

98. Eug. Bamberger und K. Landsteiner: Das Verhalten des Diazobenzols gegen Kaliumpermanganat.

[Mittheilung aus dem Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

II. Mittheilung über Diazobenzol.

Lässt man zu einer unter den üblichen Cautelen in überschüssige Soda eingetragenen und sorgfältig gekühlten Diazobenzollösung verdünntes Kaliumpermanganat unter beständigem Rühren eintropfen, so wird dasselbe momentan entfärbt, es tritt intensiver Carbylamingeruch auf und die Bildung von Oxydationsproducten macht sich in unangenehmer Weise bemerkbar, indem beständig kleine Knatter- und Dampfexplosionen in der sowohl innen als aussen reichlich mit Eis versehenen Flüssigkeit auftreten. Wendet man nicht grosse Vorsicht an, so wird die letztere gewaltsam herausgespritzt oder gar das Gefäss zertrümmert. Sorgfältigste Vertheilung der Bestandtheile, starke Verdünnung und intensive Kühlung vermochten an diesem Resultat nicht viel zu ändern. Aehnliche — und fast noch heftigere — Erscheinungen begleiten die in schwefelsaurer Lösung erfolgende Oxydation. Wir führen diese Versuche, deren Verlauf¹⁾ bei der nöthigen Vorsicht näher verfolgt werden könnte, nur an, um künftige Experimentatoren zu warnen.

Arbeitet man aber bei Gegenwart überschüssigen, freien Alkalis, so vollzieht sich die Einwirkung ruhig, langsam und ohne Gefahr. Als Endproducte wurden erhalten: Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl, Azobenzol, Phenylisonitril und Diazobenzolsäure. Während die fünf ersten in nur untergeordneter Menge entstehen, ist Diazobenzolsäure das Hauptproduct der Reaction.

Nitrosobenzol, C₆H₅.NO.

30 g Anilin werden diazotirt und unter Kühlung und fleissigem Umrühren in eine 20procentige Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd eingetragen. Die Mischung wird alsdann mit 34 g Kaliumpermanganat und 850 g Wasser versetzt. Nach etwa zweitägigem Verweilen an einem kühlen Ort (Eiskeller) pflegt weder Chamäleon noch Diazobenzol mehr nachweisbar zu sein. Die intensiv nach Isonitril riechende Flüssigkeit wird nun, ohne dass der Braunstein zuvor abfiltrirt wird, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und auf diese Weise von sämtlichen Oxydationsproducten ausser der Diazobenzolsäure befreit. Nach

¹⁾ Wir haben nur constatirt, dass reichliche Mengen (F. P. 70%), indess kein oder doch fast kein Nitrosobenzol entsteht. Die Mengenverhältnisse waren: 1) 3 g Anilin (mit 7.5 HCl + 35 H₂O + 2.3 NaNO₂ diazotirt) 15 g Soda in 80 g H₂O in 3.45 g KMnO₄ und 2proc. Lösung. 2) 5 g Anilin (mit 3.8 NaNO₂ + 5.25 H₂SO₄ + aq. diazotirt), 7.2 H₂SO₄ + 10 H₂O und sehr vorsichtig dazu 6.8 KMnO₄ in 200 H₂O.

dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Aether unter Benutzung einer Hempel'schen Glasperlencolonne abdestillirt. Wenn sich die Destillation ihrem Ende nähert, so beobachtet man, dass die im Kolbenhals condensirten Aethertröpfchen grün gefärbt sind. In diesem Augenblick unterbricht man die Operation durch schnelles Abkühlen. Scharfes Aufpassen ist nöthig, denn die grüne Farbe geht ziemlich rasch (in Folge alsbald reichlicher mitdestillirenden Azobenzols) in Rothgelb über. Man setzt nun Wasser zu dem noch ätherhaltigen Rückstand und erhitzt langsam weiter. Noch bevor der Siedepunkt des Wassers erreicht ist, destillirt das Nitrosobenzol mit den Aether- und Wassertropfen ab, denselben einen äusserst stechenden Geruch und eine anfangs smaragdgrüne Farbe ertheilend, welche indess aus dem schon angegebenen Grund sehr bald in Gelbgrün und schliesslich in Rothgelb übergeht. Sobald das abtropfende Destillat nicht mehr grün erscheint, wechselt man die Vorlage und setzt die Destillation nun mit Hilfe eines Dampfstroms fort, welcher neben geringen Mengen Nitrosobenzol, Diphenyl, Phenylcarbylamin, Azobenzol und Nitrobenzol mit sich nimmt (s. unten).

Das nitrosobenzolhaltige Destillat wird ein zweites Mal in gleicher Weise erhitzt — man sammelt auch jetzt wieder nur die ersten Fractionen — und diese Methode der abgestuften Dampfdestillation so oft wiederholt, bis die grünen Oeltropfen im Kühlrohr und in der Vorlage oder aber beim Verdunsten der geringen Aethermengen, die jedesmal im Anfang mit übergehen, freiwillig und völlig farblos erstarren. Die so erhaltenen Krystalle, welche allenfalls zur Entfernung anhaftenden Carbylamingeruchs mit wenig Aether gewaschen werden, sind chemisch reines Nitrosobenzol. Umkrystallisation aus Aether oder Ligroin ändert seine Eigenschaften ebensowenig, wie Ausspritzen der eisessigsauen Lösung mit wenig Wasser¹⁾.

