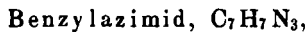


Die Verbindung ist ganz ohne den unangenehmen Geruch und die stark giftige Wirkung der Dämpfe, welche die aromatischen Nitrosohydrazine, insbesondere das Nitrosophenylhydrazin, zeigen; sie ist ferner ausserordentlich beständig, wie schon aus dem Verhalten gegen siedendes Wasser hervorgeht, durch welches Nitrosophenylhydrazin total zersetzt wird. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid oder 15-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade wird die Nitrosoverbindung unverändert zurückerhalten. Dagegen wird die Substanz durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in ein leicht bewegliches Oel von eigenartigem Geruch verwandelt. Dasselbe bildet sich aus der Nitrosoverbindung durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und müsste demnach nach Analogie der rein aromatischen Nitrosohydrazine als



angesprochen werden.

0.1820 g Sbst.: 49.83 ccm N (19.6°, 757.5 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.48. Gef. N 31.37.

Das Oel siedet unter 23 mm Druck bei 108°, bei gewöhnlichem Druck wird es beim Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Bei starker Ueberhitzung explodirt die Substanz heftig und unter Feuererscheinung. Das zeigte sich, als ein zufällig stark erhitztes Glaskügelchen für die Analyse gefüllt werden sollte. Ein Benzylester der Stickstoffwasserstoffsäure konnte durch Natriumalkoholat verseifbar sein; es gelang aber nicht, auf diesem Wege stickstoffwasserstoffsäures Natrium, bezw. das entsprechende Silbersalz zu erhalten.

Sowohl bei der Nitrosoverbindung als bei ihrem Anhydroproduct ist in Rücksicht zu ziehen, dass auch die Benzylgruppe mitreagiren könnte, und deshalb bedarf die Structur dieser Verbindungen noch der weiteren Aufklärung.

447. A. Wohl und H. Schiff: Ueber Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone).

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Vor einigen Jahren erhielt Curtius¹⁾, indem er wässrige Lösungen von Diazobenzolsulfat und Hippurylhydrazin auf einander einwirken liess, einen Körper, dem er die Constitution



und den Namen symm. Hippurylphenylbuzylen beilegte, indem er

¹⁾ Diese Berichte 26, 1263.

den hypothetischen Stickstoffwasserstoff NH:N.NH.NH_2 Buzylen nannte, um die Analogie mit dem Kohlenwasserstoff Butylen anzuzeigen.

Solche Condensationsproducte von Diazoverbindungen mit Hydrazinen darzustellen, war schon früher bei den aromatischen Hydrazinen vielfach versucht worden, aber ohne Erfolg. Dieselben galten, wie auch Curtius annahm, als nicht existenzfähig. Dabei wurde wohl die Beziehung der erwarteten Verbindungen zu den Diazoamidokörpern hervorgehoben, aber nicht versucht, die bekannte Darstellungsweise der Diazoamidoverbindungen, nämlich das Arbeiten in essigsaurer statt in mineralsaurer Lösung, auch auf den vorliegenden Fall anzuwenden. Noelting und Michel sind zwar auf diese Weise vorgegangen, aber gerade beim freien Hydrazin, das überhaupt kein fassbares Condensationsproduct liefert.

Als jedoch der Eine von uns gleichzeitig¹⁾ mit der oben erwähnten Arbeit von Curtius diese Methode auf aromatische Hydrazine anwandte, indem er in essigsaurer Lösung Diazobenzol auf Phenylhydrazin einwirken liess, erhielt er das einfachste, aromatisch substituirte Condensationsproduct dieser Reihe, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_4\text{H}_2\text{.C}_6\text{H}_5$, damals als Diazohydrazobenzol bezeichnet.

Es wurde dabei schon darauf hingewiesen, dass ausser der von Curtius gewählten Formel noch eine Reihe anderer, zunächst gleichberechtigter Formeln für diese Verbindungen in Betracht kämen und eine nähere Untersuchung dieser Frage in Aussicht genommen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der damals gestellten Aufgabe.

Es sei zunächst die Nomenclatur der Körperklasse erörtert.

Gegen die Einführung des Gruppennamens »Buzylen« ist einzuwenden, dass die Stickstoffwasserstoffkette, die dadurch zu einem Kohlenwasserstoff in Analogie gestellt wird, in allen ihren Derivaten eine wesentliche Eigenschaft nicht besitzt, die bei der Aufstellung von Radicalen berücksichtigt zu werden pflegt, nämlich die relative Beständigkeit. Auch würde zur Benennung der beiden, wie später gezeigt werden wird, thatsächlich existirenden Isomeren, z. B.



die weitere Einführung neuer unterscheidender Bezeichnungen nothwendig sein.

