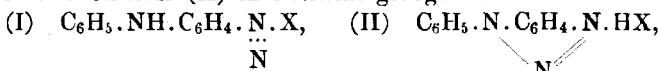


von vermeintlicher oder wirklicher Isomerie sich schliesslich auf normale Verhältnisse haben zurückführen lassen, ohne dass ein neues Princip von weittragenden Consequenzen zu ihrer Erklärung eingeführt werden musste.

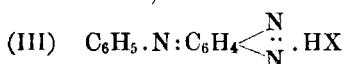
134. A. Hantzsch: Ueber chinoïde Diazokörper  
und die sogenannten Triazolene.

(Eingeg. am 12. Februar 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Die Diazosalze aus *p*-Amidodiphenylamin, die zuerst von Ikuta<sup>1)</sup>, sodann von P. Jacobson<sup>2)</sup> untersucht worden sind, unterscheiden sich durch ihre relativ grosse Stabilität und intensiv gelbe Farbe von den gewöhnlichen Diazobenzolsalzen, sodass für sie bereits von Jacobson eine von der gewöhnlichen (jetzigen Diazonium-) Formel (I) abweichende Structur (II) in Betracht gezogen wurde:



wobei allerdings noch eine dritte, und zwar chinoïde Formel



berücksichtigt werden müsste.

Von einer ähnlichen Ansicht ausgehend, habe ich, im Einverständniss mit Hrn. Jacobson, zusammen mit Hrn. Rud. Witz diese Salze und ihre Umsetzungen nochmals eingehender studirt, bin aber dabei zu dem Resultate gekommen, dass diese Salze doch gemäss der Formel (I) echte Diazoniumverbindungen, also »Anilidodiazoniumsalze« sind, während allerdings ein merkwürdiges Reactionsproduct, das bei gewöhnlichen Diazoniumsalzen nicht auftritt und nicht auftreten kann, einem der beiden anderen Typen, und zwar jedenfalls dem [chinoïden Typus (III) entspricht.

Zunächst ist betreffs der Constitution der Salze hervorzuheben, dass deren gelbe Farbe im festen Zustande und auch in Lösung, sowie ihre relative Beständigkeit nicht mehr gegen die Diazoniumformel angeführt werden kann, seitdem man weiss, dass auch andere Diazoniumsalze, so z. B. die des Dijobenzols<sup>3)</sup>, des Diazofluorens<sup>4)</sup> und des Diazophenanthrens<sup>5)</sup> gelb sind und gelbe Lö-

<sup>1)</sup> Ikuta, Ann. d. Chem. 272, 282.

<sup>2)</sup> P. Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 131.

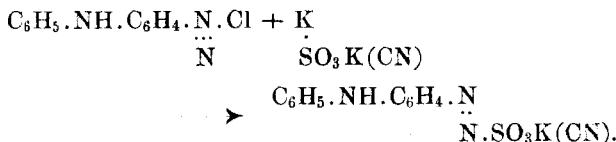
<sup>3)</sup> Hantzsch, diese Berichte 33, 2180 [1900].

<sup>4)</sup> Diels, diese Berichte 34, 1758 [1901].

<sup>5)</sup> J. Schmidt, diese Berichte 34, 3535 [1901].

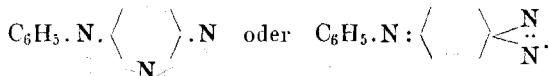
sungen bezw. gelbe Ionen bilden, und dass verschiedene, namentlich hoch molekulare, Diazoniumsalze auch relativ stabil sind, ja sogar bisweilen ziemlich beständige Jodide bilden.

Für die Beibehaltung der üblichen Diazoniumformel der Diazosalze aus *p*-Amidodiphenylamin spricht vor Allem ihr Verhalten als neutral reagirende, also nicht hydrolytisch gespaltene Salze, worin sie also den quaternären Ammonium- und den gewöhnlichen Diazonium-Salzen gleichen. Salze der Formel (II) und (III) sollten, gleichviel an welches Stickstoffatom man die additionell geschriebene Salzsäure angelagert denkt, aller Analogie nach ähnlich den Anilinsalzen erheblich hydrolysirt sein, also sauer reagiren. Auch die meisten Reactionen sind die der Diazoniumsalze. Durch Kaliumsulfit und Cyanalkali gehen die Anilidodiazoniumsalze, wie die gewöhnlichen Diazoniumsalze, in echte Diazoverbindungen, nämlich in diazosulfensaure Salze und in Diazocyanide, über, die der stabilen Antireihe angehören:



Die primär anzunehmenden Synkörper sind hier wie bei den sogenannten Diazophenolen nicht existenzfähig, sondern isomeriren sich spontan zu den Antikörpern.