Die kurze Zeit im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Proc.: N 1345; Ber. für $C_6H_5(NO)$ Proc.: N 13.09.

Seine Reactionsfähigkeit verschiedenen Agentien gegenüber scheint ungewöhnlich gross zu sein; leider haben wir dem Reiz, dieselbe im Einzelnen näher kennen zu lernen, bisher aus Mangel an Material widerstehen müssen, denn — um eine nur einigermaassen erhebliche Quantität Nitrosobenzol zu gewinnen — müsste Anilin pfundweis verarbeitet werden. Zunächst haben wir uns nur davon überzeugt, dass es bei der Reduction Anilin, dass es mit Anilin (in warmer Eisessiglösung) Azobenzol und dass es mit Phenylhydrazin (nicht etwa Di-

¹⁾ Die Isolirung des Nitrosobenzols ist in diesem Fall (wegen der grösseren Azobenzolmenge) schwieriger, als wenn man mit Ferridcyankalium oxydirt, vergl. die vorangehende Mittheilung.

azoamidobenzol, sondern) eine in haarfeinen, verfilzten, seidglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung liefert, welche bei etwa 119° schmilzt.

Unsere zahlreichen Bemühungen, eine ergiebigerere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Wir haben Diazobenzol mit alkalischen, weinsäurehaltigen Lösungen von Kupfervitriol und von Eisenchlorid und später auch mit alkalischem Quecksilbercyanid in der Kälte oxydirt, ohne — bei Anwendung von je 5 g Anilin — auch nur Spuren von Nitrosobenzol entdecken zu können. In der Voraussetzung, dass letzteres in reichlicherer Menge isolirbar sei, wenn es in dem Maasse, in dem es entsteht, der Reactionsmasse sofort entzogen wird, haben wir auch folgenden Versuch angestellt: 3 g Anilin wurden diazotirt, in eine Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in 90 g Wasser eingetragen und mit einer 4 procentigen Lösung von 6 g Permanganat versetzt. Dieses sorgfältig kalt gehaltene Gemisch liess man langsam zu lebhaft kochendem Wasser fließen, welches sich in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kolben befand; ein kräftiger Dampfstrom sorgte dafür, dass die flüchtigen Producte der Reaction sofort weitererer Einwirkung entzogen wurden.

Das stark nach Isonitril riechende Destillat wurde in oben geschildeter Weise auf Nitrosobenzol verarbeitet, welches auch ohne Schwierigkeit isolirt werden konnte; die Ausbeute schien aber fast noch hinter der früher erhaltenen zurückzubleiben.

Auch an Versuchen, Anilin direct¹⁾ in Nitrosobenzol überzuführen, hat es nicht gefehlt; dieselben waren sämmtlich erfolglos.

Nitrobenzol, Azobenzol, Diphenyl.

Nachdem das Nitrosobenzol zum grössten Theil in angegebener Weise entfernt ist, werden die übrigen Bestandtheile des Aetherextracts — vereinigt mit den schwerstflüchtigen Partien, welche bei der fractionirten Dampfdestillation des Nitrosobenzols hinterblieben waren — durch einen Dampfstrom übergetrieben. Durch zeitgemässes Wechseln der Vorlage erreicht man schon jetzt eine annähernde Trennung von Nitrobenzol und Diphenyl; letzteres geht zuletzt in fast reinem Zustand über, erstarrt im Kühlrohr und Destillat und ist nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol chemisch rein (silberweisse, glänzende Blättchen vom constanten Schmp. 70.5°). Die mittleren Fractionen werden zur Zerstörung des Phenylcarbylamins mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen; zuerst geht noch etwas Nitrosobenzol über, dann folgt Nitrobenzol (bei 202°) und im Kölbchen hinterbleibt Diphenyl und Azobenzol. Durch wieder-

¹⁾ Diese Oxydationen werden übrigens fortgesetzt.

holtes Fractioniren gelingt es, das Nitrobenzol in reinem Zustande abzuschneiden; es zeigte im Pawlewski'schen Apparat den Siedepunkt 202.5° (715 mm).

Die Isolirung des Azobenzols in reinem Zustand bietet unter den Bedingungen des hier beschriebenen Versuchs einige Schwierigkeiten, da es in nur sehr geringer Menge auftritt; man kann aber seine Entstehung sehr begünstigen, wenn man statt 60 g Kali (s. oben) die doppelte Menge anwendet. Alsdann geht es gegen Ende der Dampfdestillation (nachdem zuvor Nitrobenzol und Diphenyl abgetrieben sind) in reinem Zustand über. Es wurde durch Schmelzpunkt, Farbe etc. und durch Ueberführung in Benzidin (Schmelzpunkt 122°) identificirt.

Diazobenzolsäure $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$.

