

55. Eug. Bamberger: Ueber Diazoester.

[XVI. Mittheilung über Diazokörper.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

In der Erwartung, durch das Studium der bisher noch unbekanntem Diazoester Alph. N:N.OAlk weitere Aufschlüsse über die Natur der Diazoverbindungen zu erhalten, habe ich die Darstellung dieser Körperklasse schon vor längerer Zeit in Angriff genommen¹⁾. In Folge mehrfacher Unterbrechungen konnte die Untersuchung indess erst jetzt zum Abschluss gebracht werden; sie hat durch die inzwischen veröffentlichten Speculationen Hantzsch's an Interesse gewonnen, da sie als Prüfstein für die Richtigkeit derselben gelten kann²⁾.

Nach Hantzsch sollten Diazoester befähigt sein, in Form von zwei, den »Syn«- und »Anti«diazohydraten sterisch entsprechenden Raumisomeren aufzutreten — gerade so, wie zwei geometrisch isomere Oximester aus den Syn- resp. Antioximen erhalten werden können:



Meine bisherigen Untersuchungen zeigen nun, dass die Thatsachen den Forderungen der sterischen Hypothese keineswegs entsprechen; der in der Abhandlung »über die Stereomerie der Diazoverbindungen« von Hantzsch mit so liebevoller Ausführlichkeit geschilderte »Parallelismus« zwischen Oximen und Diazoverbindungen hat sich in Wirklichkeit nicht zu erkennen gegeben. Die verschiedenen Diazoester, welche ich unter Händen gehabt habe, verhielten sich alle übereinstimmend und zwar alle wie normale (»Syn«)-Diazoverbindungen; für die Existenz isomerer (»Anti«)-Ester liessen sich in keinem Falle Andeutungen auffinden. Diese normal sich verhaltenden Diazoester entstanden — gleichviel ob man die gewöhnlichen oder die Isodiazosilbersalze der Alkylierung unterwarf.

Bei Zugrundelegung meiner Ansichten über die Natur der Isodiazoverbindungen war ein solches Resultat vorauszusehen.

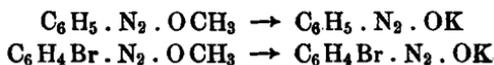
Alle bisher dargestellten Diazoester sind mehr oder minder explosiv; alle zersetzen sich spontan — die einen schneller, die andern

¹⁾ Im Sommer 1893 gemeinschaftlich mit Hrn. Kötschet. Inzwischen ist der *p*-Nitrodiazobenzolester als erster, rein dargestellter Diazoester durch v. Pechmann beschrieben worden (diese Berichte 27, 672). Etwa gleichzeitig theilte ich in einer kurzen Notiz mit, dass aus Isodiazobenzolsilber und Jodmethyl eine Substanz entsteht, welche ihren Reactionen nach Diazobenzolmethylester ist (diese Berichte 27, 917).

²⁾ In dem Sinne, dass die letztere zwar nicht ausgeschlossen, aber doch sehr unwahrscheinlich gemacht wird.

langsamer — schon bei gewöhnlicher Temperatur; alle erzeugen mit aromatischen Basen und Phenolen auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis momentan Azofarbstoffe, welche identisch sind mit den aus den entsprechenden, normalen (»Syn«)-Diazosalzen entstehenden; alle werden ausserordentlich leicht verseift — z. B. durch wässrige resp. wässrig-alkoholische Alkalien in kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man kann sich durch Farbreactionen überzeugen, dass sogar einige Minuten andauerndes Schütteln mit Wasser genügt, um eine merkbare Menge des Diazoesters zu entalkylieren.

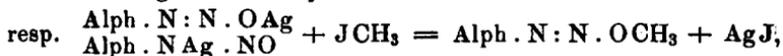
Die Producte alkalischer Verseifung sind normale Diazosalze, z. B.:



wofern nicht die Natur der letzteren zur Folge hat, dass sie im Moment des Entstehens eine Umlagerung erfahren. Das ist bei denjenigen Diazoäthern der Fall, welche stark saure Alphyle enthalten; daher werden aus *o*- und *p*-Nitrodiazobenzolestern und ebenso aus *p*-Nitro-*o*-Methyldiazobenzolester die betreffenden Isodiazoverbindungen erhalten.

Durch heisse Mineralsäuren werden alle nach Art der Diazosalze zerlegt.

Die Diazoester entstehen, wenn normale oder Isodiazosilbersalze der Einwirkung von Jodalkylen überlassen werden:



indessen ist der thatsächlich stattfindende Umsatz complicirter, als diese Gleichung zum Ausdruck bringt. Dies gilt namentlich für die normalen Silbersalze¹⁾; hier wurden in der Regel neben den Diazoestern — und bisweilen diesen der Menge nach sogar weit überlegen — jodhaltige Substanzen erhalten: neben Diazobenzolmethylester Monojodbenzol, neben *p*-Bromdiazobenzolester *p*-Bromjodbenzol, neben β -Diazonaphtalinmethylester β -Jodnaphtalin. Wenn der betreffende Diazoester die Reinigungsversuche nicht durch sein Krystallisationsvermögen erleichtert, dürfte es unter solchen Umständen kaum möglich sein, denselben in chemisch reinem Zustand zu isoliren; man muss dann auf die Analyse verzichten und die Natur des Products durch geeignete Umsatzreactionen feststellen. Ich kann für diese Fälle

¹⁾ Ich glaube, dass die gerade bei diesen Salzen bemerkbare Complication zum Theil darauf zurückzuführen ist, dass sie nicht völlig rein darstellbar sind. Uebrigens ist es mir trotz öfter wiederholter Versuche auch nicht gelungen, nach Schraube's und Schmidt's Angaben ganz reines, d. h. vom Isosalz freies Diazobenzolkalium herzustellen. Es wäre sehr dankenswerth, wenn diese Forscher ihre diesbezüglichen Angaben noch etwas genauer präcisiren würden.

selbstredend die Möglichkeit nicht bestreiten, dass neben den normalen auch isomere Ester gebildet worden sind, obwohl ich Andeutungen dafür — ich wiederhole es — nicht habe auffinden können. Mit um so grösserer Sorgfalt studirte ich die Wechselwirkung zwischen Jodmethyl einerseits und normalem resp. Iso-*p*-Nitrodiazobenzolsilber andererseits, denn hier hat man es mit gut krystallisirenden und leicht rein zu erhaltenden Substanzen zu thun; allein auch bei gründlicher systematischer Aufarbeitung der Reactionsmasse, welche ein Uebersehen von Nebenproducten — wie ich glaube — ausschloss, konnte in beiden Fällen einzig und allein der nach Art einer normalen Diazoverbindung reagirende Ester v. Pechmann's $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OCH}_3$ beobachtet werden.

Diazobenzolmethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$,

entsteht aus Isodiazobenzolsilber und Jodmethyl, stets begleitet von mehr oder minder grossen Mengen Jodbenzol. Je reiner das Silber-salz, um so mehr treten die Nebenreactionen zurück, ohne dass sich dieselben indess gänzlich ausschliessen lassen. Derselbe Ester entsteht auch aus normalem Diazobenzolsilber.