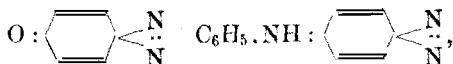
Abweichend verhalten die Anilidodiazoniumsalze sich aber gegen Kali: es entsteht weder ein Syn- noch ein Anti-Diazotat, sondern eine in Wasser unlösliche, explosive Verbindung von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ , die also ein Anhydrid des Diazohydrats  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$  ist — und die danach nur einem der obigen Typen (II) oder (III) entsprechen kann.



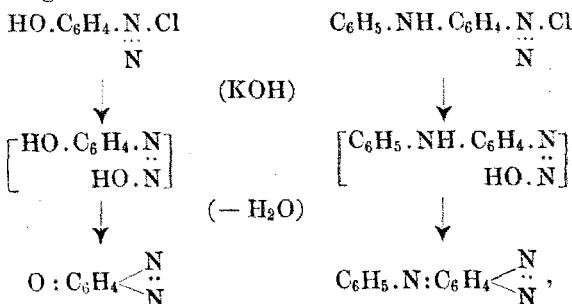
Diese Formeln verhalten sich zu einander ähnlich wie die tautomeren Chinonformeln vom Superoxydtypus und vom Diketontypus; und mit demselben Rechte, mit dem man die Diketonformeln vorzieht, ist auch für das Diazoanhydrid die zweite Formel vorzuziehen, obgleich zwingende Beweise in beiden Fällen fehlen. Die Substanz ist danach entsprechend der von Wolff<sup>1)</sup> vorgeschlagenen und gut begründeten Formel der sogenannten Diazophenole,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ , ein so-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 312, 126.

genanntes *p*-Diazophenol, in welchem der Sauerstoff durch Phenylimid, :N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ersetzt ist,

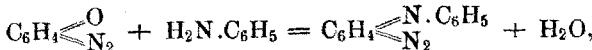


und würde danach Phenylimidodiazophenol zu nennen sein. Da jedoch der Name Diazophenol die Constitution dieser Körperklasse jetzt nicht mehr richtig wiedergibt, so werde vorgeschlagen, die sogenannten Diazophenole — in Anlehnung an die Namen der ihnen verwandten Chinonoxime und Chinonimide — als Chinondiazide zu bezeichnen<sup>1)</sup>. Die hier dargestellte neue Verbindung ist danach Phenylimidochinondiazid. Dieselbe entsteht also ganz ähnlich wie die Chinondiazide (Diazophenole) aus dem Diazoniumsalz durch spontane Anhydrisierung eines zuerst anzunehmenden Syndiazobenzolhydrats,



wobei also der Benzolring gleichzeitig in den Chinonring übergeht, ähnlich wie bei der Anhydrisierung der Triphenylcarbinolsalze zu den chinoïden Farbstoffsalzen.

Versuche, das Phenylimidochinondiazid aus Chinondiazid (Diazophenol) und Anilin darzustellen,

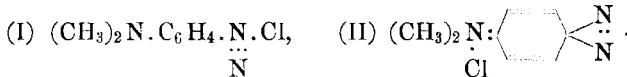


waren ebenso erfolglos als die bekannten Bemühungen, aus Chinon und Anilin Phenylimidochinon zu erhalten; das Anilin wird zu wenig definirten Producten oxydiert und nicht condensirt. Auch analoge Condensationen zwischen Dibromchinondiazid und halogenisierten Anilinen waren nicht auszuführen.

