

45. H. v. Pechmann und L. Frobenius: Nachträgliches über aromatische Diazoverbindungen.

[Aus dem chem. Laborat. der K. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 31. Januar.)

Den früheren Berichten über unsere Arbeiten im Gebiete der aromatischen Diazoverbindungen fügen wir, durch äussere Umstände veranlasst, dieselben abzubrechen, Folgendes hinzu:

1. Ueber gemischte Bisdiazamidverbindungen.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die Körper vom Typus des Bisdiazobenzolanilids¹⁾, $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5$, haben wir nach dem früheren Verfahren einige Vertreter dieser Gruppe dargestellt, welche gleichzeitig den Phenyl- und den *p*-Tolylrest enthalten.

p-Diazamidotoluol und Diazobenzol.

5 g Diazamidotoluol in 200—250° kaltem Methylalkohol wurden mit einer Auflösung von 1.5—2.0 g Natrium in demselben Lösungsmittel und dann unter guter Kühlung, aber ziemlich schnell, mit einer Diazolösung vermischt, welche aus 3 g salzsaurem Anilin, 20 g Methylalkohol und ca. 4 g Amylnitrit bereitet war. Fast augenblicklich fällt der neue Körper in schimmernden Krystallen aus, welche, nach 10 Minuten abgesaugt und mit eiskaltem Holzgeist gewaschen, so gut wie rein sind. Ausbeute 5—6 g. Der Explosionspunkt liegt bei 76°. Durch Ausspritzen aus Aceton erhält man feine, schwefelgelbe Nadeln, welche ebenfalls bei 76° explodiren.

Auf Grund seiner Bildungsweise ist der Körper als Diazobenzol-*p*-diazotoluoltoluid, $C_6H_5N:N.N(C_7H_7).N:NC_7H_7$, aufzufassen. Er zeigt das Verhalten der in unserer ersten Mittheilung beschriebenen Bisdiazokörper. Den damaligen Angaben ist hinzu zu fügen, dass diese Verbindungen einen der beiden Diazoeste sehr leicht abspalten, indem sie dabei in eine einfache Diazamidoverbindung übergehen. Am glattesten gelang die Zerlegung, als der Bisdiazokörper mit der 5—10fachen Menge Holzgeist und etwas alkoholischem Ammoniak übergossen und unter Kühlung mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Aus der entstandenen Lösung schied sich Schwefel und die Diazamidoverbindung aus. Vermuthlich erfolgt die Hauptreaction nach der Gleichung: $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:NC_6H_5 + H_2S = C_6H_5N:N.NHC_6H_5 + N_2 + C_6H_6 + S$. Wir bemerken hier, dass die von Goldschmidt erhaltenen fettaromatischen Bisdiazoverbindungen viel beständiger sind und unter den angeführten Bedingungen keine Veränderung erleiden.

¹⁾ H. v. Pechmann und L. Frobenius, diese Berichte 27, 703.

Auch die neue gemischte Bisdiazoamidverbindung wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Wie vorauszusehen, verläuft die Spaltung dabei gleichzeitig in zweierlei Weise, in sofern sowohl Benzol und Diazoamidotoluol als Toluol und Diazoamidobenzoltoluol entstehen. Dies schliessen wir daraus, dass die erhaltenen, aus Ligroin umkrystallisirten Spaltungsproducte die Schmelzpunkte im Kleinen nur schwierig völlig trennbarer Gemenge der beiden genannten Diazoamidverbindungen besaßen.

p-Diazoamidobenzoltoluol und p-Diazotoluol.

5 g Diazoamidverbindung, 100 Methylalkohol, 1.5—2.0 Natrium in demselben Lösungsmittel, ferner 3.5 salzsaures *p*-Toluidin in 30 g Holzgeist und ca. 4 g Amylnitrit lieferten nach dem obigen Verfahren 6 g Bisdiazoamidverbindung — und zwar entstanden identische Substanzen, gleichviel ob die als Ausgangsmaterial dienende gemischte Diazoamidverbindung aus Diazobenzol und Toluidin oder aus Diazotoluol und Anilin dargestellt worden war. Da sie, vor und nach dem Umkrystallisiren aus Aceton, gleichzeitig mit der Bisdiazoamidverbindung aus Diazoamidotoluol und Diazobenzol explodirt, halten wir sie für identisch mit dieser. Bei der Spaltung mit Schwefelwasserstoff zeigt sie ein derselben ähnliches Verhalten.

