersuchten Substanz, welche nach Merte²⁾ die zwei Bromatome in Orthostellung zum Sauerstoff enthält, ist nur hinzuzufügen, dass sie in völlig reinem Zustande nicht bei 137°, sondern bei 152° verpufft, durch Alkalien Stickstoff entwickelt, aber mit freiem und auch mit schwach alkalischem β -Naphtol

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 24, 453.

²⁾ Dissertation, Marburg 1895.

deutlich kuppelt. In fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht in concentrirter Salzsäure. Das hieraus leicht zu gewinnende Chlorhydrat ist in reinem Zustand völlig farblos, wird durch Feuchtigkeit aber sehr leicht partiell in das gelbe freie Dibromdiazophenol zurückverwandelt.

Dibrom-*o*-diazophenol, ebenfalls bereits von Boehmer charakterisiert, bei 127° verpuffend, ist in allen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die *p*-Verbindung, und färbt sich mit Alkalien ohne Stickstoffentwicklung purpurroth, weshalb man die Kuppelung mit β -Naphthol nicht direct beobachten kann. Die kryoskopische Untersuchung in Benzollösung ergab das einfache Molekulargewicht:

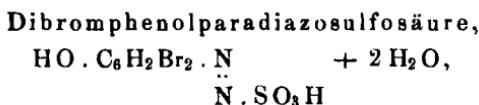
Mol.-Gew.: Ber. 278. Gefunden 282.

Dinitro-*o*-Diazophenol, $(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2O$ (Diazopikrinsäure kuppelt direct, zersetzt sich mit allen alkalisch reagirenden Substanzen unter Stickstoffentwicklung, ist ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Wasser löslich. Die Mol.-Gewichtsbestimmung in Eisessiglösung ergab:

Mol.-Gew.: Ber. 210. Gefunden 215.

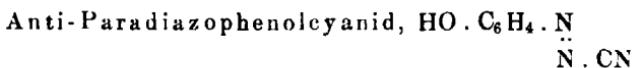
Von den Diazophenolsulfonaten wurden die nach R. Schmitt¹⁾ aus Ortho- und Paradiazophenol, sowie die aus ihnen beiden Dibrom-derivaten gewonnenen Salze auf Abwesenheit des Kuppelungsvermögens geprüft; ebenso wurden bei der Einwirkung des Kalium-sulfits niemals die labilen Synsalze beobachtet.

Die freie



die erste in freiem Zustand gewonnene Diazosulfonsäure, entsteht durch Fällung ihres Kaliumsalzes mit Chlorwasserstoff in Gestalt gelber, mikroskopischer Nadeln, die sich nur wenig in Wasser und Alkohol lösen, nicht kuppeln und sich beim Umkristallisieren leicht zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: S 8.08, — — — Br 40.40.
Gef. » » 8.27, 7.87, 8.00, 7.73, » 40.51.



Paradiazophenolchlorid liefert beim Zusatz von Cyankalium in sehr concentrirter Lösung zunächst purpurfarbene Nadeln, wohl aus dem Kaliumsalze des Diazocyanids oder einer Doppelverbindung mit Cyankalium bestehend. Löst man dieselbe wieder auf, und fällt all-

¹⁾ Schmitt und Glutz, diese Berichte **2**, 51; Reisenegger, Ann. d. Chem. **221**, 314.

mählich unter Kühlung mit Salzsäure, so erhält man das Diazophenol-cyanid in Form gelber Nadelchen, die sich durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser rein darstellen lassen. Sie verpuffen bei 117 — 118° und halten sich auch im Exsiccator nur einige Tage unzersetzt. Bilden keinen Azofarbstoff.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 3.40, N 28.57,
Gef. » » 57.60, » 3.82, » 28.55.

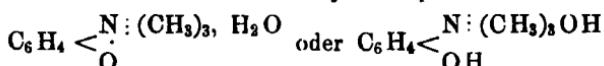
Durch Kochen mit concentrirt alkoholischem Kali bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches verwandelt es sich in

Anti-Diazophenolcarbonsaures Kalium, $KOC_6H_4N:N.COOK$, braune, nicht kuppelnde Krystalle; leicht zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure; deshalb auch bei der Analyse gleich den meisten von Hantzsch und O. W. Schultze gewonnenen diazocarbonasuren Salzen zu viel Kalium ergebend:

Analyse: Ber. Procente: 32.23. —
Gef. » 34.41, 34.16.

Vergleich zwischen Diazophenolen und Trimethylamidophenolen.

Freies Ortho- und Para-Trimethylamidophenol



sind bereits von Griess¹⁾ dargestellt worden. Wir fügen seinen Angaben nur hinzu, dass beide im Gegensatz zu den Diazophenolen zwar schwach, aber doch deutlich alkalisch reagiren und dass sie in Aether und Benzol völlig unlöslich sind.