Dass substituirte Amidodiphenylamine in analoge substituirte Phenylimidochinondiazide übergehen werden, ist wohl sicher anzunehmen. Deshalb wurde statt dessen versucht, andere Derivate dieses

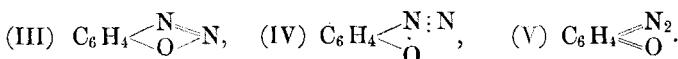
<sup>1)</sup> Da sie sich von dem »Pseudophenol«,  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} : \text{CH} \end{array} \text{CO}$ , in derselben Weise ableiten, wie das Diazomethan vom Methan, wären sie am consequentesten »Pseudodiazophenole« zu nennen, was aber andere Unzuträglichkeiten nach sich ziehen würde.

Typus darzustellen und zwar zuerst durch Diazotirung des Dimethyl-*p*-phenylenamins, wobei sich ein Diazochlorid bilden könnte, das nicht der gewöhnlichen Formel (I), sondern der chinoïden Formel (II) entspräche:



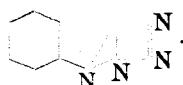
Jedoch ergab die Untersuchung des gebildeten Salzes keine sicheren Anhaltspunkte für die Entscheidung dieser Frage. Methyl-paraphenylenamin,  $\text{CH}_3\text{.NH.C}_6\text{H}_4\text{.NH}_2$ , konnte überhaupt nicht diazotirt, also auch nicht in das zu erwartende Methylimidochinondiazid,  $\text{CH}_3\text{.N:C}_6\text{H}_4\text{:N}_2$ , übergeführt werden.

Dagegen führt die Bildung von Phenylimidochinondiazid zugleich mit den oben bereits angeführten Arbeiten L. Wolff's über Diazo-anhydride zu einer anderen Auffassung der von Bamberger<sup>1)</sup> durch Diazotirung aus Amidoindazen erhaltenen sogen. Triazolene. L. Wolff's Arbeiten haben überzeugend dargethan, wie übrigens mir gegenüber schon vorher von A. Werner vermutungsweise geäussert wurde, dass die sogen. Diazophenole weder Diazoanhydride (III), noch Diazonium-anhydride (IV), sondern chinoïde Diazokörper, also Chinondiazide (V) sind und die nächsten Verwandten des hier beschriebenen Phenylimidochinondiazids darstellen:



Zur Stütze dieser Ansicht füge ich hinzu, dass in der That das einfachste, von Davidson und mir<sup>2)</sup> entdeckte »*p*-Diazophenol« durch seine Eigenschaften — gelbe Farbe, Wasserlöslichkeit, Bildung eines Hydrats — weit mehr an gewisse Chinone, bzw. Chinonoxime, als an ringförmige Verbindungen erinnert.

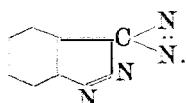
Meines Erachtens sind nun auch die sogenannten Triazolene echte Diazokörper mit der Gruppe  $:\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$ , also Repräsentanten von einem längst bekannten Diazotypus, während sie nach Ansicht ihres Entdeckers »eine neue Klasse von Diazoverbindungen« sein sollen, in denen angeblich »jenes Formelbild tatsächlich verwirklicht ist, welches Peter Griess als Symbol des freien Diazobenzols vorgeschwobt hat«:

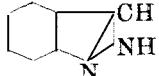


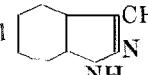
Dieses Symbol ergiebt sich jedoch keineswegs, wie Bamberger sagt, »aus der Entstehungsart und aus der Gesamtheit der chemi-

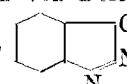
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1773 [1899]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1522 [1896].

schen und physikalischen Eigenschaften mit einem solchen Grade von Wahrscheinlichkeit, dass eine besondere Discussion der Formel unnötig ist.« Im Gegentheil spricht Verschiedenes gegen diese Formel und viel mehr zu Gunsten ihrer Auffassung als Indiazon-Diazide oder Diazo-Indiazene:



Die Triazolenformel ist abgeleitet von der von Bamberger angewandten Formel für Amidoindazol<sup>1)</sup> bzw. Indazol, 