Diazoamidobenzol und p-Diazotoluol.

Aus 5 g Diazoamidverbindung in 75 Methylalkohol und den entsprechenden Mengen Alkali und Diazotoluol entstanden 6 g reines Diazobenzol-*p*-diazotoluolanilid $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).N:NC_7H_7$, welches aus Aceton durch Wasser in gelben Nadeln gefällt wird. Explosionspunkt 72—73°.

2. Ueber die Constitution des Bisdiazobenzolamids.

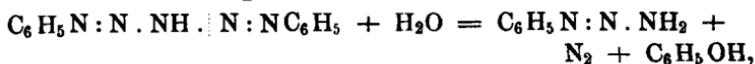
Diese Verbindung entsteht, wie wir nachgewiesen haben¹⁾, neben anderen Producten, wenn man nach Griess Diazobenzolsalzlösung in kaltes concentrirtes Ammoniak einfließen lässt, und besitzt, wie wir annehmen, die Zusammensetzung $C_6H_5N:N.NH.N:NC_6H_5$. Mit dieser Formel steht der saure Charakter der Verbindung, welcher sie zur Bildung wasserbeständiger Alkalisalze befähigt, in Einklang. Bei der Spaltung durch kochende Säuren zerfällt sie indessen nicht, wie man nach der Formel vermuthen könnte, nach dem Schema



in 2 Mol. Phenol, Ammoniak und Stickstoff, sondern der Hauptsache nach in Phenol, Anilin und Stickstoff, wie auch schon Griess angegeben hat. Die analoge Spaltung erleidet, wie früher mitgetheilt, das Bisdiazoamid der *p*-Toluolreihe. Die Reaction wird erklärlich,

¹⁾ Diese Berichte 27, 898.

wenn man bedenkt, dass nach den von uns bei den aromatischen, von Goldschmidt bei den fettaromatischen Bisdiazoverbindungen gemachten Erfahrungen die Spaltung in zwei Phasen verläuft. Zunächst wird ein Diazorest abgetrennt:



und dann das entstandene Diazobenzolamid, aber hauptsächlich in seiner tautomeren Form gespalten, wobei natürlich Anilin entstehen muss:



Trotzdem war in Erwägung zu ziehen, ob das Bisdiazobenzolamid nicht unsymmetrisch $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5$ zu formuliren sei, weil dadurch das Auftreten von Anilin und Phenol unter seinen Spaltungsproducten ohne die Annahme einer Umlagerung zu erklären wäre. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde ein Bisdiazokörper — der Versuch wurde in der *p*-Toluolreihe ausgeführt — alkylirt, was keine Schwierigkeiten bereitet. 1 g reines Bisdiazotoluolamid in 5 g Holzgeist gelöst wurde mit 0.1 Natrium und 1 g Jodmethyl versetzt. Der allmählich entstehende, nach halbstündigem Stehen nicht mehr zunehmende Niederschlag wurde aus Aether umkrystallisirt und erwies sich als identisch mit dem von Goldschmidt und Badl¹⁾ dargestellten Bisdiazotoluolmethylamid $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3):\text{N}:\text{NC}_7\text{H}_6$. Gelbe Prismen, Schmp. 146—147°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5$.

Procente: N 26.2.

Gef. » » 26.3.

Da der Verbindung nach ihrer Entstehung aus Diazotoluol und Methylamin höchst wahrscheinlich obige Zusammensetzung zukommt, dürfte auch die symmetrische Formel des Bisdiazobenzolamids den Vorzug verdienen.

3. *p*-Nitrodiazobenzol und Ammoniak.

Durch Einwirkung der genannten Diazoverbindung auf Ammoniak nach dem Griess'schen Verfahren beabsichtigten wir ein substituirtes Bisdiazobenzolamid darzustellen, wobei wir uns wohl bewusst waren, dass das Gelingen des Versuchs bei der Leichtigkeit, mit welcher *p*-Nitrodiazobenzol durch alkalische Agenzien in das isomere Nitrosamin umgelagert wird, nicht sehr aussichtsvoll war. 10 g Diazochlorid wurden langsam in 800—1000 ccm eiskalten, stärksten Ammoniaks eingetragen, wobei sich ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag abschied. Er bestand aus *p*-Dinitrodiazoamidobenzol $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$, welches aus Aceton

¹⁾ Diese Berichte 22, 935.