Es ist durchaus nöthig, das zur Darstellung dienende Isodiazobenzolkalium recht sorgfältig durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Zusatz von Aether zu reinigen; die so erhaltenen perlmutterglänzenden Blättchen geben eine fast schneeweisse Silberverbindung:

20 g Isodiazobenzolkalium werden in 150 g Wasser gelöst und mit 19 g Silbernitrat in 50 g Wasser versetzt; die sofort ausfallenden voluminösen Flocken werden bis zum Verschwinden der Isodiazoreaction mit Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether gewaschen. Getrocknet bilden sie ein weisses, bei Lichtabschluss beliebig lange haltbares Pulver, welches beim Erhitzen — wenn auch weniger heftig wie das Normalsalz — explodirt. Dass es von letzterem verschieden und thatsächlich ein Isodiazokörper ist, geht auch daraus hervor, dass es in verdünnt ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von alkalischem R-Salz farblos bleibt, nach dem Ansäuern aber und Wiederalkalisiren tiefroth wird. Das normale Diazobenzolsilber (s. unten) kuppelt unter diesen Umständen augenblicklich direct.

10 g dieses Salzes wurden mit 10 g Jodmethyl und 30 g Aether¹⁾ 4—6 Stunden bei sehr niedriger Temperatur (—5° bis —10°) unter Lichtabschluss digerirt; nur wenn man von sorgfältig gereinigtem Isokaliumsalz ausging, war die Farbe des entstandenen Jodsilbers rein gelb. Das ätherische Filtrat hinterlässt — im Vacuum in der Kälte verdunstet — den Diazoester als bräunlichgelbes (wenn rein, jeden-

¹⁾ Darunter ist hier und im Folgenden stets natriumtrockner verstanden.

falls farbloses) sehr schnell dunkelndes Oel, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur erheblich flüchtig ist, sich in den üblichen Solventien (ausser Wasser) leicht löst und einen so eigenartigen, penetranten und zugleich betäubenden Geruch besitzt, dass — wer denselben einmal wahrgenommen hat — ihn nicht leicht wieder vergisst; geringe Mengen genügen, um den Arbeitsraum für einige Zeit zu parfümiren.

Eingeathmet erzeugt der Ester ein schmerzhaft brennendes Gefühl im Kopf.

Beim Erhitzen im Röhrchen explodirt er heftig, ebenso bei Zimmertemperatur, wenn man ihn im geschlossenen Gefäss aufbewahrt; 1—1½ ccm detonirten, nachdem sie sich 1 Stunde lang in einem zgeschmolzenen Kügelchen befunden hatten, plötzlich unter pistolenschussartigem Knall. Offenbar beschleunigen die am Entweichen verhinderten Zersetzungsproducte den Zerfall.

In lose verschlossenem Gefäss zersetzt sich der Ester im Verlauf von 1—2 Tagen so vollständig, dass die ihm eigenen, intensiven Diazo-reactionen nach dieser Zeit nicht mehr erhalten werden.

Der unter keinen Umständen zu vermeidende, übrigens geringe Gehalt an Jodbenzol (das sich nicht ohne Zerstörung des Hauptproducts entfernen lässt) nöthigte, von der Analyse Abstand zu nehmen. Dass die in der Ueberschrift benutzte Formel gleichwohl berechtigt ist, zeigt folgendes Verhalten des Esters:

1. Er wird durch siedende, verdünnte Schwefelsäure (1:5) in Stickstoff, Methylalkohol¹⁾ und Phenol zerlegt. Letzteres, durch Dampfdestillation gereinigt, wurde ausser durch die bekannten Reactionen in Form von Tribromphenol (F. P. 95⁰) identificirt.

2. Er vereinigt sich mit *p*-Toluidin zu Diazoamidobenzol-*p*-toluol $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: 4 g Isodiazobenzolsilber, 4 g Jodmethyl und 20 g Aether standen 4 Stunden bei -5 bis -10⁰. Das Jodsilberfiltrat wurde darauf sofort mit sodahaltigem Eiswasser durchgeschüttelt, durch ein trockenes Filter gegossen und mit 3 g *p*-Toluidin versetzt. Nach etwa sechstündiger Digestion bei -10⁰ war der betäubende Geruch des Diazoesters verschwunden. Der Rückstand der ätherischen Lösung zeigte — auf Thon gestrichen und 2 bis 3 Mal aus kochendem Petroläther unter Benutzung von Thierkohle umkrystallisirt — den constanten Schmelzpunkt 88.5⁰²⁾ und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Diazoamidobenzoltoluols.

3. Er erzeugt mit α -Naphthylamin das bekannte Phenylazo- α -Naphthylamin. 2.3 g Ester und 2.5 g der Base wirkten 16 Stunden in

¹⁾ Der Methylalkohol wurde nicht nachgewiesen.

²⁾ Noelting, diese Berichte 20, 3005, giebt den Schmelzpunkt zu 85⁰ an. Ich fand auch bei einem nach Noelting dargestellten Präparat — wie bei dem obigen — 88.5⁰.

ätherischer Lösung bei 0° auf einander. Der Verdunstungsrückstand war nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol rein: diamantglänzende, rubinrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 123—124°, identisch mit einem aus Diazobenzolnitrat hergestellten Vergleichspräparat.

4. Er kuppelt mit den verschiedensten aromatischen Basen und Phenolen auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis augenblicklich und äusserst intensiv, zeigt also das typische Verhalten einer normalen Diazoverbindung. Zusatz von Alkohol ist dabei nicht einmal erforderlich, obwohl der Ester sich in Wasser nur wenig löst.

5. Durch Alkalien wird er zu normalem Diazobenzolkalium verseift. In Anbetracht der Bedeutung dieses Versuchs für die Natur des Esters wurde das Verseifungsproduct in Form des β -Naphtholfarbstoffs isolirt:

1 g des frisch bereiteten Präparats blieb unter häufigem Schütteln mit 50 g fünfprocentiger, eiskalter Natronlauge bei 0° in Berührung; nach dieser Zeit war das Oel gelöst und der penetrante Estergeruch nahezu völlig verschwunden. Die alkalische Flüssigkeit — wiederholt mit Aether extrahirt, bis dieser keinen kuppelnden Rückstand mehr hinterliess — wurde durch einen Luftstrom von gelöstem Aether befreit und schied nun auf Zusatz von β -Naphthol sofort den Farbstoff ab, welcher aus Alkohol in den bekannten orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt 133° krystallisirte.

Dass der in dem Diazobenzolmethylester stets nachweisbare Jodgehalt auf eine Beimengung von Monojodbenzol zurückzuführen ist, zeigt sich, wenn man den Ester mit heisser verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Sendet man durch die alkalisch gemachte Zersetzungsflüssigkeit einen Dampfstrom, so bleibt das Hauptproduct — Phenol — zurück, während das Jodbenzol sich verflüchtigt. Dasselbe wurde durch Eintragen in eiskalte, concentrirteste Salpetersäure ¹⁾ in *p*-Jodnitrobenzol übergeführt, welches aus erkaltendem Alkohol in gelblich weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisirte — in jeder Beziehung übereinstimmend mit einem aus käuflichem Jodbenzol vergleichshalber hergestelltem Präparat.

Die Methylierung von normalem Diazobenzolsilber verläuft im Wesentlichen übereinstimmend mit der des Isosilbersalzes, nur dass der durch die Gleichung:



ausgedrückte Process in diesem Fall zur Nebenreaction herabsinkt, während die Bildung von Monojodbenzol und anderer, unten zu erwähnender Producte weitaus in den Vordergrund tritt.

¹⁾ Wie sie neuerdings durch Valentiner und Schwarz in den Handel gebracht wird.