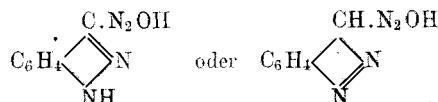
doch wird zugegeben werden, dass die Stelle des beweglichen Wasserstoffs auch für diese Körperklasse nicht bestimmt ist; wie denn auch meines Erachtens in all' diesen Fällen die tautomiere Formel 

deshalb sogar vorzuziehen ist, weil sie keine Meta-Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff enthält, deren Annahme doch ohne zwingende Gründe möglichst zu vermeiden ist<sup>2)</sup>. Und da das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom nachgewiesenermaassen beweglich ist, so können, wenigstens in Form von Derivaten, auch Typen einer dritten Nebenform, des Indiazens, 

(Amidoindazol) sehr wohl entstehen, um so mehr, als Bamberger<sup>3)</sup> selbst kürzlich das dieser Gruppe zugehörige Indiazon-Oxim entdeckt hat. Und gleiebgültig welche Indazolformel man acceptirt, so ist doch ein Uebergang von Diazo-Indazolkörpern in Indiazenkörper um so mehr möglich, als analoge Atomverschiebungen bei den oben besprochenen Diazokörpern aus Amidophenolen und Amidodiphenylamin nachgewiesenermaassen stattfinden. Mindestens wird aber die obige

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 305, 289 [1896].

<sup>2)</sup> Dies gilt natürlich auch für die sogen. Indazoldiazohydrate, für die demnach eine der beiden Formeln ohne Metabindung:



(wohl die erstere) vorzuziehen sein dürfte; desgleichen für die aus den sogen. Triazolenen entstehenden Azofarbstoffe u. s. w.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 1309 [1901].

Bamberger'sche Indazolformel nicht als genügend sichere Basis für die Bamberger'sche Constitutionsformel der sogen. Triazolene erachtet werden können.

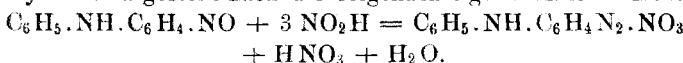
Ferner wäre nach der Triazolenformel nicht verständlich, warum sich gerade nur hier durch salpetrige Säure der eigenthümliche, sonst noch nirgends beobachtete Vierring  $\begin{array}{c} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \\ \cdot \text{C} \cdot \text{N} \end{array}$  bilden soll, warum also z. B. das Diazobenzol von Griess:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array}$  nicht existirt.

Mehr oder minder auffallend sind weiter gerade bei dieser Ringformel die physikalischen Eigenschaften: vor allem die relativ grosse Beständigkeit dieser sonst nirgends auftretenden Atomgruppe, die gelbe Farbe, die relative Leichtlöslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit mit Wasserdampf: also lauter Eigenschaften, die theils den Chinondiaziden, theils dem Diazoessigester und seinen Verwandten zukommen. Auch das chemische Verhalten (gegen Alkohol, Säuren) erinnert theils an das der Diazofettkörper, theils an das der Chinondiazide; so z. B. ist die vorherige Rückverwandlung des »Indazoltriazolens« durch Salzsäure in ein Salz (wohl vom Diazoniumtypus) der Rückbildung von Oxyphenyldiazoniumchlorid (salzaurem Diazophenol) aus Chinondiaziden (freiem Diazophenol) an die Seite zu stellen, wie auch die leichte Kuppelung von »Indazoltriazolen« an die leichte Farbstoffbildung der freien »Diazophenole« erinnert. Die sogen. Triazolen-Verbindungen verhalten sich also entsprechend der von mir vorgeschlagenen Formel als Zwischenglieder zwischen den fetten Diazokörpern und den Chinondiaziden und enthalten danach die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array}$  in Verbindung mit einem heterocyclischen Ring, der ja selber eine Brücke von den aliphatischen zu den aromatischen Körpern bildet.

Jedenfalls sind die Eigenschaften dieser Verbindungen mit meiner Auffassung als Indiazon-Diazide zum Theil ebenso gut, zum Theil besser zu erklären, als mit ihrer Auffassung als »Triazolene«; so lange also keine Beweise für die Vierringformel gebracht werden, ist kein Grund für die von Bamberger schon im Titel seiner Arbeit zum Ausdruck gebrachte Annahme vorhanden, dass diese Stoffe »eine neue Klasse von Diazoverbindungen« bilden sollen.