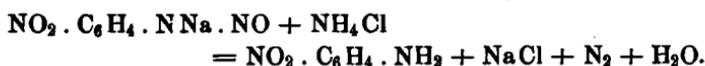
oder Benzol umkrystallisirt, gelbe Nadelchen bildete vom Schmelzpunkt 228—230°. In heissen verdünnten Alkalien mit violetter Farbe löslich; beim Erkalten scheiden sich bronceglänzende, blauviolette Nadeln des Alkalisalzes aus.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N_5O_4$.

Procente: C 50.2, H 3.1, N 24.4.

Gef. » » 50.3, » 3.5, » 24.4.

Somit war die Reaction anders als bei Diazobenzol verlaufen und hatte zu einer Diazoamidoverbindung statt zu einem Bisdiazokörper geführt. Dies deutet darauf hin, dass intermediär Nitranilin regenerirt wird, was auch daraus folgt, dass, wie wir fanden, aus einer ammoniakalischen Isonitrodiazobenzollösung oder einer mit Ammoniumchlorid versetzten Lösung des Natriumsalzes sich allmählich Nitranilin in Krystallen abscheidet — wohl unter Abspaltung von salpetriger Säure¹⁾ und vorübergehender Bildung von Ammoniumnitrit, welches weiter in Stickstoff und Wasser zerfällt, nach der Gleichung:



Beim Eintragen von Nitrodiazobenzolchlorid in concentrirtes Ammoniak entsteht demnach zunächst das Ammonsalz der Isodiazo-Verbindung. Diese geht in Nitranilin über, welches sich auf weiteren Zusatz von Diazochlorid damit zu dem Diazoamidokörper vereinigt.

4. Ueber den *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther.

Vor einiger Zeit hatten wir gefunden, dass *p*-Nitrodiazobenzol durch Eintragen in Natronlauge in das Natriumsalz des *p*-Nitrophenylnitrosamins verwandelt wird. Als fast gleichzeitig Schraube und Schmidt²⁾ eine ausführliche Mittheilung über diesen Körper und die analog verlaufende Umwandlung des Diazobenzols selbst brachten, als dann Bamberger³⁾ die nähere Untersuchung der auch von ihm entdeckten und als Isodiazoverbindungen bezeichneten Umwandlungsproducte der Diazokörper ankündigte, begnügten wir uns mit einer kurzen Notiz in diesen Berichten⁴⁾, welche vorwiegend den sogenannten *p*-Nitrodiazobenzolmethyläther zum Gegenstand hatte. Wir charakterisirten diese Verbindung, obwohl sie aus dem *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium (Isonitrodiazobenzolnatrium) durch das Silberzinnchlorid erhalten wird, als echten Diazoäther $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$, indem sie vom *p*-Nitrophenylmethylnitrosamin verschieden ist und sich gegen Basen und Phenole wie eine Diazoverbindung verhält.

¹⁾ Dieselbe Spaltung in Nitranilin und salpetrige Säure erleidet nach einer gefälligen Privatmittheilung der HHrn. J. Thiele und Lachmann das freie Isonitrodiazobenzol, wenn es mit Wasserdampf behandelt wird.

²⁾ Diese Berichte 27, 514.

³⁾ Diese Berichte 27, 679.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 672.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung sucht Hantzsch in einer Reihe von Abhandlungen ¹⁾ zu beweisen, dass Diazo- und Isodiazoverbindungen nicht strukturverschieden, sondern stereoisomer seien. Als Stütze für diese Hypothese hat er zweierlei Gründe, nämlich die Annahme, dass der von uns dargestellte Diazoäther keine normale Diazo- sondern eine Isodiazoverbindung sei, was er aus der nach seiner Ansicht vorhandenen Aehnlichkeit im Verhalten des Aethers und des Isonitrodiazobenzolnatriums schliesst, und dann die zwei von ihm für stereoisomer gehaltenen benzoldiazosulfonsauren Salze. Bamberger ²⁾ hat nun ausführlich und wie uns scheint überzeugend dargelegt, dass den von Hantzsch discutirten Beobachtungen eine andere Interpretation gegeben werden muss und dass, wie auch uns scheint, die über die genannten Sulfosäuren vorliegenden experimentellen Daten den Schluss auf die Existenz stereoisomerer Diazoverbindungen noch nicht hinreichend rechtfertigen. Trotzdem möchten wir als die Entdecker des umstrittenen Diazoäthers — wir handeln dabei vielleicht im Sinne der HHrn. Bamberger und Hantzsch — auf das Verhalten dieser Verbindung zurückkommen, um durch Ergänzung unserer früheren kurzen Angaben die damals daraus gezogene Schlussfolgerung zu rechtfertigen.