20 g Anilin werden mit 16 g Natriumnitrit und 52 g ($2\frac{1}{2}$ Mol.) 65 procentiger Salpetersäure diazotirt. Die mit Eisstücken versehene Lösung wurde darauf mit so viel Natronlauge von titrimetrisch bestimmtem Gehalt versetzt, dass die Menge derselben den $2\frac{1}{2}$ Molekülen Salpetersäure entsprach, von einigen Flocken abfiltrirt und mit 36.5 g Silbernitrat, gelöst in 100 g Wasser, gefällt. Der sofort ausfallende, aufangs fleischfarbige, bald bellgrau werdende Niederschlag von Diazobenzolsilber wurde sofort abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen, ohne dass es gelungen wäre, ein Filtrat zu erhalten, welches mit R-Salz keine Diazoreaction mehr gab; dieselbe war vielmehr nach Verbrauch mehrerer Liter Eiswasser gerade so intensiv wie am Anfang. Die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser (?) dürfte kaum an dieser Erscheinung Schuld sein, denn der Silbergehalt des Waschwassers war — wenn auch deutlich nachweisbar — ziemlich schwach gegenüber der Intensität der Diazoreaction ¹⁾. Nach dem Auswaschen mit Alkohol (wobei schwache Gasentwicklung bemerkbar ist) und mit Aether wurde das Silbersalz 18 Stunden lang bei 0° mit 200 g Aether und 30 g Jodmethyl im Dunkeln in Berührung gelassen und zwar in einem mit Chlorcalciumverschluss versehenen, offenen Kolben, da die Reaction unter Gasentwicklung verläuft. Die Farbe der Silberverbindung ist am Schluss nicht gelb, sondern grauschwarz. Das ätherische Filtrat enthält als Hauptproduct Monojodbenzol, daneben Diazobenzolmethylester — aber in nur geringer Menge —, ferner ein sehr leicht flüchtiges Oel, dessen Natur unaufgeklärt blieb und Spuren von basischen Substanzen. Das erwähnte Oel konnte durch wiederholte Destillation mit Aetherdampf abgetrennt werden. Das Filtrat vom Silberniederschlag wurde auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit, welches einen grossen Theil jenes Liquidums mit sich führt; das ätherische Condensat — abermaliger Destillation, diesmal unter Benutzung einer langen Glasperlencolonne unterworfen — hinterlässt das leichtflüchtige Oel, während der übergende Aether — auf den ursprünglichen Rückstand gegossen und von diesem wiederum abdestillirt — neue Quantitäten des erwähnten Reactionsproducts dampfförmig fortführt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis der Aether bei der Colonnendestillation keinen Rückstand mehr hinterliess.

Auf solche Weise gelang es, durch Verarbeitung von 100 g Anilin etwa 8 g eines farblosen, leicht beweglichen, etwas stechend und zu-

¹⁾ Trocknes Diazobenzolsilber, das mehrere Wochen aufbewahrt worden war, gab an Wasser keine Substanz mehr ab, welche mit alkalischem R-Salz kuppelte. Es scheint, als enthielte das frisch gefällte Silbersalz eine Beimengung, welche durch das Waschwasser unter Abspaltung von Diazobenzol zerlegt wird und welche sich bei längerem Aufbewahren in trockenem Zustand allmählich von selbst zersetzt.

gleich erfrischend riechenden Oeles zu isoliren. Dasselbe ist in Alkohol, Aether etc. sehr leicht, in Wasser kaum löslich, specifisch leichter wie dieses, giebt mit eisessigsäurem α -Naphthylamin keine Färbung, wird durch heisse Mineralsäuren nicht erkennbar verändert und erzeugt, mit Alkalien erwärmt, eine gelbe Färbung und einen eigenartig betäubenden Geruch, ähnlich dem, welchen unter gleichen Bedingungen Acetaldehyd hervorruft. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung ¹⁾.

Weder mit Phenylhydrazin noch mit Bisulfidlösung reagirt es in bemerkbarer Weise.

Es wurde durch Destillation in drei Fractionen zerlegt:

1. 70—77° 2. 77—95° 3. 95—120°,

von welchen die mittlere 3—4 g, Vor- und Nachlauf zusammen etwa ebensoviel betragen. Hr. Kötchet analysirte die zweite Fraction mit folgendem Resultat:

C = 60.72 — 61.07 H = 9.34 — 8.66 N = 12.12 — 11.27.

Diese Zahlen haben lediglich die Bedeutung ungefährender Orientierung, da nicht die geringste Garantie für die Reinheit des analysirten Präparats gegeben war. Dieselben sind gleichwohl angeführt, weil sie künftigen Experimentatoren von Nutzen sein können ²⁾.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf Diazobenzolsilber — Monojodbenzol — findet sich im ätherischen Rückstand des Silber- resp. Jodsilberfiltrats. Der ursprünglich ausserdem noch darin vorhandene und an seinen Farbreactionen leicht erkennbare Diazobenzolmethylester ist durch die oben geschilderte, des öfteren wiederholte Aetherdestillation zerstört worden. Das Jodbenzol ist in so reichlicher Menge vorhanden, dass es unschwer auf dem Wege fractionirter Destillation in reinem Zustand abgeschieden werden kann. Es sott constant bei 184° (717 mm) und lieferte Hrn. Kötchet bei der Analyse folgende Zahl:

Analyse: Ber. für C₆H₅J.

Ber. Procente: J 62.25.

Gef. » » 62.34.

In eiskalte, sehr concentrirte Salpetersäure eingetragen, erstarrte es augenblicklich zu einem Brei von *p*-Nitrojodbenzol, welches nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol bei 171° constant

¹⁾ Vielleicht kommt diese Eigenschaft einer Beimengung zu.

²⁾ Die Wechselwirkung zwischen Diazobenzolsilber und Jodmethyl verläuft thatsächlich noch viel complicirter als es aus dem Text ersichtlich ist. Ich habe aber von der Beschreibung der Einzelheiten abgesehen, weil es nicht möglich war, über die Natur der verschiedenen (in geringer Menge entstehenden) Substanzen in's Klare zu kommen. Näheres in der Dissertation von H. Kötchet.

schmolz. Dieselbe Verbindung konnte in reichlicher Menge aus dem neben Jodbenzol aufgefangenen Vor- und Nachlauf dargestellt werden, so dass auch diese Fractionen zum grössten Theil aus Monojodbenzol bestehen dürften.

Da sich der Methyl ester des Diazobenzols unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl auf Diazobenzolsilber nur in sehr geringer Menge vorfand, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass 10 g des Salzes mit 40 g Aether und 10 g Jodmethyl nur 4—5 Stunden bei 0° in Berührung blieben; die Ausbeute schien nun in der That reichlicher, aber noch immer stark zurücktretend gegenüber derjenigen an Monojodbenzol. Die Gegenwart von normalem Diazobenzolester in dem gelbbraunen öligen Residuum erkannte man an dem oben erwähnten, äusserst charakteristischen und intensiven Geruch, an den typischen Farbreactionen, welche sämmtlich genau so und unter gleichen Umständen auftreten wie bei dem aus Isodiazobenzolsilber dargestellten Präparat, endlich an der Wirkung heisser, verdünnter Schwefelsäure, welche unter Stickstoffentwicklung Phenol erzeugte. In Folge allzureichlicher Verdünnung mit Jodbenzol waren die explosiven Eigenschaften des Diazobenzolmethylesters verdeckt.

Letzteres war übrigens auch bei dem aus Isosilbersalz hergestellten Product der Fall, wenn das als Ausgangsmaterial benutzte Isodiazobenzolkalium nicht auf's Sorgfältigste durch wiederholte Behandlung mit Alkohol und Aether gereinigt worden war; in solchen Fällen waren ausser beträchtlichen Mengen von Jodbenzol auch der bereits erwähnte flüchtige Körper und geringe Mengen basischer Producte — wahrscheinlich Anilin und Monomethylanilin — nachweisbar. Das Anilin konnte in wenigstens annähernd reinem Zustand als Benzolsulfanilid (Schmelzpunkt 105—107° statt 110°) isolirt werden.