Es ist wohl praktisch am einfachsten, die Benennung von den Namen der zusammentretenden Componenten abzuleiten, und diese Nomenclatur steht auch mit dem chemischen Charakter der Verbindungen im besten Einklange.

Die Diazogruppe $\text{R}_1\text{.N.N.}$ kann sich, wie die neueren Forschungen auf diesem Gebiete gezeigt haben, in zwei Hauptformen mit einem

¹⁾ Diese Berichte 26, 1587.

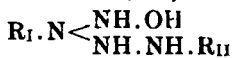
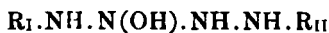
einwerthigen Atom oder Radical R_{II} verbinden, entsprechend den Formeln $R_I \cdot N : N$ und $R_I \cdot N : N \cdot R_{II}$. Verbindungen der ersten Klasse, in der das eine Stickstoffatom fünfwerthig auftritt, bilden sich, wenn R_{II} ein Atom oder Radical von stark negativem Charakter ist. Diesem gegenüber ist also der Rest $R_I \cdot N : N$ basischer Natur; es sind dies die Diazoniumverbindungen. Die andere Form tritt auf, wenn R_{II} basisch, indifferent oder schwach sauer (z. B. CN) ist. Dann verhält sich der damit verbundene Rest $R_I \cdot N : N$ wie das Radical einer Säure. Insbesondere sind die Diazoamidoverbindungen ihren Eigenschaften nach ganz ausgesprochenermaassen Säureamide und werden auch dementsprechend in der Nomenclatur behandelt. Derivate von Diazoverbindungen mit Hydrazinen würden hiernach als Säurehydrazide aufzufassen und als Diazohydrazide zu bezeichnen sein, also z. B. die beiden oben genannten Körper als Bromdiazobenzolphenylhydrazid, bezw. Diazobenzolbromphenylhydrazid.

Geht man von dieser Voraussetzung aus, so ist zur Feststellung der Constitution der Verbindungen nur noch zu entscheiden, ob dieselben, wie Curtius und alle anderen Autoren ohne Weiteres annahmen, als symm. Hydrazid, $R_I \cdot N : N \cdot NH \cdot NH \cdot R_{II}$, oder etwa als *as*-Hydrazid, $R_I \cdot N : N \cdot N \cdot R_{II}$

NH_2 , anzusprechen sind.

Man kann die Frage nach der Structur dieser Körperklasse aber auch auf allgemeinerer Grundlage erörtern.

Eine Diazoverbindung $R_I \cdot N : N \cdot OH$ kann mit einem Hydrazin, $R_{II} \cdot NH \cdot NH_2$, auf folgende vier Arten zu einem Zwischenproduct zusammentreten:



Aus diesen vier hypothetischen Additionsproducten erhält man bei Abspaltung der Hydroxylgruppe mit je einem anderen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome neun von einander verschiedene Formeln für die Verbindung $R_I(N_4H_2)R_{II}$, die alle Möglichkeiten erschöpfen.

Von diesen 9 Formeln entsprechen zwei dem Diazoniumtypus, können also als ausgeschlossen gelten. Drei Formeln sind symmetrisch. Wie oben schon erwähnt ist und im experimentellen Theil durch mehrfache Beispiele belegt werden wird, sind die Verbindungen $R_I(N_4H_2)R_{II}$ und $R_{II}(N_4H_2)R_I$ sicher von einander verschieden, ein

Hier erscheint es ohne Weiteres verständlich, dass die isomeren Diazohydrazide verschiedene Tetrazone und diese leicht unter Stickstoffverlust als Hauptproducte der Zersetzung die entsprechenden Diazoamidverbindungen liefern.

Ganz in Uebereinstimmung damit steht es, dass weder das Hydrazin selbst, noch secundäre asymmetrische Hydrazine — geprüft wurden Methyl- und Benzyl-Phenylhydrazin — Diazohydrazide bilden.

Die Bisdiazotetrazone, in denen sich acht Stickstoffatome in directer Bindung finden, können auch als Octazone bezeichnet werden; sie enthalten die längste, bisher erhaltene Stickstoffkette.