#### Experimentelles:

Die »Anilidodiazoniumsalze« werden zweckmässiger, als aus Amido-diphenylamin, nach O. Fischer und Hepp direct aus *p*-Nitroso-diphenylamin dargestellt nach der folgenden eigenthümlichen Reaction:



Diese Methode<sup>1)</sup> liess sich durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von salpetriger Säure noch etwas verbessern, wenn man folgendermaassen verfährt:

1 Theil Nitrosodiphenylamin wird in 100 Theilen Schwefelsäure (1:5) suspendirt und bei 0° mit concentrirter Natriumnitritlösung versetzt bis alles gelöst ist, wozu ca. 3 Mol.-Gew. Salz nöthig sind. Hierauf wird die überschüssige salpetrige Säure durch einen Luftstrom verdrängt, wobei sich das Diazosulfat in prächtigen goldgelben Nadeln abscheidet, die zwar luftbeständig sind, jedoch im unreinen Zustande am Licht ebenso wie beim Erwärmen leicht grün werden. Durch vorsichtiges Umkristallisiren aus Wasser bei etwa 80°, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, wird es vollkommen rein erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 90 pCt. der theoretischen. Von seinen Umsetzungen seien zunächst die normalen Diazoreactionen, also die Umwandlung des Diazoniumsalzes durch Kaliumbisulfit in eine Azosulfonsäure und durch Cyankalium in ein Azocyanid besprochen.

**Anilidobenzolazosulfonsaures Kalium,**  
 $C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3K$ ,

wird erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. Diazosulfat, mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, mit reichlich 2 Mol.-Gew. concentrirter Kaliumbisulfatlösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rothgelbe Farbe in eine hellgelbe übergegangen ist. Das beim Erkalten ausgeschiedene hellgelbe Product wird aus warmem Wasser bei 60—70° umkristallisiert. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

$C_{12}H_{10}N_3SO_3K$ . Ber. N 13.27, S 10.17.  
 Gef. » 13.85, » 10.16.

Das Silbersalz wird als dunkelrother Niederschlag gefällt, der sich am Licht und auch beim Erwärmen unter Wasser leicht bräunt.

$C_{12}H_{10}N_3SO_3Ag$ . Ber. Ag 28.1. Gef. Ag 28.7.

**Freie Anilidobenzolazosulfonsäure (Diphenylaminazosulfonsäure),  $C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3H$ ,**

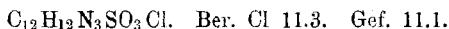
krystallisiert beim Versetzen der kalten, möglichst concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit etwas mehr als der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -normaler Salzsäure in glänzend rothen Prismen, die exsiccatortrocken analysirt wurden.

$C_{12}H_{11}N_3SO_3$ . Ber. C 51.9, H 4.0, S 11.6.  
 Gef. » 52.1, » 4.0, » 12.2.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der die Sulfonsäure ein Chlorhydrat bildet; man braucht das Kaliumsalz nur mit etwa 3 Mol.-Gew. mässig concentrirter Salzsäure zu übergießen, zu verrühren, dann

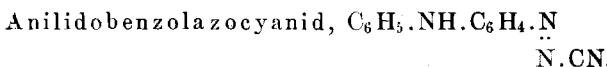
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 243, 282.

abzupressen und rasch über Chlorcalcium zu trocknen: das entstandene, blaugrüne, mikrokristallinische Pulver ist das salzaure Salz.

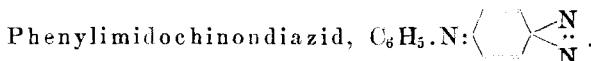
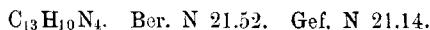


Das Salz verliert im Vacuum Salzsäure und wird durch kaltes Wasser wieder in die ursprüngliche rothe Sulfonsäure verwandelt; beim längeren Aufbewahren, besonders an feuchter Luft, und auch durch sehr concentrirte Salzsäure giebt es complicirte Zersetzungspoducte.