In beiden Fällen — sowohl wenn man normales als Isodiazobenzolsilber methylirt — scheint sich auch Methylphenylnitrosamin, $C_6H_5 \cdot NCH_3 \cdot NO$, zu bilden, allein so wenig, dass seine Gegenwart nicht mit Sicherheit behauptet werden kann.

Unter allen Umständen macht sich die Complication des Reactionsverlaufs beim Diazobenzolsilber in viel höherem Maasse geltend als beim isomeren (vergl. die Einleitung).

p-Bromdiazobenzolmethylester, Br. $C_6H_4 \cdot N : N \cdot OCH_3$.

p-Bromisodiazobenzolsilber, Br. $C_6H_4 \cdot NAg \cdot NO$ — aus dem Isokaliumsalz¹⁾ als weisser voluminöser Niederschlag zu erhalten — löst sich in verdünntem heissem Ammoniak auf, um beim Erkalten

¹⁾ Die Darstellung wird bei anderer Gelegenheit mitgetheilt werden. Das Silbersalz erwies sich — in verdünnt ammoniakalischer Lösung mit R-Salz, Naphtol etc. geprüft — als Glied der Isoreihe.

in weissen seideglänzenden Nadeln auszukristallisiren. Hr. Dr. Böcking analysirte die im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz mit folgendem Resultat:

Analyse: Ber. für $C_6H_4BrN_2OAg$.

Procente: C 23.37, H 1.30, Ag 35.04.

Gef. » » 23.32, » 1.43, » 34.02.

12 g wurden etwa einen Tag im Dunkeln der Einwirkung von 7 g Jodmethyl und 60 ccm Aether bei 0° überlassen. Das im Vacuum verdunstende Aetherfiltrat hinterliess ein bräunliches Oel — ein Gemenge des in der Ueberschrift bezeichneten Esters mit geringen Quantitäten *p*-Bromjodbenzol. Letzteres lässt sich nach Zerstörung des Diazoesters (z. B. durch kochende verdünnte Schwefelsäure) in reinem Zustande isoliren (s. unten).

Parabromdiazobenzolester ist dem nichtbromirten Analogon äusserst ähnlich: ebenfalls ein in Wasser kaum, in den organischen Solventien leicht lösliches Oel, von demselben penetranten und betäubenden, aber in Folge geringerer Flüchtigkeit nicht so intensiven Geruch, ebenfalls beim Erhitzen — wenn auch weniger heftig — explodirend, mit den verschiedensten Basen und Phenolen auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis nach Art einer normalen Diazo-Verbindung sofort Azofarbstoffe liefernd etc. etc.

Da die Beimengung von *p*-Bromjodbenzol auf keine Weise ohne Gefährdung des Diazoesters entfernt werden kann, so wurde auf eine Analyse verzichtet und die Natur der Substanz aus ihrem Verhalten erschlossen:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, verwandelt sie sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung in *p*-Bromphenol, welches erst durch Dampfdestillation, dann durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt wurde und sich identisch zeigte mit einem aus käuflichem *p*-Bromanilin durch Diazotirung hergestellten Präparat.

2. Die ätherische Lösung — zur Entfernung etwa anwesender salpetriger Säure mit sodahaltigem Eiswasser durchgeschüttelt — scheidet auf Zusatz von α -Naphtol bei einigem Stehen in der Kälte das bekannte *p*-Bromphenylazo- α -naphtol, $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, ab, welches nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Benzol constant bei 195° schmolz.

3. In Benzollösung bei Zimmertemperatur der Einwirkung von *p*-Bromanilin überlassen, wird der Ester in das bekannte Diazoamido-*p*-Brombenzol $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ übergeführt, welches nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Benzol-Ligroin den constanten Schmelzpunkt 145° zeigte. Ein aus 2 Molekülen *p*-Bromanilin und 1 Molekül Amylnitrit in ätherischer Lösung hergestelltes Controlpräparat war mit dem aus dem Ester erhaltenen identisch.

4. Alkalien verseifen zu normalem *p*-Bromdiazobenzolsalz. Einige Tropfen des Diazoesters wurden mit abgekühlter halbprocentiger Natronlauge unter Zusatz von Eisstückchen 4—5 Minuten durchgeschüttelt, durch ein genässtes Filter gegossen und durch wiederholtes Ausäthern von etwa unverändertem Oel befreit; die alkalische Lösung zeigte alsdann die charakteristischen Farbreactionen des *p*-bromirten Diazobenzolsalzes; gleichzeitige Anwesenheit von Isosalz war nicht zu constatiren ¹⁾.

Derselbe Erfolg wird durch (etwa 10 Minuten andauerndes) Schütteln des Esters mit Eiswasser, dem einige Eisstückchen zugefügt sind, erzielt; bei gleicher Aufarbeitung wie oben sind auch hier lediglich normale Diazoactionen zu beobachten.

Um die Gegenwart von *p*-Bromjodbenzol im *p*-Bromdiazobenzolmethylester nachzuweisen, kocht man denselben einige Zeit unter Rückflusskühlung mit verdünnter Schwefelsäure und sendet dann nach vorangegangener Alkalisierung (welche den Zweck hat, das gebildete *p*-Bromphenol zurückzuhalten) einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit; *p*-Bromjodbenzol sondert sich in dem milchigen Destillat in glänzenden, breiten, etwas süßlich riechenden Täfelchen auf der Oberfläche ab und kann durch Krystallisation aus heissem Ligroin gereinigt werden; es erwies sich mit einem aus *p*-Bromanilin hergestellten Controlpräparat identisch.

Auch hier gilt, was bereits in Bezug auf die Alkylierung von Isodiazobenzolsilber bemerkt wurde: je reiner das der Methylierung unterworfenen Salz ist, desto weniger ist der Diazoester von Nebenproducten begleitet. Als anfänglich ein nicht durch Krystallisation aus Ammoniak gereinigtes Präparat der Umsetzung mit Jodmethyl unterworfen wurde, fand sich neben dem normalen Reactionsproduct so viel *p*-Bromjodbenzol vor, dass dasselbe aus dem ätherischen Rückstande freiwillig auskrystallisirte.

Die Einwirkung von Methyljodid auf normales *p*-Bromdiazobenzolsilber führt ebenfalls zur Bildung von *p*-Bromdiazobenzolmethylester, oder vorsichtiger ausgedrückt (denn es handelt sich um ölige Substanzen) zur Bildung eines Körpers, welcher keine Unterschiede gegenüber dem eben erwähnten zeigte (die entsprechende Bemerkung gilt auch für den Diazoester aus normalem Diazobenzolsilber). Gleichzeitig entsteht *p*-Bromjodbenzol, welches unter allen Umständen weitaus überwiegend ist. Man ging von reinem krystallisirten *p*-Brom-

¹⁾ D. h. die Kupplungsfarbe war nach dem Ansäuern und Wiederalkaliren nicht merkbar intensiver als vorher. Derartige Versuche werden natürlich stets so angestellt, dass die Lösung halbirt wird und der auf Isosalz zu prüfende Theil mit dem andern, entsprechend unter Zusatz von etwas Alkali verdünnten, verglichen wird.

diazobenzolnitrat aus, das zweckmässig folgendermaassen bereitet wird:

5 g Bromanilin werden mit 12 g Salpetersäure von 62 pCt. gut verrieben und unter äusserer Eiskühlung mit einer Lösung von 4 g Amylnitrit in 10 g absol. Alkohol langsam diazotirt. Nach 20 Min. fügt man noch etwa 5 ccm Alkohol hinzu und bringt das Diazosalz mittels Aether in Form weisser glänzender Nadeln zur Abscheidung.