Trimethylmetamidophenol,
(1) $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 OH(3) + \frac{1}{2}H_2O$,

bisher noch nicht bekannt, sollte zum Vergleich mit dem freilich nicht isolirbaren freien Metadiazophenol dienen. Wir verwandelten Dimethylamidophenol, für dessen freundliche Uebermittlung wir der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel auch hiermit bestens danken, durch Jodmethyl bei 100° in das gut krystallisirende Jodmethylat vom Schmp. 182°, digerirten mit Silberoxyd und dunsteten zur Trockne ein.

Der völlig entwässerte Rückstand lässt sich in absolut alkoholischer Lösung durch absoluten Aether von der obigen Zusammensetzung erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 60.67, H 9.00, N 7.87.
Gef. » » 60.37, 60.35, » 9.49, 9.68, » 8.11.

¹⁾ Diese Berichte 13, 246.

Weisse, sehr hygroskopische Nadeln von sehr bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Schmelzpunkt 110—111°.

Die kryoskopischen Untersuchungen von *p*-Diazophenol, *p*- und *o*-Trimethylamidophenol ergaben in wässriger Lösung:

	Mol. Gew. Ber.	Gef.	Ionenzahl.
<i>p</i> -Diazophenol	120	124	0.97
<i>p</i> -Trimethylamidophenol . . .	151	136	1.11
<i>o</i> -Trimethylamidophenol . . .	151	140	1.08

Paradiazophenol ist also gar nicht, die Trimethylamidophenole sind nur sehr wenig ionisiert. Immerhin dürfte bei letzteren der etwa höhere Werth der Ionenzahl unter Berücksichtigung ihrer alkalischen Reaction doch darauf hinweisen, dass eine wenn auch nur geringe Anzahl von Ionen $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ und OH vorhanden ist.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden mit allen drei Trimethylamidophenolen und mit *p*- und *o*-Diazophenolen ausgeführt. Die wässrigen Lösungen der Diazophenole wurden, da das Orthoderivat in fester Form nicht isolierbar ist, durch Digestion ihrer Chlorhydrate mit Silberoxyd bereitet. Die hierbei unvermeidliche Fehlerquelle (durch Aufnahme von etwas Silberoxyd u. s. w.) wurde dadurch eliminiert, dass die specifische Leitfähigkeit eines Wassers bestimmt, bezw. abgezogen wurde, welches durch Schütteln von $\frac{1}{32}$ norm. HCl mit Ag_2O und Filtriren erhalten wurde. Dieselbe ergab sich zu 36×10^{-6} , die des reinen Leitfähigkeitswassers zu 3×10^{-6} ; von den unten folgenden Werthen der molekularen Leitfähigkeit sind danach für $v = 32$ abgezogen worden 1.2 Einheiten. Temperatur 25°.

<i>p</i> -Diazophenol bei $v = 32$	$\mu = 1.3$,	bei $v = 64$	$\mu = 1.7$,
<i>o</i> -Diazophenol	$\mu = 0.8$,	" "	$\mu = 0.8$,
<i>p</i> -Trimethylamidophenol . .	$\mu = 2.6$,	" "	$\mu = 3.5$,
<i>o</i> - " " "	$\mu = 1.7$,		
Ξm	$\mu = 2.2$.		

Alle Verbindungen leiten also so schlecht, dass eine Dissociationskonstante nicht berechnet werden kann. Doch scheinen auch hier die Trimethylamidophenole immerhin noch in geringem Grade dissociirt zu sein. Für die Diazophenole ist dies überhaupt fraglich, da die sehr kleinen molekularen Leitfähigkeiten vielleicht auch auf Anwesenheit von Zersetzungsp producten wenigstens theilweise beruhen können.

Ein etwas deutlicheres Bild ergiebt sich aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der Chlorhydrate. Dieselben konnten hier auch bei den Diazophenolen bei 25° ausgeführt werden, ohne dass eine Zersetzung eintrat.

Orthodiazophenolchlorid.

v	32	64	128	256	512	1024	
μ_1	290.9	324.3	—	—	—	389.0	$\Delta_{32-1024}$
μ_2	289.6	322.9	351.5	368.3	376.2	384.5	96.5

Paradiazophenolchlorid.

μ_1	125.8	142.8	163.6	—	—	251.4	254.2	127.5
μ_{2a}	125.9	143.0	164.8	190.9	220.6	—		

μ_{2b} 126.0 — — — — 254.7

Ortho-Trimethylphenolammonchlorid.

μ_1	90.4	93.2	95.5	97.5	100.1	103.9	11.7
μ_2	88.1	91.9	94.3	96.0	98.2	99.1	

μ_3 89.4 92.4 94.2 95.6 97.3 99.9

Para-Trimethylphenolammonchlorid.