Die ursprüngliche, mit Aether erschöpfend ausgeschüttelte Reactionsflüssigkeit wird vom Braunstein abfiltrirt und unter Kühlung und fleissigen Rühren mit stark verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis eben Tropäolinpapier violett gefärbt wird. Darauf wird sofort ausgeäthert und zwar so oft, bis eine Probe der Aetherschicht beim Verdunsten auf dem Uhrglas keinen Rückstand hinterlässt. Der Aetherlösung wird die Säure durch Extraction mit Ammoniak entzogen. Auf Zusatz von Barytwasser scheidet sich alsdann diazobenzolsaures Baryum in voluminösen, gelblich-weissen Flocken aus, welche durch einmalige Krystallisation aus kochendem Wasser (unter Benutzung von Thierkohle) die Form blendend weisser, fettglänzender Blättchen annehmen. Da das Baryumsalz auch in kaltem Wasser erheblich löslich ist, so muss man die Mutterlaugen mit der oben empfohlenen Vorsicht ansäuern und ausäthern. Nachdem der grösste Theil des Aethers entfernt ist, lässt man den Rest freiwillig verdunsten, um die Säure auf diese Weise als braun gefärbten Krystallbrei zur Abscheidung zu bringen. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroïn ist sie farblos und zeigt alle Eigenschaften der Diazobenzolsäure.¹⁾

Man kann übrigens die Reinigung mit Hülfe des Baryumsalzes auch unterlassen und die mit Thierkohle entfärbte Ammoniaklösung²⁾

¹⁾ s. d. vorige Mitth.

²⁾ Bei einer Operation war die ammoniakalische Lösung, wie sie durch Extraction der Aetherschicht erhalten worden war, einige Zeit mit Thierkohle erhitzt worden und dann zwei Tage stehen geblieben. Nach dieser Zeit hatten sich kleine, zu Büscheln angeordnete Blättchen abgeschieden, welche sich in heissem Wasser leicht lösten und beim Erkalten in prächtig flimmernenden, weissen Schüppchen auskrystallisirten. Die wässrige Lösung gab mit Schwefelsäure einen weissen, flockigen Niederschlag. Wurde die angesäuerte Lösung gekocht, so färbte sie sich gelb und beim Erkalten schieden sich

direct ansäuern; bei nicht zu grosser Verdünnung scheidet sich die Diazobenzolsäure in blättrigen Krystallen ab; der beträchtliche, in der Lösung verbleibende Antheil ist durch Aether zu sammeln. Der Vortheil der Salzreinigung geht nämlich theilweise wieder verloren, weil die Substanz wegen ihrer Säureempfindlichkeit auch aus ganz weissem Baryumsalz etwas gefärbt erhalten wird. Die Zerlegung des Salzes muss auf alle Fälle mit eiskalter Salzsäure und unter gleichzeitigem Durchschütteln mit Aether vorgenommen werden.

Die Analyse erheischt besondere Vorsichtsmaassregeln — nicht nur, weil die Verbrennung leicht zu stürmisch verläuft, sondern vor allem, weil wir es nur durch Anwendung einer (etwa 20 cm langen) Kupferspirale verhindern konnten, dass Stickoxyde in die Vorlagen übergangen¹⁾. Auf alle Fälle muss man im Mörser mit viel gepulvertem Kupferoxyd innig vermischen. Daher wird der Wasserstoffgehalt leicht zu hoch gefunden. Die bis zur Constanz im Vacuum getrocknete Säure ergab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Proc.: C 51.92, 52.41, 52.61, H 4.87, 5.06, 5.18, N 20.88
ber. für $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$ Proc.: C 52.18, H 4.35, N 20.29.

Wie die Säure, sind auch ihre Salze durch beträchtliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Für die Analyse ist zu beachten, dass sie beim Erhitzen verpuffen.

Das Silbersalz, $C_6H_5N_2O_2Ag$, fällt als glänzend krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag aus, welcher sich in viel kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in feinen, mehrere Centimeter langen, seidenglänzenden Nadeln anschießt. Die Analyse des exsiccatorgetrockneten Präparats wurde seiner Explosivität wegen unter den von Volhard²⁾ empfohlenen Cautelen ausgeführt und ergab:

Analyse: Gef. Proc.: Ag 43.05, 43.35, 43.55; ber. für $C_6H_5AgN_2O_2$ Proc.: Ag 44.08.

Das Bleisalz, $(C_6H_5N_2O_2)_2Pb$, ein Niederschlag von ähnlichem Aussehen wie das Silbersalz, ist in kaltem Wasser äusserst schwer und selbst in kochendem durchaus nicht leicht löslich. Beim Erkalten krystallisiert es in prächtig glasglänzenden, feinen Nadelbüscheln. Zur Metallbestimmung empfiehlt es sich, die Substanz (nach Carius)

feine, rothe Nadelchen aus. Letztere gingen mit Wasserdampf über und schieden sich in gleicher Form im Destillat wieder ab.

Diese Substanz, die wir nur einmal in geringer Menge erhalten haben, konnte bisher durch Behandlung der Diazobenzolsäure mit Ammoniak nicht gewonnen werden. Sie scheint also unabhängig von letzterer entstanden zu sein.

¹⁾ Man muss sich jedenfalls mittels Jodkaliumstärke von der Wirksamkeit der Spirale überzeugen.

²⁾ Thiele, Ann. de Chem. 270, 19.

mit Salpetersäure zu zerstören und dann das Blei als Sulfat zu wägen.

Analyse: Gef. Proc.: 43.41; ber. für $(C_6H_5N_2O_2)Pb$ Proc.: 43.04.