5 g derselben wurden in Wasser gelöst, mit 3.45 g Silbernitrat und darauf mit der berechneten Menge (405 ccm) $\frac{1}{10}$ normaler Sodalösung vorsichtig unter Rühren und Eiskühlung versetzt; das als schwach gelb gefärbter Niederschlag ausfallende Silbersalz erwies sich — unter gleichen Umständen wie das Isomere mittels R-Salz geprüft — als normales. Es wurde in oben beschriebener Weise 10 Stunden lang der Einwirkung von Jodmethyl überlassen.

Der *p*-Bromdiazobenzolmethylester trat stets — der Versuch wurde des öfteren wiederholt — so sehr gegen das *p*-Bromjodbenzol zurück, dass man sich damit begnügen musste, den sehr charakteristischen Geruch (s. oben), die beim Erwärmen mit Säuren auftretende Stickstoffentwicklung und die intensiven Farbreactionen zu constatiren, welche die verschiedensten aromatischen Basen und Phenole auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkali augenblicklich hervorrufen.



entsteht, wenn (5 g) β -Isodiazonaphthalinsilber ²⁾ mit der äquivalenten Menge Jodmethyl und (20 g) Aether etwa 12 Std. unter Eiskühlung behandelt werden; er hinterbleibt als äusserst zersetzliches, beim Erhitzen verpuffendes Oel, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf weniger Stunden vollständig unter Gasentwicklung und unter Hinterlassung poröser, blasig aufgeblähter Kohle zersetzt. Diese Erscheinung beobachtete man bisweilen schon im Verlauf einer halben Stunde.

Der Ester zeigt in jeder Beziehung den Charakter normaler Diazoverbindungen: er zersetzt sich, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, unter Bildung von Stickstoff und β -Naphthol und kuppelt mit aromatischen Basen und Phenolen auch bei Anwesenheit überschüssigen Alkalis momentan und sehr intensiv. Bei der Zerlegung mit Säuren beobachtet man, dass auch dieser Diazoester mit jodhaltigen Nebenproducten verunreinigt ist: sendet man durch die alkalisch gemachte Zersetzungsflüssigkeit einen Dampfstrom, so hinterbleibt das β -Naphthol neben viel Harz im Rückstand, während sich β -Jodnaphthalin verflüchtigt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dr. Böcking.

²⁾ Näheres über β -Isodiazonaphthalin wird später mitgeteilt werden.

bildete letzteres glänzende weisse Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 54.5° , welche sich in jeder Beziehung identisch zeigten mit einem von Hrn. Prof. Jacobson freundlichst zur Verfügung gestellten Vergleichspräparat.

Das rückständige β -Naphtol wurde nach dem Ansäuern durch Dampfdestillation etc. gereinigt und durch den Schmelzpunkt (122°), Chloroformreaction u. s. w. identificirt.

o-Nitrodiazobenzolmethylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$.

3 g fein gepulvertes *o*-Nitroanilin werden mit etwas Wasser angerieben und mit 7 g conc. Salzsäure (3 Mol.) und der nöthigen Nitritmenge diazotirt. Nach 20 Min. wird die (eventuell filtrirte) Lösung in 25 g 60 procentiger Natronlange unter Kühlung eingetragen, wodurch sich das *o*-Nitroisodiazobenzolnatrium sehr schnell in goldgelben, jodbleibähnlichen, glänzenden Blättchen abscheidet; durch Zusatz von pulverisirtem Aetznatron lässt sich die Menge noch vermehren. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es erst nach einigem Stehen in igelförmig aussehenden Aggregaten. Es ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich und nicht unempfindlich gegen längere Belichtung. Seine Reactionen entsprechen durchaus denjenigen des Nitrosaminroths; das freie, leicht zersetzliche Isodiazohydrat fällt aus der concentrirten Lösung auf Zusatz von Säuren aus. Das Bleisalz bildet eine hellgelbe voluminöse Fällung.

Zur Darstellung des Silbersalzes wird der auf einem Hartfilter möglichst scharf abgesaugte Niederschlag des Natriumsalzes in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt; die so in Form hell strohgelber, seidenglänzender Nadeln abgeschiedene Natriumverbindung liefert ein reines, in gelblich-weissen Flocken sich ausscheidendes Silbersalz, welches von Hrn. Dietrich mit folgendem Ergebniss analysirt wurde:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_3\text{AgO}_3$.

Procente: Ag 39.42.

Gef. » » 39.17.

2 g blieben im Dunkeln mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl unter Verdünnung mit etwa 12 g Aether 24 Stunden unter Eiskühlung in Berührung. Das Jodsilberfiltrat hinterlässt den *o*-Nitrodiazobenzolmethylester als Rückstand der Vacuumverdunstung; er wird durch Lösen in leichtflüchtigem Ligroin, welches ein wenig dunkles Harz ungelöst hinterlässt, gereinigt und bleibt als gelbes, schnell sich bräunendes Oel zurück, das sich als jodfrei erwies und Hrn. Dietrich folgende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: N 23.20.

Gef. » » 23.20.

Der Ester explodirt beim Erhitzen mit lautem Knall und — wenn er in geschlossenen Gefässen aufbewahrt wird — unter Umständen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ¹⁾; er zersetzt sich im offenen Gefäss allmählich von selbst unter Verharzung, so dass ein 5—6 Tage altes Präparat keine Diazoreaction mehr giebt.

Mit aromatischen Basen und (auch alkalischen) Phenollösungen färbt er sich momentan und äusserst intensiv — durchaus wie ein normaler Diazokörper; verreibt man ihn mit alkalischer β -Naphtol-lösung, so scheidet sich der betreffende Azofarbstoff alsbald in reichlicher Menge ab.

Anilin verwandelt den Ester unter reichlicher Harzbildung in das (noch unbekannt) *o*-Nitrodiazoamidobenzol $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$; 2 g, in 20 g Aether gelöst, wurden der Einwirkung von 1 g Anilin 12 Stunden bei Zimmertemperatur überlassen; da das im Vacuum verdunstende Aetherfiltrat einen mit alkalischem R-Salz noch stark kuppelnden Rückstand hinterliess, setzte man die Digestion nach Hinzufügung neuer Mengen Anilin noch 6 Stunden fort. Die ätherische Lösung, die auch jetzt noch deutliche Diazoreaction zeigte, wurde zur Beseitigung überschüssigen Anilins schnell mit eiskalter, sehr verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und im luftleeren Raum verdunstet; sie hinterliess die Diazoamidoverbindung als braune, schmierige, mit sehr viel Harz durchsetzte Masse. Durch Aufnehmen in Benzol und Abscheidung des Harzes mit Ligroin und oftmalige Wiederholung dieser Procedur, welcher schliesslich ein zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle folgte, konnte das reichlich vorhandene Harz beseitigt werden.

o-Nitrodiazoamidobenzol krystallisirt in glänzenden, derben, orangefarbenen Nadeln mit metallischem Oberflächenschimmer vom Schmelzpunkt 104.5° bis 105° , welche sich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig leicht, schwieriger in kaltem Alkohol lösen und mit eisessigsäurem α -Naptylamin sofort (in der Kälte) eine carmoisinrothe Kuppelungsfarbe liefern.

