

wegen der dabei auftretenden, überraschenden Farbenercheinungen bemerkenswerth ist. Schüttelt man nämlich Eosin mit Wasser und Natriumamalgam unter gelindem Erwärmen, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit, indem das Brom herausgenommen und farbloses Fluorescin, das Reductionsprodukt des Fluorescëins, gebildet wird. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt einen Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so wird die farblose Flüssigkeit im auffallenden Lichte undurchsichtig grün, weil das Fluorescin durch Oxydation sofort in Fluorescëin übergeht.

Strassburg, den 6. Februar 1875.

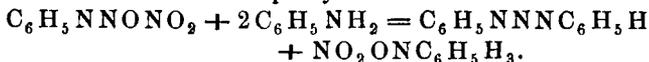
45. Adolf Baeyer u. C. Jaeger: Ueber die Amide des Diazobenzols.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

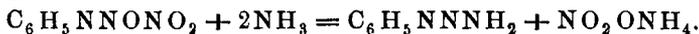
(Eingegangen am 10. Februar.)

Kekulé hat bekanntlich für das Griess'sche Diazoamidobenzol die Formel $C_6H_5N=NC_6H_5$ gegeben, wonach dieser Körper als das phenylirte Diazobenzolamid aufzufassen ist. In neuester Zeit ist nun Griess¹⁾ auf diese Substanz wieder zurückgekommen und hat auf einige neue Versuche gestützt die Richtigkeit dieser Formeln in Zweifel gezogen, indem er dafür die Formeln $C_6H_4=N=NH$ vorschlägt. Wir haben nun gelegentlich eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche diese Frage, wenigstens in Bezug auf die Rolle, die das Anilin bei der Bildung des Diazoamidobenzols spielt, endgültig entscheiden dürften, und zwar zu Gunsten der Kekulé'schen Theorie.

Bei der Einwirkung des Anilins auf ein Salz des Diazobenzols bildet sich nach Kekulé ein phenylirtes Amid:



Man sollte demnach erwarten, dass NH_3 nach folgender Gleichung das Amid selbst bilden würde:

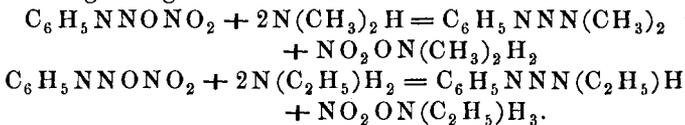


Nun weiss man aber nach Griess, dass diese letzte Reaction nicht in diesem einfachen Sinne verläuft, sondern Veranlassung zur Entstehung complicirter Produkte giebt. Es mag dieser Umstand dazu beigetragen haben, die Richtigkeit der Kekulé'schen Theorie in zweifelhaftem Lichte erscheinen zu lassen, indem man geneigt sein konnte, dem Phenyl des Anilins bei der Bildung des Diazoamidobenzols eine eigenthümliche Rolle zuzuschreiben. Dass dem nicht so ist, geht aus unseren Versuchen hervor, welche zeigen, dass man dem

¹⁾ Diese Ber. VII, 1618.

Phenyl Kohlenwasserstoffgruppen aus der Grubengasreihe substituiren kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen eine erhebliche Veränderung erleidet.

Dimethylamin und Aethylamin geben nämlich mit einem Salze des Diazobenzols Verbindungen, welche sich durchaus wie das Diazoamidobenzol verhalten, und bei den verschiedensten Zersetzungen immer wieder dieselben Basen liefern. Da nun beim Dimethylamin zwei Wasserstoffe des Ammoniaks durch Methyl festgelegt sind, so geht daraus herzor, dass man die entsprechenden Substanzen ebenfalls von der NH_2 Gruppe ableiten und wie das Diazoamidobenzol nach Kekulé als Amide des Diazobenzols auffassen muss. Die Gleichungen, nach denen sich diese Körper bilden, sind in Uebereinstimmung mit den obigen folgende:



Wir schlagen daher für dieselben die Namen Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzoläthylamid vor, und für das Diazoamidobenzol den Namen Diazobenzolphenylamid. Eine weitere Bestätigung findet diese Ansicht in dem Umstand, dass tertiäre Basen wie Trimethylamin nicht derartige Produkte liefern, sondern sich, wenigstens dem äussern Ansehen nach, ähnlich wie Ammoniak verhalten. Hervorzuheben ist ferner noch die grosse Aehnlichkeit zwischen dem Dimethyl- und Aethyl-diazobenzolamid und dem Diazobenzolimid von Griess. Diese Aehnlichkeit ist aber nur eine äusserliche; chemisch verhalten sie sich ganz verschieden, und es haben unsere Versuche kein weiteres Licht auf diesen räthselhaften Körper geworfen.

Diazobenzoldimethylamid.