μ_1	114.2	118.3	120.9	120.0	121.8	121.4	7.2
μ_2	114.1	118.3	120.9	121.4	121.8	121.4	

Meta-Trimethylphenolammonchlorid.

μ_1	103.6	108.1	110.3	111.8	114.8	115.8	12.0
μ_2	102.3	106.2	108.6	110.1	112.1	114.0	

Ueber diese Werthe ist schon im allgemeinen Theil discutirt worden. Dass die enorme Leitfähigkeit des Orthodiazophenolchlorids in Folge fast totaler Hydrolyse der der Salzsäure geradezu gleichkommt, ergiebt sich durch die Erinnerung daran, dass z. B. bei $v = 256$ die molekulare Leitfähigkeit von HCl 378, bei $v = 1024$ aber 388 beträgt. Die Zahlen zeigen ferner, dass Paradiazophenolchlorid erheblich weniger hydrolysirt ist und dass die Hydrolyse der Diazophenolsalze mit der Wassermenge geradezu abnorm steigt, während die Zuwachse bei allen drei Trimethylamidophenolsalzen etwa zehn Mal geringer und fast normal sind. Der Dissociationsverlauf der letzteren erinnert an den der Anilinsalze. Auffallender Weise ist Orthotrimethylphenolammonium der am stärksten, die Paraverbindung der am schwächsten positive Complex.

Dass bei all' diesen Verhältnissen verschiedene noch unbekannte Factoren eine Rolle spielen, liegt auf der Hand.

Zum Schluss Einiges über die bisher noch unbekannte



oder richtiger, Diazoniumanthranilsäure. Man löst 1 Th. Anthranilsäure in 10 Th. Alkohol, fügt 1 Mol. conc. Salzsäure und dann $1\frac{1}{2}$ Mol. Amylnitrit hinzu. Alsdann fällt durch Einleiten von Salzsäuregas, und zwar nach Zusatz von Aether, quantitativ das dem Seminitrat von Griess¹⁾ entsprechende Semichlorid $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_4 \text{CO}_2 \text{N}_2$. Blendend weisse, dicke Nadeln, beim Erwärmen heftig verpuffend; sowohl in Lösung als auch im festen Zustande ziemlich zersetzlich. Verliert beim Ausfällen der wässrig-alkoholischen Lösung mit Aether langsam Salzsäure. Nach obiger Formel ber.

¹⁾ Diese Berichte 9, 1654.

$\text{Cl} = 10.69 \text{ pCt.}$; das drei Mal ausgefällte Präparat enthielt 9.56 bzw. 9.45 pCt., des vier Mal so behandelte nur noch 8.80 bzw. 8.98 pCt. Chlor. Behandelt man das Chlorid in äusserst concentrirter wässriger Lösung mit Silberoxyd, so wird aus dem Filtrat nach Zusatz von Alkohol durch Aether die freie Diazoanthranilsäure in Gestalt von anfangs etwas bräunlichen, durch nochmaliges Ausfällen aus Alkohol aber rein weissen, glänzenden Nadeln gefällt. Auch diese Diazoniumcarbonsäure zeigt wie die Diazoniumsulfonsäure völlig betaänähnliche Eigenschaften, ist in Wasser sehr leicht, in Aether gar nicht löslich und reagirt neutral. Sie ist jedoch viel zersetzungsfähiger. Schon beim Reiben explodirt sie in trocknem Zustande sehr heftig; in Lösung zerfällt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Salicylsäure; beim Erwärmen wird der Stickstoff leicht und völlig abgespalten.

Analyse: Ber. Procente: N 18.92.

Gef. » » 19.47.

278. C. Paal: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. Mai.)

In einer im Heft No. 7 (diese Berichte 29, 1084) erschienenen Mittheilung »über die Desamidirung der Glutinpeptone« habe ich infolge eines Versehens auf Seite 1090 angegeben, dass das Desamidonitrosopepton leicht in Methylalkohol und Wasser, aber »nur wenig in heissem, absolutem Methylalkohol löslich« sei. Letztere Angabe trifft für die Desamidonitrosopropeptone zu, welche sich so gut wie garnicht in Methylalkohol und nur wenig in heissem Methylalkohol lösen, während dagegen die Desamidonitrosopeptone von Methylalkohol mit grösster Leichtigkeit aufgenommen werden.

Berichtigungen.

- Jahrg. 29, Heft 3, S. 389, Z. 10 v. o. lies: »Aufspaltung« statt »Ab-spaltung«.
 Jahrg. 29, Heft 3, S. 403, Z. 4 v. u. lies: »Tropylen« statt »Propylen«.
 Jahrg. 29, Heft 3, S. 940, Z. 18 v. u. lies: »Oscin« statt »Orcin«.
 Jahrg. 29, Heft 3, Ref. S. 338, Z. 16 v. o. lies: »Trey« statt »Frey«.