Die nämliche Verbindung entsteht augenblicklich, wenn man eine *o*-Nitrodiazobenzollösung (aus 2 g Nitranilin) mit Anilin (1.3 g) und Natriumacetat (10 g) vermischt ²⁾; die Reinigung bietet in diesem Falle keine Schwierigkeiten.

¹⁾ Einige ccm, zum Zweck der Analyse in einem zugeschmolzenen Glas-kügelchen 24 Stunden aufbewahrt, explodirten sehr heftig, als man das Röhrechen berührte.

²⁾ Zur Darstellung reinen krystallisirten *o*-Nitrodiazobenzolnitrats empfehle ich folgende Vorschrift: 2 g Nitranilin werden mit 4 g 62 procentiger Salpetersäure (= 3 Mol.) und 2.5 g Amylnitrit, gelöst in 5 g absolutem Alkohol, bei 0° diazotirt. Die ev. filtrirte Lösung wird durch Aether gefällt, nachdem zuvor noch 20—30 ccm Alkohol hinzugefügt sind. Das Diazonitrat scheidet sich in

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4O_2$.

Procente: N 23.14.

Gef. » » 23.20. 23.23.

Da *o*-Nitrodiazobenzol — ähnlich wie die Paraverbindung¹⁾ — auch durch die schwächsten alkalischen Agentien äusserst schnell isomerisirt wird, so liefert der Diazoester bei der Verseifung, selbst wenn dieselbe durch viertelstündiges Schütteln mit 0.009 proc. Ammoniak bei 5° bewirkt wird, das Isodiazosalz; auch hier wurde (siehe oben) die wässrig-ammoniakalische Lösung durch wiederholtes Ausäthern zunächst von etwa gelöstem Ester befreit.

Wasser allein (welches sorgfältig von Kohlensäure befreit war) vermag unter gleichen Bedingungen wie oben den *o*-Nitrodiazoester ebenfalls zum Nitrosamin zu verseifen; in diesem Falle wird mit alkalischem R-Salz auch direct eine schwache, aber immerhin deutliche Rothfärbung²⁾ erhalten. Der Aether, welcher zum Ausschütteln unangegriffenen Esters dient, färbt sich übrigens andauernd schwach gelb; auch ist die Verseifungsflüssigkeit selbst nach oft wiederholtem Ausäthern gelbbraun.

p-Nitrodiazobenzolmethylester, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OCH_3$.

Dieser zuerst von v. Pechmann aus *p*-Nitroisodiazobenzolsilber dargestellte Körper zeigt, wie ich bereits früher³⁾ ausführlich erörtert habe, in jeder Beziehung das Verhalten einer normalen Diazoverbindung. Es handelt sich nur noch darum, festzustellen, ob ein mit ihm identisches Product entsteht, wenn normales *p*-Nitrodiazobenzolsilber der Alkylierung unterworfen wird. Die Frage nach der Identität der aus den isomeren Diazoreihen erhältlichen Ester ist an dem Beispiel des v. Pechmann'schen Körpers noch sicherer zu beantworten, als mittels der oben beschriebenen, weil dieser Ester leicht krystallisirt und unschwer in reinem Zustand erhältlich ist.

gelblich-weissen Nadeln oder Blättchen ab, welche beim Kratzen nicht, wohl aber beim Erhitzen verpuffen. Nachträglicher Zusatz: Trotzdem Vorsicht geboten, vergl. die spätere Fussnote.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2) \cdot N_2 \cdot NO_3$.

Procente: N 26.41

Gef. » » 25.91 (von Hrn. Büsdorf).

¹⁾ Diese Berichte 27, 3414.

²⁾ Diese Erscheinung darf nicht als strenger Beweis gelten, dass als primäres Verseifungsproduct normales Diazosalz entsteht, denn auch $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$ zeigt, einige Zeit mit der (Laboratoriums)luft in Berührung, schwache normale Diazoreaction. Die Luft ist aber bei derartigen Versuchen kaum ganz auszuschliessen.

³⁾ Diese Berichte 27, 3412. Inzwischen sind meine (denen Hantzsch's entgegengesetzte) Resultate durch v. Pechmann und Frobenius (diese Berichte 28, 173) bestätigt worden.

Die Darstellung normalen *p*-Nitrodiazobenzolsilbers erheischt wegen der Gefahr theilweiser Isomerisation gewisse Vorsicht. Als Ausgangsmaterial diente reines *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, leicht herstellbar, indem man *p*-Nitrilanilin (10 g) mit 60 proc. Salpetersäure (3 Mol.) anrührt und unter Eiskühlung mit Amylnitrit (10 g), gelöst in absolutem Alkohol (15 g), diazotirt. Die nöthigenfalls filtrirte Lösung (etwa ausgeschiedene Krystalle sind durch wenig Wasser wieder in Lösung zu bringen) scheidet das Diazonitrat auf Zusatz von 50 ccm Alkohol und 100 ccm Aether in glänzend-weißen, breiten Nadeln (10 g) ab, welche beim Erhitzen (nicht beim Reiben auf dem Porzellanteller)¹⁾ verpuffen und sich in trockenem Zustand wochenlang völlig unzersetzt aufbewahren lassen; die Angabe Goldschmidt's²⁾, dass es sich schon nach kurzer Zeit gelb färbt, dürfte wohl auf unvollkommene Reinheit seines Präparates zurückzuführen sein.

5 g dieses Salzes (1 Mol.) und 4 g Silbernitrat (1 Mol.) gelöst in 50 g Wasser, werden unter beständiger Eiskühlung tropfenweis und unter fleissigem Rühren mit einer Lösung von 6.5 g Krystallsoda (1 Mol.) in 500 g Wasser versetzt; der sofort ausfallende eigelbe Niederschlag wird abgesaugt und bis zum Verschwinden der Diazoreaction mit Eiswasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether gewaschen. Er wird möglichst schnell im Vacuum getrocknet und sofort zum Zweck der Methylierung mit Jodmethyl angesetzt; bei längerem Liegen färbt er sich braungelb. Es war unter keinen Umständen zu verhindern, dass sich dem Salze Silbercarbonat beimengte.

Dass hier wirklich ein normales Diazosalz vorliegt, beweist die Rothfärbung, welche mit R-Salz versetztes, 0.017 proc. Ammoniak momentan hervorruft und welche auf Zusatz von Natronlauge in das charakteristische tiefe Violetroth umschlägt; nachweisbare Mengen des Isodiazosilbersalzes sind nicht zugegen, denn der Farbenton erleidet durch Ansäuern und Wiederalkalisiren keine Aenderung. Die isomere Silberverbindung³⁾ verhielt sich bei einem unter gleichen Bedingungen angestellten Kupplungsversuch negativ.

3.5 g Nitrodiazobenzolsilber standen mit 10 g Aether und 3.5 g Jodmethyl 3—4 Stunden in schmelzendem Eis; die schwach nach Formaldehyd riechende Lösung hinterliess in der Luftleere verdunstet einen gelben, am Rande dunkler gefärbten, jodfreien Krystallrückstand, welcher roh bei 75—76°, nach einmaliger Krystallisation aus heissem Lignoïn (Sdp. 105—140°) constant bei 82° schmolz und sich in

¹⁾ Nachträglich: Ein furchtbarer Unglücksfall, welcher sich soeben zutrug und über welchen ich sehr bald warnend berichten werde, hat mich nach dreivierteljährlichem Vertrautsein mit diesem Körper eines Andern belehrt.

²⁾ Diese Berichte 23, 2132.