Das Baryumsalz, $(C_6H_5N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ scheidet sich aus concentrirteren Lösungen sofort als glänzender Krystallbrei, aus verdünnteren erst nach einiger Zeit in dicken glänzenden Täfelchen aus. Es löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, in heissem sehr leicht auf und krystallisirt in silberweissen, zarten, fettglänzenden Blättchen oder flachen, dendritisch angeordneten Nadeln. Das aus kochender, angesäuerter Lösung mit Schwefelsäure gefällte Baryumsulfat wurde successive mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Analyse: Gef. Proc.: H_2O 7.56, Ba 30.64; ber. für $(C_6H_5N_2O_2)Ba + H_2O$ Proc.: H_2O 8.05, Ba 30.73.

Eine stark verdünnte Lösung des Ammonsalzes scheidet auf Zusatz von Cadmiumsulfat erst nach einigem Stehen glänzende, salmiakartig gefederte Nadeln, auf Zusatz von Quecksilberchlorid — auch hier nicht sogleich — feine atlasglänzende, flache Nadelbüschel aus. Zinksulfat, Calciumacetat und Kupfervitriol erzeugten in derselben Lösung keine Fällungen.

Löst man Diazobenzolsäure in warmer, nicht zu verdünnter Kalilauge, so krystallisirt beim Erkalten das Kaliumsalz in prachtvoll seidenglänzenden, radial gruppirten, langen Nadeln aus.

Versetzt man eine schwach essigsäure Lösung der Säure mit Phenylhydrazin, so erwärmt sie sich und scheidet alsbald glänzende, weisse Blättchen ab, welche den Gefässinhalt nach kurzer Zeit in einen steifen Brei verwandeln. Sie wurden abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, welches sie beim Erkalten in prächtig atlasglänzenden gezackten Tafeln vom constanten Schmelzpunkt $94.5-95^\circ$ absetzte. Die Eigenschaften erwiesen dieselben als diabenzolsaures Phenylhydrazin; mit Mineralsäuren liefern sie Diazobenzolsäure, mit Alkalien Phenylhydrazin.

In Alkohol und heissem Wasser sind sie leicht, in kaltem recht schwer löslich.

Chlorkalk erzeugt in der essigsäuren Lösung der Diazobenzolsäure eine gelbe ölige Ausscheidung, welche bisher noch nicht untersucht werden konnte (ein Chlorimid?).

Charakteristisch für die Diazobenzolsäure ist vor Allem die Neigung ihrer offenbar in gezwungener Weise gruppirten Atome, eine natürlichere Anordnung anzunehmen. Daher die Leichtigkeit der Umlagerung, von welcher sogleich die Rede sein wird.

¹⁾ Von den 7.56 pCt. Krystallwasser waren 6.5 schon nach zweistündigem Erhitzen bei 105° entwichen, während der Rest erst nach weiteren 13 Stunden bei $105-115^\circ$ wegging.

Verhalten der Diazobenzolsäure beim Erhitzen.

1 g Säure wurde (in Portionen von je 0.15 g)¹⁾ durch kurze Berührung mit einer kleinen Leuchtflamme zum Verpuffen gebracht; durch geeignete Vorrichtung war Sorge getragen, dass die reichlich entweichenden Gase und Dämpfe nicht verloren gingen. Der gesammte Gefässinhalt, welcher eine theerige, schwarze, zum Theil verkohlte Masse darstellte, wurde zusammen mit den condensirten Dämpfen der fractionirten Dampfdestillation unterworfen; es gelang ohne Schwierigkeit durch Anwendung der oben beschriebenen Methode, Nitrosobenzol in reinem Zustand zu isoliren. Es wurde durch seinen Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Geruch und durch die grüne Schmelz- und Lösungsfarbe identificirt. Die Ausbeute ist sehr gering.

Diese etwas gewaltsame Operation ist bisher die einzige, mit Hülfe deren wir Diazobenzolsäure in Nitrosobenzol überführen konnten. Unsere Hoffnung, diese Umwandlung durch eine alkalische Ferridcyankaliumlösung bewirken zu können hat sich nicht erfüllt; Diazobenzolsäure blieb nach mehrtägiger Behandlung (in der Kälte) unverändert. (aus 0.3 g Säure 0.28 g zurückgewonnen)

Zur Untersuchung der übrigen Erhitzungsproducte haben wir die Energie der Zersetzung dadurch abgeschwächt, dass wir die fein gepulverte Säure mit ihrem zehnfachen Gewicht Thonkaspulver innig mischten. Unter diesen Umständen entsteht zwar erheblich weniger Nitrosobenzol, aber der Zersetzungsprocess verläuft verhältnissmässig ruhig und kann bequem verfolgt werden:

6 g Säure wurden (in Portionen von je 1 g) im Oelbad erhitzt; sobald das Thermometer auf 97—98° gestiegen ist, findet plötzliche Zersetzung statt, welche sich durch reichliche und lebhaft Gasentwicklung und durch das Auftreten gelbrother Dämpfe ankündigt.

Die Gase wurden in einem Eudiometer gesammelt und als Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure erkannt. Ob denselben geringe Mengen von Stickoxydul beigemischt waren, vermochten wir nicht zu entscheiden. Stickoxyd war jedenfalls nicht gegenwärtig, wie wir auf Grund eines besonderen, unter Luftausschluss und Anwendung von Eisenvitriol angestellten Versuches behaupten dürfen.