Die aromatischen Diazohydrazide geben ausser den erwähnten Tetrazonen keine Derivate, an denen ihre Structur weiter geprüft werden könnte; vielmehr lassen alle diesbezüglich untersuchten Agentien die Verbindungen entweder unverändert oder bewirken — meist schon in der Kälte — totale Zersetzung. Es zeigte sich jedoch, dass die Beständigkeit der Körper mit der basischen Natur des verwendeten Hydrazins wächst und die Diazoderivate des Methyl- und Benzyl-Hydrazins in Aldehydverbindungen überführbar sind. An den Letzteren hat sich die oben abgeleitete Formel eindeutig verificiren lassen.

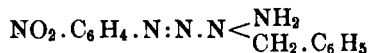
Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5$, giebt (vgl. die vorstehende Abhandlung) durch partielle Reduction ziemlich glatt das Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH:N:CH \cdot C_6H_5$.

Dieses Hydrazon, das nur noch ein vertretbares Wasserstoffatom enthält, liefert mit Nitrodiazobenzol das Benzaldehydderivat eines Diazohydrazids, dem eindeutig die Formel

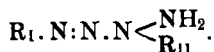


zukommt.

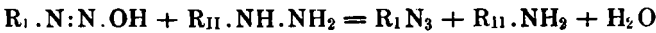
Wird das aus Benzalazin erhaltene Benzalbenzylhydrazon durch Säuren gespalten, so erhält man Benzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$; dieses liefert mit Nitrodiazobenzol in ganz normaler Weise das Diazohydrazid, und aus diesem lässt sich eine Benzaldehydverbindung darstellen, die sich mit der aus Benzalbenzylhydrazon erhaltenen identisch erwies. Damit ist für das Diazohydrazid aus Benzylhydrazin die Formel:



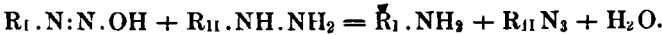
festgelegt, entsprechend dem Typus der oben^{er}örterten allgemeinen Formel 2:



Die Bildung der Diazohydrazide aus ihren Componenten erfolgt keineswegs glatt, die Ausbeute beträgt in der Regel nur 20—40 pCt., in einem Falle bis zu 70 pCt. Daneben erfolgt auch hier die Reaction, die nach den früheren Untersuchungen von Griess, E. Fischer u. A. beim Arbeiten in mineralsaurer Lösung ausschliesslich beobachtet wurde. Es bilden sich die beiden möglichen Amine und Diazoimide, entsprechend den Formeln:



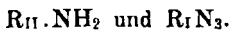
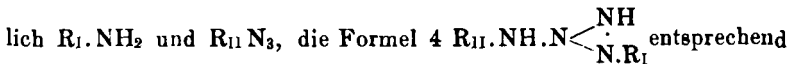
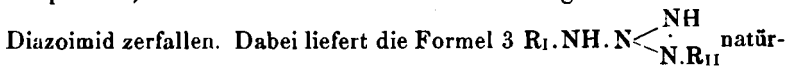
und



Von diesen beiden Reactionen überwiegt die Erstere bei weitem, wie dies übrigens auch Curtius bereits angeht. Die vier Verbindungen lassen sich in der vom Diazohydrazid abfiltrirten wässrigen Lösung nachweisen. Die Diazoimide sind im Allgemeinen darin ölig suspendirt.

Es scheint jedoch nicht, dass die genannten Substanzen, wie dies bisher meist angenommen wurde, durch theilweise Zersetzung aus den Diazohydraziden entstanden sind, da die Menge der Nebenproducte in keinem Verhältniss zu der grösseren oder geringeren Zersetzlichkeit des betreffenden Diazohydrazids steht. Im Gegentheil wurden theilweise bei der Darstellung der allerbeständigsten Diazohydrazide die schlechtesten Ausbeuten erhalten, sodass anzunehmen ist, dass diese Substanzen im Laufe einer von der Bildung der Diazohydrazide unabhängigen Reaction entstehen.