³⁾ Sie ist auch durch hellere, fast weisse Farbe von der normalen unterschieden.

jeder Beziehung mit dem v. Pechmann'schen, aus Isonitrodiazobenzolsilber dargestellten Diazoester identisch erwies. Auch bei systematischer Aufarbeitung der Mutterlauge konnte keine andere Substanz als diese aufgefunden werden. Zum Ueberfluss wurde dieselbe noch mittels Anilin in das Noelting'sche *p*-Nitrodiazoamidobenzol¹⁾ vom Schmp. 148° übergeführt.

Bei diesem Versuch kommt es sehr auf die Darstellungsmethode des Silbersalzes an; in anderer Weise bereitet, kann es sehr unrein sein und dann Veranlassung zu unwillkommenen Nebenreactionen geben, welche den normalen Veresterungsprocess vollständig überwuchern. Als Beweis diene folgender Versuch:

12 g *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, gelöst in 50 g Wasser, wurden mit $\frac{4}{5}$ Mol. frisch gefälltem Silberoxyd (aus 16 g Silbernitrat) bei Zimmertemperatur in einer Schüttelmaschine 3–4 Stunden durcheinander gearbeitet; das schliesslich sattgelbe Silbersalz abgesaugt und wie oben gewaschen zeigte normale und gar keine Isoreaction. Als 10 g derselben mit 30 g Aether und 10 g Jodmethyl 6–7 Std. bei 0° digerirt wurden, war deutliche Gasentwicklung und äusserst intensiver Geruch nach Formaldehyd wahrnehmbar; der braungelbe Rückstand der ätherischen Lösung zeigte starken Jodgehalt. Er bestand zum grössten Theil aus *p*-Jodnitrobenzol, welchem nur geringe Mengen des v. Pechmann'schen Esters beigemischt waren; ersteres konnte durch alternirende Krystallisation aus kochendem Ligroin und Alkohol unschwer in reinem Zustande (Schmp. 171°) abgeschieden werden; der Ester — an seinen charakteristischen Reactionen erkennbar — war dagegen nicht ganz frei von Jodnitrobenzol und aus diesem Grunde nicht von scharfem Schmelzpunkt zu erhalten.

p-Nitrodiazobenzoläthylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,

wird unter denselben Bedingungen wie das niedere Homologe mittels Jodäthyl aus dem Isosilbersalz erhalten und krystallisirt aus Aether oder Ligroin bei freiwilliger Verdunstung in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättern vom Aussehen des Naphtalins, welche sich bei 24° verflüssigen, sehr zur Ueberschmelzung neigen, in den üblichen organischen Solventien (ausser Ligroin) sehr leicht löslich sind und sich genau so verhalten wie der v. Pechmann'sche Methylester, also auch mit alkalischen Phenollösungen momentan Azofarbstoffe liefern. Die Analyse des Hrn. Dietrich ergab:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.45.

¹⁾ Rasch erhitzt schmilzt es bei 150°. Bei Ueberführung des v. Pechmann'schen Esters in Nitrodiazoamidobenzol entsteht ein rothes Nebenproduct, welches erst durch Krystallisation aus kochendem Benzol beseitigt werden muss.

o-Methyl-*p*-Nitrodiazobenzolmethylester¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{(4)}{\text{N}} : \overset{(1)}{\text{N}} \cdot \text{OCH}_3$,

entsteht aus *o*-Methyl-*p*-Nitroisodiazobenzolsilber unter analogen Bedingungen wie der eben abgehandelte Ester. Er krystallisirt aus erkaltendem Ligroïn in schwach strohgelben, gruppenweis angeordneten glänzenden Nadeln vom Schmp. 94^o, welche sich schon in der Kälte in den üblichen organischen Solventien (ausser Ligroïn) leicht auflösen und in jeder Beziehung — genau wie der *p*-Nitrodiazobenzol-ester — das Verhalten einer normalen Diazoverbindung erkennen lassen; die mit alkalischen Phenollösungen momentan zu erhaltenden Färbungen sind ähnlich denen der v. Pechmann'schen Substanz. Hr. Seitz, welcher die Verbindung darstellte, fand bei ihrer Analyse:

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: N 21.54.

Gef. » » 21.6.

Der entsprechende Aethylester ist ölig und zeigt gleiches chemisches Verhalten.

In ätherischer Lösung der Einwirkung von Anilin überlassen, verwandelt er sich in *o*-Methyl-*p*-Nitrodiazoamidobenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, welches aus erkaltendem Ligroïn oder Alkohol in glänzenden, goldgelben (aus Benzol) resp. orangegelben (aus Alkohol) Nadeln vom Schmp. 122^o krystallisirt und mit eisessigsauerm α -Naphthylamin eine tief orangerothe Farbe giebt, welche beim Erwärmen sofort sehr intensiv wird. Es wurde mit folgendem Ergebniss analysirt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: N 21.87.

Gef. » » 22.1.

Da diese Diazoamidoverbindung noch nicht bekannt ist, so wurde auch das Einwirkungsproduct aus diazotirtem *p*-Nitro-*o*-toluidin (Schm. 127^o) und essigsauerm Anilin hergestellt und mit dem aus dem Diazoester bereiteten Präparat identisch befunden. Hr. Seitz wird gelegentlich ausführlicher über diesen Körper berichten.

Die Darstellung normalen *o*-Methyl-*p*-Nitrodiazobenzolsilbers ist nicht gelungen. Als eine Lösung von reinem, krystallisirtem Diazonitrat²⁾ mit der berechneten Menge Silbersalpeter und darauf mit

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. Seitz.

²⁾ Vorschrift zur Darstellung: 5 g Nitrotoluidin (Schmp. 127^o) werden mit 10 g Salpetersäure (62 pCt.) angerührt und mit 5.5 g Amylnitrit in 20 g absolutem Alkohol unter äusserer Eiskühlung diazotirt. Die klare Lösung, aus welcher sich bisweilen schon freiwillig etwas Diazonitrat ausscheidet, wird mit 30 ccm Alkohol und darauf mit Aether versetzt. Das Diazosalz krystallisirt in schwach strohgelben, breiten, glänzenden Nadeln aus, die bei 97^o verpuffen. Stickstoffbestimmung von Hrn. Seitz: N 24.4 (ber. 24.7).

$\frac{1}{10}$ normaler Sodalösung tropfenweis unter Eiskühlung versetzt wurde, erwies sich das fleischfarbig ausfallende Silbersalz grösstentheils als Carbonat, dem nur geringe Mengen der normalen Diazoverbindung $C_6H_5CH_3 \cdot NO_2 \cdot N:N \cdot OAg$ beigemengt waren. Als bei einer Wiederholung des Versuchs die Soda durch $\frac{1}{10}$ normale Natronlauge ersetzt wurde, resultirte ein Gemisch von wenig normalem mit viel Isodiazosilbersalz.

Ebensowenig konnte die gesuchte Verbindung durch Schütteln des Diazonitrats mit Silberoxyd erhalten werden. Das (stets dunkelbraune) Reactionsproduct gab intensive Isodiazoreaction. —

Bezüglich der Constitution der normalen Diazokörper wiederhole ich meine kürzlich ¹⁾ ausgesprochene Ansicht heute mit noch grösserer Bestimmtheit: dass nämlich in den Diazosalzen das mit dem negativen Ion verbundene Stickstoffatom fünfwerthig functionirt. Man kennt meines Wissens keine salzartige Stickstoffverbindung, in welcher dieses Element als dreiwertiges mit einem negativen Complex (Cl, NO_3 etc.) verbunden wäre; seine Fähigkeit zur Bildung metallähnlicher (Ammonium-) Radicale scheint also erst mit der Pentavalenz in Wirksamkeit zu treten. Die übliche Diazobenzolchloridformel $C_6H_5 \cdot N:N \cdot Cl$ steht daher mit der Erfahrung im Widerspruch. Für die (nicht ionisirbaren) Diazoester, Diazoamido- und Azokörper, ebenso für die Isodiazoverbindungen und das Fischer'sche Diazosulfonat liegt natürlich keine Veranlassung zur Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms vor.