Dagegen war salpetrige Säure (resp. Untersalpetersäure) in dem in einer zwischengeschalteten Flasche befindlichen Wasser leicht nachweisbar.

Der schwarze, theerige, zum Theil verkohlte Gefässinhalt wurde sammt den in die Vorlage übergegangenen Oelen der Dampfdestillation unterworfen, und zwar so lange, als die condensirten Tropfen noch

¹⁾ Erhitzt man mehr als 0.5 g auf einmal, so findet heftige Explosion statt.

stark gelb gefärbt waren¹⁾. Das gesammte Destillat wurde mit Natronlauge übersättigt (es färbt sich dabei roth), ausgeäthert, darauf angesäuert und abermals ausgeäthert.

Der alkalische Aetherauszug hinterliess ein leicht erstarrendes Oel, welches aus kochendem Wasser unkrystallisirt in prächtigen, zolllangen, seidglänzenden Nadeln anschoss, welche bei 71^o constant schmolzen und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des reinen Orthonitranilins zeigten. Mit Zinkstaub und Salzsäure lieferte es eine Lösung, welche die typische Eisenreaction der Orthodiamine erkennen liess.

Der saure Aetherauszug ergab ohne Schwierigkeit ähnlich aussehende, prachtvolle gelbe Nadeln, welche sich mit gelbrother Farbe in Alkalien auflösten und durch Schmelzpunkt (45^o) und sonstige Charaktere als Orthonitrophenol identificirt wurden.

Der Rückstand der Dampfdestillation wurde in entsprechender Weise in eine basische und eine saure Substanz zerlegt, welche beide in analysenreinem Zustand isolirt wurden. Die erstere erwies sich als Paranitranilin (Schmelzpunkt 147^o), die zweite als Parantrophenol (Schmelzpunkt 112 — 113^o). Jene gab mit Zinkstaub und Salzsäure eine farblose Lösung, welche die Paradiaminreactionen (Lauth'sches Violett, Indamin, Saffranin) — diese eine entsprechende Lösung, welche die Paramidophenolreaction (Violett färbung mit Chlorkalk) in typischer Weise zeigte.

Bei der durch Erhitzen auf 97 — 98^o bewirkten Zersetzung der Diazobenzolsäure entstehen also folgende Substanzen: Stickstoff, Kohlensäure, Salpetrige Säure, Nitrosobenzol, Ortho- und Paranitranilin und Ortho- und Parantrophenol. Das in weitaus überwiegender Menge gebildete Product ist Orthonitranilin, in geringerer Menge entsteht Orthonitrophenol, während die beiden Paraverbindungen sehr zurücktreten.

Die Umlagerung der Diazobenzolsäure erfolgt auch beim Kochen ihrer Toluollösung; dieselbe färbt sich schon nach wenig Augenblicken tief dunkelroth und enthält dann die genannten Basen und Phenole, welche durch Alkalien und durch Dampfdestillation leicht getrennt und

¹⁾ Die Angabe von Hübner (Ann. d. Chem. 208, 300), dass Orthonitranilin mit Wasserdampf übergeht, die Paraverbindung aber zurückbleibt, ist nicht correct. Wir erhielten stets auch letzteres im Destillat (neben Orthonitranilin), allerdings in so geringer Menge, dass es leicht durch Krystallisation zu beseitigen war. Selbst nach tagelanger Destillation war das Destillat immer noch gleichmässig gelblich gefärbt. Wir überzeugten uns denn auch an reinem Paranitranilin durch besondere Versuche, dass dasselbe — wenn auch sehr langsam — mit Wasserdampf übergeht. Die Unterschiede der Flüchtigkeit sind indess so gross, dass man die Ortho- und Paraverbindung gleichwohl durch Dampfdestillation trennen kann. Sobald das Destillat nur noch schwach gelb gefärbt ist, ist alles Orthonitranilin (mit sehr wenig Para) übergegangen.

in reinem Zustand isolirt werden können. Nitrosobenzol war nicht nachweisbar. Kochende Benzollösung verändert Diazobenzolsäure nicht.

Verhalten der Diazobenzolsäure gegen Mineralsäuren.

Die Säure ist gegen Mineralsäuren so empfindlich, dass bei ihrer Darstellung die oben empfohlenen Cautelen nicht vernachlässigt werden dürfen. Die wesentlichsten Producte der Einwirkung sind Ortho- und Paranitranilin; ersteres entsteht in weitaus überwiegender Menge und so reichlich, dass die Zersetzung der Diazobenzolsäure mit Salz- oder Schwefelsäure als Darstellungsmethode für Orthonitranilin empfohlen werden kann. Auch hier entstehen die Nitrophenole gleichzeitig — aber nur in verschwindendem Maasse, so dass wir nur ihre allgemeinen Eigenschaften (gelbrothe Alkalisalze, deren Lösung durch Säuren hellgelb wird) feststellen konnten. In geringer Menge wird durch Mineralsäuren auch salpetrige Säure aus der Diazobenzolsäure abgespalten; übergiesst man dieselbe mit eiskalter Salzsäure, so löst sie sich erst mit gelber, dann mit grüner Farbe auf und diese Lösung giebt die typischen Nitritreactionen in sehr scharfer Weise. Aus diesem Grunde zeigt Diazobenzolsäure auch die Liebermann'sche Reaction; indess ist die Farbe der alkalischen Lösung in diesem Fall nicht blau, sondern grün — offenbar weil die gelben Nitraniline, die sich in der Lösung befinden, den blauen Ton modificiren.