Diazo- und Isodiazoverbindungen werden nach Schraube und Schmidt am einfachsten durch ihr Verhalten gegen Phenole unterschieden, indem in alkalischer Lösung die ersteren kuppeln, die letzteren so gut wie nicht. Als wir *p*-Nitrodiazobenzoläther unter wechselnden Bedingungen auf Phenol, β -Naphtol und Resorcin einwirken liessen, beobachteten wir immer die Reactionen echter Diazoverbindungen, während das *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium »unter vergleichbaren Bedingungen« ein davon so eminent verschiedenes Verhalten an den Tag legte, dass auch wir die von Hantzsch daraus gezogenen Schlüsse nicht gerechtfertigt finden können.

1. Verhalten gegen alkalisches β -Naphtol. Bringt man den fein zerriebenen Methyläther im Reagenzrohr mit einer wässrigen Lösung von Naphtolnatrium mit oder ohne überschüssiges Alkali zusammen, so tritt sofort Kuppelung ein, der Diazoäther färbt sich roth, und auf Zusatz von Alkohol entsteht eine violette Lösung. Die alkoholische Lösung des Aethers verhält sich ebenso und die Flüssigkeit wird augenblicklich, wie durch Diazobenzol, intensiv gefärbt. Nur in Gegenwart von viel Alkohol wird die Kuppelung verzögert, am meisten, wenn man Wasser vollständig ausschliesst. In dieser Beziehung verhält sich der Aether wie eine normale Diazoverbindung, indem die Farbstoffbildung z. B. aus Diazobenzol und β -Naphtol durch viel Alkohol ebenfalls erheblich verlangsamt wird; noch deutlicher ist diese Wirkung des Alkohols bei der Anwendung von Resorcin zu beobachten. — Das Isosalz dagegen ruft unter denselben Bedingungen selbst nach Stunden,

¹⁾ Diese Berichte 27, 1702, 2968, 3527.

²⁾ Diese Berichte 27, 2582, 2930, 3412.

wie auch Schmidt und Schraube angegeben haben und von Bamberger bestätigt wird, keine Farbenreaction hervor.

2. Der Einwurf, dass der Aether nicht als solcher, sondern erst nach der Verseifung zu Diazosalz kuppelt — da Nitrosoacetanilid, d. i. Acetylisodiazobenzol, nach Bamberger durch Kali nicht zu Isodiazobenzol, sondern merkwürdiger Weise hauptsächlich zu Diazobenzol verseift wird, ist auch die Möglichkeit der Bildung von normalem Diazosalz aus einem Isoäther zu berücksichtigen — wird dadurch widerlegt, dass er auch in Benzollösung, wo die Verseifung ausgeschlossen ist, sich mit Naphtol vereinigt. Das directe Kuppelungsvermögen des Aethers folgt ferner aus folgendem Versuch. Schüttelt man den im Wasser suspendirten Methyläther mit alkalischer β -Naphtollösung und filtrirt nach ca. 15 Minuten ab, so müsste, wenn der Aether verseift worden wäre, das Filtrat Isosalz enthalten und daher die mit etwas Alkohol versetzte, dann sauer und wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit aufs Neue kuppeln. Dies ist aber nicht der Fall, denn die Nuance der schon ursprünglich schwach violetten Lösung wird durch diese Behandlung nicht dunkler. Daraus folgt aber ebenfalls, dass der Aether »an sich«, d. h. ohne vorhergehende Veränderung kuppelt. — Ein ähnlicher, von Bamberger ausgeführter Versuch, führte zu einer etwas abweichenden Beobachtung, weil er den flüssigen, wegen dieser physikalischen Eigenschaft leichter verseifbaren Aethyläther benutzt hat.

3. Verhalten gegen freies Naphtol. Ebenso wie gegen alkalisches, verhält sich der im Wasser suspendirte oder in Alkohol gelöste Aether gegen freies Naphtol, wobei viel Alkohol wiederum hemmend wirkt. Auch das Isosalz kuppelt unter diesen Bedingungen, namentlich wenn überschüssiges Naphtol vorhanden ist, doch langsamer als der Aether. Die beiden Reactionen sind aber nicht vergleichbar, weil das Isosalz vorher durch Naphtol wie durch Säuren isomerisirt wird.