Den oben gestellten Forderungen genügt übrigens nicht nur das neulich ¹⁾ von mir zur Erwägung empfohlene Symbol $(Alph \cdot \overset{+}{N} : \overset{-}{N}) \bar{X}$, sondern auch das ältere Blomstrand-Strecker-Erlenmeyer'sche $Alph \cdot N:N$, welches mir viel ernstere Beachtung zu verdienen scheint,

\bar{X}

als man ihm bisher schenkte. Die von V. Meyer-Jacobson dagegen vorgebrachten Bedenken ²⁾ kann ich nicht theilen.

Ob man dem „labilen Diazosulfonat“ die V. Meyer-Jacobson'sche Formel $C_6H_5 \cdot N:N$ oder etwa die folgende: $(C_6H_5 \cdot \overset{-}{N} : \overset{+}{N} \cdot SO_3) \overset{+}{K}$ zuertheilt ³⁾, — in beiden Fällen erscheint die Verbindung (was auch

¹⁾ Diese Berichte 27, 3417.

²⁾ Lehrbuch II, S. 301. Ich finde, die Diazochloridformel $C_6H_5 \cdot N:N$

$\overset{Cl}{|}$

verträgt sich sehr wohl mit dem Farbstoffsymbol $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Man braucht nur ein intermediäres Additionsproduct anzunehmen.

³⁾ Ich betonte von Anfang an, dass es nicht meine, sondern des Entdeckers Hrn. Hantzsch's Aufgabe ist, eine geeignete Formel durch Versuche

den Thatsachen entspricht) als naher Verwandter der normalen Diazosalze; der wesentliche Unterschied, welchen ich lange vor Hrn. Hantzsch auf's Bestimmteste ¹⁾ ausgesprochen habe, wäre nur der, dass das Radical ($C_6H_5N_2$) im labilen Salz kein Ion ist. Von Stereochemie braucht nicht die Rede zu sein.

Die besonders leicht erfolgende Ablösung des Complexes (SO_3K) vom fünfwerthigen Stickstoffatom (auf welcher die von mir festgestellten Sulfitreactionen des Salzes beruhen) steht mit keiner Erfahrungsthatsache im Widerspruch.

Den Hrn. Dr. Meimberg und Dr. Böcking habe ich wiederum für ihre werthvolle Hülfe meinen wärmsten Dank auszusprechen ²⁾.

Zürich, chemisch-analytisches Laboratorium des Polytechnicums.

Nachträgliche Schlussbemerkungen gegen Hrn. Hantzsch.

Ich bin in meinem schon seit einiger Zeit feststehenden Entschluss, etwa noch folgende kritische oder speculative Arbeiten des Hrn. Hantzsch unbeachtet zu lassen, durch die mir soeben zugehende Publication (diese Berichte 27, 3527) noch bestärkt worden. Auch in dieser hätte ich wiederum — wie früher — unrichtige und mangelhaft überlegte Behauptungen, den Thatsachen nicht entsprechende Darstellungsweise, logische Verstösse, experimentelle Fehler etc. nachzuweisen; ich verzichte aber diesmal und in Zukunft auf eine Kritik, weil ich mich dieser wenig angenehmen Aufgabe nachgerade oft genug unterzogen habe.

Indem ich die Discussion meinerseits schliesse ³⁾ (fernere Arbeiten des Hrn. Hantzsch werde ich ignoriren, ausser, wenn sie wesentlich

festzustellen. Ich hielt es nur für meine Pflicht, darauf hinzuweisen, dass irgend eine Strukturformel ebenso zweckmässig oder noch zweckmässiger sei, als die Stereoformel des Hrn. Hantzsch, vergl. meine Bemerkungen in diesen Berichten 27, 2586, 2938, 3420.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2939 im Text und in der Anmerkung; vergl. ferner die Fussnote S. 2934.

²⁾ In der letzten Mittheilung muss es S. 3415, Zeile 13 von unten statt »Na« heissen (OH), wie sich schon aus dem Zusammenhang ergibt.

³⁾ Aus Gründen auch persönlicher Natur: wer meine Arbeiten beim Durchlesen der Hantzsch'schen vergleichend zu Rathe zieht, wird sich überzeugen, dass dieser Autor (indem er z. B. Wesentliches verschweigt oder mich falsch citirt oder mir Aeusserungen zuschreibt, die ich niemals gethan habe) die Thatsachen in einem Lichte darstellt, welches geeignet ist, die Leistungen Anderer verkleinert und die eigenen entsprechend vergrössert erscheinen zu lassen. Nachdem ich die Berechtigung seines Tadels erst kürzlich (diese Berichte 27, 3412, vergl. auch v. Pechmann und Frobenius, ebenda 28, 173) beleuchtet habe, werde ich denselben jetzt und zukünftig ruhig über mich ergehen lassen.

neue Thatsachen enthalten sollten), erlaube ich mir, den jetzigen Sachverhalt kurz zusammenzufassen:

Es fehlt nach wie vor an jeglichem Beweis für die Structuridentität der benzoldiazosulfonsauren Salze; alle bekannten Thatsachen finden z. B. in der schon neulich von mir empfohlenen V. Meyer-Jacobson'schen Formel des »labilen« Salzes
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}:\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{SO}_3\text{K}$$
 einen völlig befriedigenden Ausdruck.

Die Möglichkeit der Stereomerie — stets¹⁾ von mir zugegeben — ist auch jetzt unbestreitbar.

Sollte sie einmal bewiesen werden, so würde aus ihr — wie ich schon in meiner ersten Kritik bemerkte¹⁾ — keineswegs auch diejenige der Diazo- und Isodiazohydrate zu folgern sein, denn es liegt zur Zeit nicht die mindeste Veranlassung vor, das Isomerieverhältniss der letzteren für gleichartig mit demjenigen der Sulfonate zu erklären. Die Glieder des einen Isomeriepaars verhalten sich vielmehr wesentlich anders zu einander wie diejenigen des anderen. Es wäre daher möglich, dass die Hantzsch'schen Diazosulfonate raumisomer, meine Diazohydrate aber structurisomer sind.

Auch ein directer Beweis für die Raumisomerie der Diazohydrate existirt nicht; die schon in meiner ersten Kritik geäußerten Bedenken sind inzwischen eher vermehrt als vermindert; kein einziges ist durch Hrn. Hantzsch zerstört worden. Wenn derselbe z. B. die ausserordentlich grossen Basicitätsunterschiede darauf zurückführt, dass
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$
 »metallähnlich«,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$
 aber »metalloidähnlich« ist, so giebt er damit zu, dass er jene fundamental wichtige Thatsache vom sterischen Standpunkte eben nicht erklären kann. Die Möglichkeit der Raumisomerie der Diazohydrate — ebenfalls von Anfang an von mir eingeräumt — ist auch jetzt nicht zu widerlegen.

Die Existenz stereomerer Diazoverbindungen im Allgemeinen halte ich — ich wiederhole²⁾ es — durchaus nicht für unwahrscheinlich. Ich werde selbst bemüht sein, solche aufzufinden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2588.

²⁾ Diese Berichte 27, 2939.