1 g Diazobenzolsäure wurde in 30 — 40 ccm starker Salzsäure unter Eiskühlung gelöst. Die grüne, später schmutzig braungrüne Flüssigkeit wurde, nachdem sie 10 Stunden bei 0° gestanden hat, mit Wasser verdünnt, aufgeköcht, von etwas Harz filtrirt, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde mit Wasserdampf behandelt. Unter Anwendung des oben geschilderten Verfahrens wurde reines Ortho- und Paranitranilin isolirt. Von letzterem nicht mehr als etwa 5 bis 10 pCt., von ersterem 50—60. Daneben war — durch seine sauren Eigenschaften leicht isolirbar — ein Gemenge von Nitrophenolen (einige Milligramme) entstanden. — Dieselben Resultate ergab die Behandlung der Säure mit verdünnten Mineralsäuren in der Wärme. Auch kochendes Wasser zersetzt die Diazobenzolsäure allmählich — vermuthlich in gleichem Sinne wie Mineralsäuren (nicht näher untersucht).

Verhalten der Diazobenzolsäure gegen Alkalien.

So empfindlich Diazobenzolsäure gegen Mineralsäuren, so unempfindlich ist sie gegen Alkalien. Wir haben dieselbe nach mehrtägigem Kochen mit zehnprocentiger Natronlauge in nahezu unveränderter Menge (0.89 aus 1 g) und in reinem Zustand zurückgewonnen. Anilin, Salpetersäure, salpetrige Säure war auch nicht spurenweis entstanden.

Durch Steigerung der Temperatur indess kann man eine Einwirkung auch der Alkalien erreichen, welche für die Frage nach der chemischen Natur der Diazobenzolsäure — wie uns scheint — von Bedeutung ist.

1 g Säure wurde mit 1 g Wasser und 1 g Kali versetzt, mit 10 g Kali verrieben und in einem Rundkölbchen im Oelbad erhitzt. Bei 230° etwa begann die Masse unter starkem Schäumen zu schmelzen und kam alsdann in ruhigen Fluss, indem das Wasser gelb gefärbt und, wie die Chlorkalkreaction zeigte, anilinhaltig abdestillirte. Als die Temperatur allmählich auf 280—290° gestiegen war, gingen reichliche Mengen Anilin in Form schwach gelber Tröpfchen über, indem das Kaliumsalz der Säure als Oel auf der Oberfläche schwamm. Nach halbständigem Erhitzen — die Operation wurde alsdann unterbrochen — waren bereits 0.24 g Anilin abgespalten worden. Dasselbe wurde in Acetanilid (Schmelzpunkt 112—113°) übergeführt. Im rückständigen Kolbeninhalt war sowohl Salpetersäure als salpetrige Säure in reichlicher Menge nachweisbar. In Folge von Nebenreactionen war auch ein wenig Ammoniak gebildet. Durch Ausäthern der angesäuerten Lösung liess sich ein Theil unveränderter Säure zurückgewinnen.

Reduction der Diazobenzolsäure mit Zink und Essigsäure.

2 g Säure werden in 20 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser gelöst, innen und aussen mit Eis gekühlt und allmählich unter häufigem Schütteln mit 20 g Zinkstaub versetzt. Nach einer Stunde wurde filtrirt und sowohl der rückständige Zinkstaub wie die Lösung erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Der gelbe Aetherextract wurde successiv mit verdünnter Lauge und mit verdünnter Salzsäure extrahirt, so dass schliesslich eine Aetherschicht hinterblieb, welche nur neutrale Substanzen erhalten konnte. Der saure Extract enthielt beträchtliche Mengen Anilin, welche als solches und in Form von Acetanilid (Schmelzpunkt 112—113°) isolirt wurden; der alkalische Extract hinterliess ausser Essigsäure nur Spuren einer gelblichen Substanz, wohl etwas unveränderte Säure.

Die neutrale Substanzen enthaltende Aetherschicht hinterliess — nachdem sie zuvor mit Chlorcalcium getrocknet war — ein rothgelbes Oel, welches der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Im Destillat sammelten sich hellroth gefärbte Blättchen, welche — durch Krystallisation aus wenig siedendem Alkohol gereinigt — farblos wurden und durch Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse etc. als reines Diphenyl charakterisirt waren. Offenbar war ihre ursprüngliche rothe Farbe durch beigemengtes Azobenzol bedingt, dessen Menge indess so gering war, dass wir auf seine Anwesenheit nur aus der Farbe schliessen konnten.