Durch benzolsulfinsaures Natrium wird Anilidodiazoniumsulfat in concentrirter wässriger Lösung in schön rothe Krystalle vom Schmp.  $82^\circ$  übergeführt, die sich nicht in Wasser, aber leicht in organischen Flüssigkeiten lösen und demnach wohl das Diazo- oder besser Azosulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , darstellen, dessen Bildung ebenfalls ein Zeichen dafür ist, dass die fraglichen Salze echte Diazoniumsalze sind.



wird beim Erwärmen des festen Diazoniumsulfats mit concentrirter wässriger Cyankaliumlösung als carminrothes Pulver erhalten, das sich nicht in Wasser, aber in organischen Flüssigkeiten löst und am besten aus Aether in Form rother Blättchen krystallisiert. Bei  $129^\circ$  schmilzt es, bei höherer Temperatur zersetzt es sich.



Schon Ikuta<sup>1)</sup> erhielt beim Uebergießen des gelben Diazosulfats mit Kalilauge eine braune Substanz, die er jedoch nicht weiter untersuchte. Dieselbe ist das Diazid, aber in unreinem Zustande. Da es von der noch anhaftenden Kalilauge schwer zu befreien ist und durch Ueberschuss derselben auch leicht zersetzt wird, erhält man es am besten und so gut wie rein durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak zur wässrigen Suspension des Diazoniumsulfats unter Eiskühlung. Der graubraune Niederschlag wird rasch abgesaugt, erst mit verdünntem Ammoniak und dann mit Aceton und Chloroform so lange ausgewaschen, bis die abfließenden Flüssigkeiten nur schwach gelb gefärbt sind. Die Verbindung wird im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali nach etwa  $1/2$  Stunde gewichtsconstant und ist alsdann sofort zu analysiren, da sie sich nach kurzer Zeit, auch im Exsiccator, weiter zersetzt, was man ausser an der Gewichtsabnahme noch daran erkennt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 243, 282.

dass wieder ein Theil in Chloroform und Aceton unter Braunfärbung löslich geworden ist.

Die Substanz ist im trocknen und ganz reinen Zustande ziemlich explosiv, sodass sie bisweilen schon beim Ueberfüllen in das Schiffchen bezw. in das Verbrennungsrohr und auch bei der Verbrennung meist explodirt. Deshalb wurde die trockne Substanz nach dem Abwägen mit Wasser angefeuchtet und erst dann unter Verzicht auf die Wasserstoffbestimmung analysirt (Analyse 1). In einem Falle gelang auch die Analyse (2) der trocknen Substanz, da sie einmal, aus nicht ermittelter Ursache, erheblich weniger explosibel war.

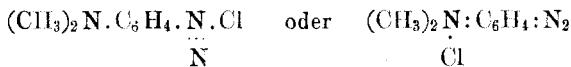
$C_{12}H_9N_3$ . Ber. C 73.84, H 4.61, N 21.53.

(1) Gef. » 73.99, » — » 21.14.

(2) » » 73.49, » 4.60, » — .

Durch Säuren wird das Diazid nicht glatt in die ursprünglichen Anilidodiazoniumsalze verwandelt, sondern liefert, auch bei  $0^\circ$ , eine dunkelgrüne harzige Masse, die jedoch dem Zersetzungspprodukte dieser Diazoniumsalze so gleicht, dass man annehmen kann, dieselben werden aus dem Diazid durch Säuren doch zuerst gebildet, aber sehr rasch weiter verändert.

#### Das Diazochlorid aus Dimethylparaphenyldiamin



entsteht aus dem Chlorhydrat und Natriumnitrit in üblicher Weise bei  $0^\circ$  und scheidet sich als gelbbraunes, in Wasser schwer lösliches Pulver ab, entwickelt mit warmem Wasser Stickstoff, kuppelt, verpufft beim Erhitzen und wird durch Ammoniak und Alkalien in nicht gut fassbare Produkte zersetzt.

$C_8H_{10}N_3Cl$ . Ber. N 22.9. Gef. N 22.5.

Monomethylparaphenyldiamin — aus Methylnitrosoanilin  $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO$  durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung, Zusatz von Natron, wiederholte Extraction mit Aether erhalten und aus dieser Lösung durch Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt — entwickelte bei allen Diazotirungsversuchen selbst weit unter  $0^\circ$  sofort stürmisch Stickstoff, verhielt sich also nicht analog dem Phenylparaphenyldiamin (*p*-Amidodiphenylamin).