Bringt man Dimethylamin mit salpetersaurem Diazobenzol in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich das Diazobenzoldimethylamid als gelbliches Oel ab. Zur Reinigung wird es mehrere Mal mit Wasserdämpfen überdestillirt und mit Chlorcalcium getrocknet. Es scheint indessen das darin enthaltene Wasser auf diese Weise nicht vollständig entfernt werden zu können, da die Analyse des Oels niemals übereinstimmende Zahlen gab. Das Diazobenzoldimethylamid ist ein schwach gelbliches, eigenthümlich aromatisch, dem Diazobenzolimid ähnlich riechendes Oel, welches sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lässt. In sehr kleinen Mengen erhitzt, destillirt es ohne Zersetzung über, bei grösseren Quantitäten tritt eine ziemlich lebhafte Explosion ein, wobei Dimethylamin gebildet wird.

Das Diazobenzoldimethylamid ist in Wasser und Alkalien so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich sehr leicht in Aether, Alkohol und

ähnlichen Lösungsmitteln, sowie in Säuren und besitzt überhaupt die Eigenschaften einer schwachen Basis. Die Salze der meisten Säuren sind aber sehr unbeständig, die wässrige Lösung zersetzt sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sofort, nach folgender Gleichung:

$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_5(OH) + N(CH_3)_2H + N_2$,
was dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids vollständig entspricht. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung des Oels in wasserfreiem Aether erhält man farblose Krystalle, die offenbar das Salzsäuresalz sind, sich aber nicht zur Untersuchung eignen, weil sie schon unter dem Aether durch Wasseranziehung zerfließen und sich in kurzer Zeit zersetzen. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein schön gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches aber auch keine stimmenden Zahlen lieferte.

Dagegen besitzt das Pikrinsäuresalz gute Eigenschaften und gestattet die Zusammensetzung der Base mit Genauigkeit festzustellen. In ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammengebracht giebt das Oel einen Niederschlag von gelben Nadeln, die in Aether schwer löslich sind, daraus aber ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können.

Die Formel

$C_6H_5NNN(CH_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$
verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	44.44	44.50
H	3.7	3.9.

Bei längerem Aufbewahren zersetzte sich die Substanz, besonders wenn sie nicht umkrystallisirt war. Von Alkalien wird die ursprüngliche Base anscheinend in ganz reinem Zustande daraus abgeschieden.

Diazobenzoläthylamid.

Dieser Körper bildet sich genau wie der eben beschriebene und hat ganz dieselben Eigenschaften. Das Pikrinsäuresalz, welches übrigens etwas leichter zersetzbar zu sein scheint, ist isomer mit dem vorigen, und gab folgende Zahlen:

Die Formel

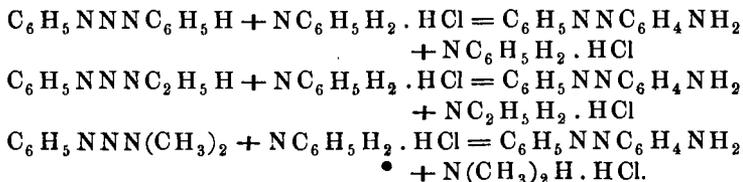
$C_6H_5NNN(C_2H_5)H + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_{14}H_{14}N_6O_7$
verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	44.44	44.8
H	3.7	3.5.

Das Diazobenzoläthylamid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Griess durch Einwirkung des Diazobenzolperbromids auf Aethylamin erhaltenen Aethyldiazobenzolimid, von dem er angiebt, dass es ein den Diazobenzolimid sehr ähnliches Oel sei.

Die Diazoverbindungen geben bekanntlich mit Amidem und Phenolen Azoverbindungen, z. B. das Amidoazobenzol und das Oxyazobenzol. Auch in dieser Hinsicht verhalten sich die beschriebenen Körper genau wie Amide des Diazobenzols.

Bringt man die beiden Oele in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so färbt sich die Lösung allmählig roth und Wasser scheidet nach einigen Tagen daraus Amidoazobenzol ab, während sich in der Flüssigkeit salzsaures Dimethylamin oder Aethylamin findet. Ein Vorgang, der vollständig dem Verhalten des Diazobenzolphenylamids entspricht:



Diazobenzolimid wird unter gleichen Umständen nicht verändert.

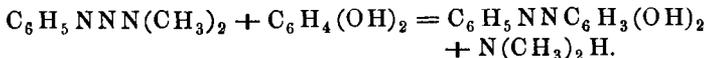
Um einen Diazokörper in ein Oxyazobenzol überzuführen eignet sich das Resorcin wegen der schönen Eigenschaften des entsprechenden Dioxyazobenzols am besten. Man kann diese Substanz nach der Methode, welche Kekulé und Hidegh¹⁾ beim Phenol angewendet haben, sehr leicht darstellen, wenn man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin versetzt und dann verdünnte Kalilauge zugiebt. Säuren fallen aus der dunkelrothen Lösung einen schön rothen Niederschlag, der aus Aether in dunkelrothen Nadeln krystallisirt.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.29	67.26
H	4.67	4.51
N	13.09	12.9.

Beim Erhitzen sublimirt die Verbindung, wobei ein Theil verkohlt. Das Sublimat schmilzt bei 166°.

Erhitzt man nun Diazobenzoldimethylamid mit Resorcin, so erhält man unter Dimethylaminentwicklung dasselbe Produkt:



¹⁾ Diese Ber. III, 233.