

### 16. R. Schmitt: Ueber die Diazophenole.

Bei meiner Arbeit über die Amidosalicylsäure\*) beobachtete ich, daß diese Säure sich durch Erhitzen in Amidophenol — Oxyanilin damals von mir genannt — und in Kohlensäure spaltete. Es entstand nun die Frage, ob dieses Amidophenol mit dem von Hofmann\*\*) gefundenen, aus dem flüchtigen Nitrophenol dargestellten Amidophenol oder mit dem aus Isonitrophenol noch darzustellenden Amidophenol identisch sei. Eine vergleichende Untersuchung der Amidophenole aus den beiden isomeren Nitrophenolen unternahm ich mit E. A. Cook. Die damals erhaltenen Resultate sind bis jetzt noch nicht publicirt, aber in Kekulé's Lehrbuch aufgenommen und lassen sich mit Bezug auf obige Frage dahin resumiren, daß das aus dem Iso- (Ortho-) nitrophenol gewonnene Amidophenol identisch ist mit demjenigen, welches ich aus der Amidosalicylsäure erhielt, und daß es wesentlich verschieden ist von dem von Hofmann erhaltenen Producte. Beide Amidophenole versuchten wir damals schon, obwohl vergeblich, in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen. Bei dem hohen Interesse der Phenolverbindungen für wissenschaftliche und technische Chemie habe ich diese Versuche wieder aufgenommen, und es ist mir gelungen, die beiden Diazophenole darzustellen. Der Proceß ist bei beiden Amidophenolen der folgende. Uebergießt man die chlorwasserstoffsäuren Amidophenole mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so lösen sich dieselben mit anfangs indigoblauer Farbe, die später ins Braune übergeht, auf. Zur Vermeidung von zu starker Erwärmung kühlt man die Lösung mit Eiswasser ab. Setzt man hierauf zu den so behandelten Flüssigkeiten so viel Aether, bis eine milchige Trübung entsteht, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse durch die ausgeschiedenen chlorwasserstoffsäuren Diazophenole. Diese letzteren sind sowohl ihrer Krystallform wie ihrer Löslichkeit nach durchaus verschieden. Das chlorwasserstoffsäure Orthodiazophenol krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und ist in Alkohol schwer löslich. Die andere Diazoverbindung krystallisirt in wohlausgebildeten, farblosen Rhomboëdern, die in Alkohol viel leichter löslich sind; letztere enthalten Krystallwasser, welches sie indessen schon sehr bald an der Luft verlieren und dadurch milchig getrübt erscheinen. Die Ueberführung der Amido- in die Diazoverbindungen gelingt nur bei Anwendung von Salzen, und man erhält stets den Diazokörper in Verbindung mit der entsprechenden Säure; eine Abscheidung der freien Diazoverbindung ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. In ihren Reactionen aber zeigen sie die größte Aehnlichkeit mit der Diazosalicylsäure: schon beim Erwärmen im Wasserbade zerlegen sie sich

\*) Habilitations-Abhandlung. Marburg 1864.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CIII, S. 351.

unter schwacher Verpuffung, beim Behandeln mit Alkalien entweicht Stickstoff, und es treten secundäre Zersetzungsproducte auf; mit wässriger Jodwasserstoffsäure entstehen sofort unter Entbindung von Stickstoff die entsprechenden Jodphenole; ebenso entweicht zwar beim Kochen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure der Stickstoff, aber es bilden sich keine Chlorphenole, sondern nur harzige Körper. Die Darstellung der Chlorphenole gelingt aber in derselben Weise, wie bei der Diazosalicylsäure, nämlich wenn man die Platindoppelsalze, welche in beiden Fällen prachtvoll krystallisirt erhalten werden, der trocknen Destillation unterwirft. Das aus der Orthodiazoverbindung dargestellte Chlorphenol entspricht in seinen Eigenschaften dem von Dubois\*) beschriebenen Monochlorphenol, während das aus der andern Diazoverbindung gewonnene Chlorphenol durchaus verschiedene Eigenschaften zeigt und bislang noch nicht bekannt war; dasselbe hat einen eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch, siedet zwischen 175 und 180° C. und ist eine dicke, ölarartige Flüssigkeit, die in den geringen Mengen, die mir bis jetzt zur Verfügung standen, noch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Diese vorläufigen Mittheilungen stellen die Wichtigkeit dieser Diazoverbindungen vor Augen; denn durch dieselben gelingt es nicht nur, die Chlor-, Jod- und Bromsubstitutionsproducte, sondern auch die isomeren Hydroxylverbindungen des Phenols in größerem Maassstabe zu gewinnen und ihre Beziehungen zur Muttersubstanz auf directem Wege festzustellen. Mit der Untersuchung in dieser Richtung bin ich noch beschäftigt, und hoffe, die erhaltenen Resultate seiner Zeit mittheilen zu können.

Cassel, Laboratorium der höheren Gewerbeschule,  
im Februar 1868.

---

\*) Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 705.

---

Für die nächste Sitzung (23. März) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) C. Rammelsberg: Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze.
  - 2) H. Wichelhaus: Ueber Phosphorverbindungen.
  - 3) L. Hermann: Notiz über die Verbrennungswärme der Kohle.
-