Im Destillationskolben hinterblieb ein rothes Harz, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die ursprüngliche, essigsaurer, schwach grünlich gefärbte Lösung, welche nach Entfernung der ätherischen Schicht hinterblieben war, enthielt (neben geringen Mengen Anilin, welche sowohl mittels Chlorkalk nachgewiesen als auch in Form von reinem Acetanilid isolirt wurden) das Hauptproduct der Reduction, nämlich Diazobenzol. Die Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und gekocht, unter Stickstoffentwicklung Phenolgeruch, mit α -Naphthylamin und Eisessig den bekannten violettrothen, mit Alkali und R-Salz den scharlachrothen Azofarbstoff. Um das Diazobenzol in krystallisirter Form abzuscheiden, versetzten wir die essigsaurer Lösung mit Anilin; nach kurzem Stehen hatte sich die sofort bemerkbare gelbliche Emulsion in glänzende Nadelchen verwandelt, welche abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet den Schmelzpunkt 92° zeigten; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroin stieg er auf die constante Höhe von 98° ; dies sowohl als das Verhalten gegen kochende Mineralsäure, gegen essigsaurer Naphthylamin und schmelzendes Resorcin liess keinen Zweifel, dass die gelben, glänzenden Prismen, welche sich aus dem erkaltenden Ligroin abgeschieden hatten, reines Diazoamidobenzol¹⁾ waren. Dass sich in der essigsaurer Reduktionsflüssigkeit neben Diazobenzol Anilin nachweisen liess, liegt wohl an der geringen Menge resp. grossen Verdünnung des letzteren, in Folge deren die Diazoamidobenzolbildung verlangsamter wird.

Durch Zusatz von Alkali zu einem Theil der ursprünglichen, vom Zink filtrirten, essigsaurer Lösung (dieser Theil war nicht ausgeäthert worden) liess sich ausser Anilin²⁾ auch etwas Ammoniak nachweisen. Phenylhydrazin war nicht entstanden.

Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass eine Diazobenzolchloridlösung bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung weder Anilin, noch Phenylhydrazin, noch Ammoniak

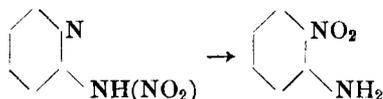
¹⁾ Ich habe schon vor längerer Zeit mit Hrn. Dieckmann eine völlig farblose Diazoamidoverbindung (aus Tetrahydrochinolin und Diazobenzol) dargestellt. In der Voraussetzung, dass reines Diazoamidobenzol ebenfalls weiss ist, habe ich dasselbe so sorgfältig wie möglich zu reinigen gesucht, indem ich es z. B. in einer Kohlensäureatmosphäre im Dampfstrom destillirte und unter Luftabschluss filtrirte; ich habe es aber nie anders als schwach strohgelb erhalten (vergl. übrigens diese Berichte 24, 2084).

²⁾ Als dasselbe zur Ueberführung in Acetanilid (s. oben) mit Eisessig gekocht und mit heissem Wasser versetzt war, blieb ein wenig einer öligen Substanz zurück, von welcher die wässrige Acetanilidlösung abfiltrirt werden musste. Möglicherweise ist also noch eine andere Base unter den Reduktionsproducten enthalten.

liefert¹⁾. Das Diazobenzol ist unter diesen Bedingungen überhaupt äusserst schwer redazirbar. Die Bildung von Diphenyl bei der Reduction der Diazobenzolsäure ist offenbar auf intermediär gebildetes Diazobenzol zurückzuführen. Als Reductionsproducte wurden also bisher aufgefunden: Diazobenzol, Anilin, Ammoniak, Diphenyl, Azobenzol (?).

Die Formel der Diazobenzolsäure und des Diazobenzols.

Unter den oben beschriebenen Reactionen der Diazobenzolsäure sind für die Beurtheilung ihrer Constitution vor Allem zwei von maassgebender Bedeutung: ihre Umlagerung in Ortho- (und Para-) nitranilin und ihre Spaltung in Anilin und Salpetersäure (resp. salpetrige Säure). Beide befinden sich in bester Uebereinstimmung mit der Annahme, dass in der Diazobenzolsäure das einfachste aromatische Nitramin, Phenylnitramin oder Salpetersäureanilid, vorliegt. Die Umlagerung desselben in Nitranilin



wäre nur eins von den vielen Beispielen intramolecularer Atomwanderung, welche in dem Austausch eines Kernwasserstoffatoms gegen einen Substituenten der Seitenkette besteht. Diese Nitranilinbildung wäre also ein Seitenstück zur Entstehung von Salicylsäure aus Phenylkohlenensäure, von Nitrosobasen aus Nitrosaminen, von Phenolsulfosäure aus Phenylschwefelsäure etc. Unser Fall zeichnet sich nur durch die besondere Leichtigkeit aus, mit welcher sich die Atomverschiebung vollzieht. Der Energieinhalt der Diazobenzolsäure ist offenbar ein sehr grosser.

Dass die Zerlegung in Salpetersäure und Anilin ohne weiteres zur Formel des Salpetersäureanilids führt, bedarf keiner Erörterung. Die gleichzeitige Bildung von salpetriger Säure ist wahrscheinlich auf die Reduction von zuvor gebildeter Salpetersäure zurückzuführen, ein Vorgang, der gewiss nicht überraschend ist, wenn man die Bedingungen berücksichtigt, unter welchen der Versuch angestellt wurde.