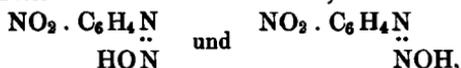
4. Verhalten gegen eine freies Naphtol enthaltende Lösung von Naphtolnatrium. Eine solche Lösung entsteht, wenn Naphtol mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkali geschüttelt und vom Ungelösten abfiltrirt wird; durch Aether kann daraus Naphtol extrahirt werden. Nach dem Vorstehenden wird sich eine solche Lösung gegen den Aether und das Isosalz gleich verhalten müssen, und das ist, wie Hantzsch, der diese Lösung zu seinen vergleichenden Versuchen benutzt hat, ausführt, in der That der Fall — d. h. in Abwesenheit von Alkohol, welcher bei dem Aether verzögert, bei dem Isosalz die Reaction fast ganz verhindern kann. Den von Hantzsch aus diesem Verhalten gezogenen Schluss auf die Analogie der Reaction können wir nicht anerkennen, weil auch hier der Farbstoffbildung aus dem Isosalz dessen Umlagerung in normales Diazosalz vorausgeht. Entzieht man der Naphtollösung vor dem Versuch durch 18maliges Extrahiren mit Aether das freie Naphtol, so verhält sie sich wie unter 1. geschildert, d. h. sie kuppelt mit dem Isosalz nicht mehr.

5. Verhalten gegen Resorcin. Mit einer alkalischen Resorcinlösung kuppelt der Aether augenblicklich, das Salz kaum nach 48 Stunden. Freies Resorcin verwandelt dagegen beide — das Salz aus denselben Ursachen wie freies Naphtol — unmittelbar in Farbstoff.

6. Im Verhalten gegen Anilin kommt der Contrast zwischen Aether und Salz weniger prägnant zum Vorschein als Phenolen gegenüber. Doch

beginnt der Aether in alkoholischer oder benzolischer Lösung sofort deutlich zu kuppeln — das dabei entstehende *p*-Nitrodiazamidobenzol haben wir in der früheren Mittheilung identificirt —, während das Salz in verdünntem Alkohol erst nach einiger Zeit die Bildung eines Reactionsproductes erkennen lässt.

Die vorstehenden Beobachtungen führen bei unbefangener Beurtheilung zu der auch von Bamberger gezogenen Folgerung, dass Aether und Salz in verschiedene Reihen gehören und der erstere demnach keine Isoverbindung sondern der Aether des normalen *p*-Nitrodiazobenzols ist. Damit entfällt aber auch das eine der beiden von Hantzsch für die Stereoisomerie der Diazoverbindungen angeführten Argumente. Dafür, dass speciell das Isonitrodiazobenzol sich in seiner Structur vom Nitrodiazobenzol unterscheidet, spricht wie uns scheint, auch die oben erwähnte glatte Spaltung des Isonitrodiazobenzols in Nitranilin und salpetrige Säure, welche Thiele und Lachmann auch bei der Behandlung dieser Verbindung mit Wasserdampf beobachtet haben, während Nitrodiazobenzol dabei natürlich in Nitrophenol übergeht. Ist dieser Vorgang vorläufig einfacher zu deuten als durch die Annahme, dass die Isoverbindung das Anilid der salpetrigen Säure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, also ein Nitrosamin ist? Hantzsch wird zwar auch diese Reaction in seinem Sinne verwerthen können, weil von zwei nach den sterischen Formeln,



zusammengesetzten Körpern der erstere bei der Spaltung leichter Nitrophenol, der letztere eher Nitranilin liefern wird. Wir glauben aber, dass die Annahme der Structurisomerie das Verhalten der beiden Körper einfacher und besser erklärt als die Hypothese von den stereoisomeren Diazoverbindungen, und es scheint uns daher zweckmässiger, zunächst mehr experimentelles Material zu sammeln, als die in anderen Gebieten so fruchtbare Lehre von der Stereoisomerie, deren Entwicklung nicht am wenigsten durch die schönen Arbeiten von Hantzsch gefördert wurde, durch voreilige Speculationen zu discreditiren. Dasselbe gilt vorläufig auch von der so bestechenden Hypothese über die beiden Benzoldiazosulfosäuren. Die Möglichkeit stereoisomerer Diazoverbindungen soll ja durchaus nicht gelegnet werden, die Raumisomerie der Sulfosäuren scheint uns aber auch nach der letzten Publication von Hantzsch¹⁾ noch mit demselben Grad von Unsicherheit behaftet zu sein, wie der Nachweis für ihre Structuridentität.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3527.