Nur zwei Bedenken haben uns eine Zeit lang an der Phenylnitraminformel zweifelhaft werden lassen: die Abspaltung von salpetriger Säure unter dem Einfluss von Mineralsäuren und die Unmöglichkeit, durch Reduction Phenylhydrazin zu erhalten. Namentlich die erstgenannte Erscheinung veranlasste uns, auch die Formel eines

Nitrosophenylhydroxylamins $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ zu berücksichtigen. Indess



¹⁾ Alkalisch gemacht und ausgeäthert gab die reducirte Flüssigkeit nur sehr geringe Mengen eines gelblichen Oeles, welches nicht untersucht wurde.

vermochte dieselbe der Mehrzahl unserer Versuche nicht Stand zu halten; ein solcher Körper sollte von Kaliumpermanganat und Soda sofort oxydirt werden, unsere Säure aber zeigte sich — sogar beim Kochen — sehr resistent. Ferner musste ein Nitrosamin des Phenylhydroxylamins unter Abspaltung salpetriger Säure in Phenylhydroxylamin überzuführen sein; allein zahlreiche in diesem Sinne angestellte Versuche waren erfolglos. Wie erwähnt, wird zwar durch Mineralsäuren salpetrige Säure eliminirt, indess in so geringem Maasse, dass diese Thatsache für theoretische Betrachtungen gewiss nicht in den Vordergrund zu stellen ist. Bei der Fülle chemischer Spannkraft, welche in dem »Phenylnitramin« aufgespeichert ist, kann es nicht Wunder nehmen, wenn bei der Auslösung derselben ein geringer Theil des Stickstoffs in Form von salpetriger Säure ausgeschieden wird, auch wenn dieselbe nicht in Form der Nitrosogruppe präformirt war.

Dass kein Phenylhydrazin durch Reduction erhalten wird, stimmt ganz mit den Erfahrungen Franchimont's an seinen Nitraminen überein, welche auch er oft genug nicht in die betreffenden Hydrazine überzuführen vermocht hat. Das reducirende Agens setzt offenbar zunächst an der Bindestelle



der beiden Stickstoffatome ein oder aber — wie bei Anwendung von Zink-Essigsäure — es eliminirt ein Sauerstoffatom aus der Nitrogruppe und führt die Rückbildung von Diazobenzol herbei.

Die Beständigkeit gegen kochende Kalilauge ist ebenfalls eine Thatsache, welche den Erfahrungen Franchimont's entspricht, welcher z. B. das Aethylendinitramin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \end{array}$ durch Destillation mit Alkalien ¹⁾ dargestellt hat. Auch aus Hexylnitramin ²⁾ wurde nach tagelangem Kochen mit Kalilauge keine Salpetersäure abgespalten. Dimethylnitramin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$ wurde unter diesen Umständen in Dimethylamin, salpetrige Säure und Salpetersäure zerlegt, ganz analog der Diazobenzolsäure, nur dass bei dieser eine höhere Temperatur erforderlich ist.

Nach alledem scheint uns die Phenylnitraminformel für die Diazobenzolsäure in erster Linie in Betracht zu kommen. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass auch diese nicht eindeutig ist, insofern ihr zwei tautomere Formen (Salpetersäureanilid und Phenylimidosalpetersäure) angehören dürften:



¹⁾ Diese Berichte 22, Ref. 60.

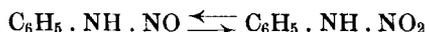
²⁾ Gütige Privatmittheilung.

Unsere Beobachtungen stehen zur zweiten Formel jedenfalls in weniger einfacher Beziehung wie zur ersten. Voraussichtlich werden weitere Untersuchungen (insbesondere das Verhalten der methylierten Diazobenzolsäure gegen Alkalien) zeigen, in wie weit die Formel der Phenylimidosalpetersäure überhaupt Berücksichtigung verdient. Die Wirkung des Chlorkalks (s. oben) spricht nicht zu ihren Gunsten.

Was den Rückschluss von unseren Resultaten auf die Constitution des Diazobenzols betrifft, so gestattet derselbe keine Entscheidung zwischen der Oximido- und der Nitrosoformel:



Wenn sich der Oxydationsprocess und umgekehrt die Rückbildung von Diazobenzol aus Diazobenzolsäure in der Gleichung:



zwar sehr einfach darstellt, so ist doch nicht zu leugnen, dass die ältere Diazoformel diese Vorgänge ebenfalls in plausibler Weise darzustellen erlaubt:



Unsere Versuche deuten wohl darauf hin, dass das Diazobenzol¹⁾ eine tautomere Substanz ist, welche mit gleichem Recht als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NOH}$ und als $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NO}$ formulirt werden kann. Andere Ergebnisse wird man auch den neulich mitgetheilten Versuchen v. Pechmann's²⁾ und Wohl's³⁾ nicht entnehmen dürfen.

Die Versuche über Diazobenzolsäure und die Oxydation von Diazolösungen werden fortgesetzt; insbesondere soll versucht werden, von polynitrierten Diazobenzolsäuren zum Nitramin zu gelangen.

Bei diesen Versuchen werden wir von Hrn. Dr. Hugo Witter aufs Vortrefflichste unterstützt.

¹⁾ Das freie; denn auf die mit Mineralsäuren gebildeten Salze findet unsere Betrachtung keine Anwendung, weil dort die Ursache der Tautomerie — das bewegliche Wasserstoff- resp. Metallatom — fehlt.

²⁾ Diese Berichte 25, 3505.

³⁾ Diese Berichte 25, 3633.