Es erscheint von vornherein wahrscheinlich, dass beim Zusammenreffen von Diazoverbindungen und Hydrazinen nicht nur eine Zwischenform entstehen und auch die Wasserabspaltung in mehr als einem Sinne erfolgen wird. Je nach der Beweglichkeit der Wasserstoffatome bei verschiedenen substituirtten Componenten wird die Reaction mehr in der einen oder anderen Richtung verlaufen. Die entstehenden asymmetrischen Diazohydrazide sind die beständigen Formen, die anderen, wie sie den oben angeführten Formeln 3 und 4 entsprechen, werden insbesondere in saurer Lösung leicht in Amin und Diazoimid zerfallen. Dabei liefert die Formel 3



Auch der Zerfall der festen Diazohydrazide beim Stehen für sich oder beim Erwärmen in einem indifferenten Lösungsmittel, wobei Diazoimide und Amine entstehen, ist wohl so zu deuten, dass eine Umlagerung in die isomeren Formen 3 und 4 vorangeht, die dann in der erörterten Weise zerfallen. Für eine vorausgehende Umlagerung

spricht insbesondere der ausserordentlich langsame Verlauf der Reaction in der Kälte.

Ist die Möglichkeit der Wasseranlagerung vorhanden, so erfolgt der Zerfall der Diazohydrazide dagegen im Sinne der Rückbildung der Componenten; es werden also beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Hydrazin und das der Diazoverbindung entsprechende Phenol, beim längeren Erwärmen alkoholischer Lösungen Hydrazin und der der Diazoverbindung entsprechende Kohlenwasserstoff erhalten.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung der Diazohydrazide wurde entsprechend der von dem Einen von uns früher gegebenen Vorschrift eine salzsaure Diazolösung bereitet, dieselbe mit Natriumacetat essigsauer gemacht, stark gekühlt und dann zu einer kalten, verdünnten, essigsauen Lösung der berechneten Menge, bzw. eines kleinen Ueberschusses an Hydrazin auf einmal zugefügt und gut geschüttelt. Wenn bei genügend tiefer Temperatur gearbeitet ist, tritt hierbei keine Gasentwicklung ein. Das in Wasser unlösliche Diazohydrazid fällt meist momentan in Form eines im Allgemeinen amorphen, manchmal auch krystallinischen Niederschlages aus; bisweilen scheidet sich auch das Diazohydrazid zunächst ölförmig ab und erstarrt allmählich.

In vielen Fällen schien sich im ersten Augenblick ein Zwischenproduct auszuschcheiden, da eine vorübergehende Färbung, die von der schliesslichen Farbe des Diazohydrazids abwich, beobachtet wurde; die alphy substituirten Diazohydrazide können sich auch in mineral-saurer Lösung bilden.

Die Diazohydrazide sind ausnahmslos feste, meist gut krystallisirende Substanzen. Ihre Farbe variirt von gelb bis braun, nur beim Benzylhydrazin wurde ein ungefärbtes Diazohydrazid erhalten. In Alkohol, Aether, Aceton und Benzol sind sie mehr oder minder leicht löslich, stets wesentlich schwerer in Ligroïn; in Wasser und verdünnten Säuren sind sie im Allgemeinen unlöslich. Nur die Derivate der stark basischen Hydrazine sind merklich löslich in Wasser und in verdünnten Säuren, und sowohl beim Aufbewahren wie bei chemischen Eingriffen wesentlich beständiger.

Beim Erhitzen auf dem Spatel oder bei Berührung mit einem heissen Glasstabe verpuffen die Diazohydrazide, bisweilen ziemlich heftig. Gegen Reiben oder Stoss sind sie nicht empfindlich. Im Röhrchen erhitzt, schmelzen sie unter Gasentwicklung, einige verpuffen hierbei auch auf einmal. Bei Allen jedoch hängt die Höhe des beobachteten Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punktes wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens ab.

Diejenigen Diazohydrazide, die wie z. B. das Diazobenzoesäurephenylhydrazid, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, in Alkalien löslich sind, reduciren Fehling'sche Lösung.

In Folge der überaus leichten Zersetzlichkeit der meisten Diazohydrazide ist es nicht leicht, dieselben analysenrein zu erhalten, auch wenn sie zu jeder Bestimmung frisch dargestellt, bezw. umkrystallisirt werden. Man muss sich in Folge dessen theilweise mit weniger genauen Analysenzahlen begnügen. Wegen der explosionsartigen Zersetzung, die sie beim Erhitzen erleiden, müssen die Diazohydrazide stets mit feinem Kupferoxyd gemischt verbrannt werden.

Fassbare Derivate der aromatischen Diazohydrazide sind allein durch Oxydation derselben erhalten worden, und auch diese sind nur unter ganz genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen erhältlich. Von den geprüften Oxydationsmitteln, Wasserstoffsperoxyd, Ferrichlorid, Kaliumferricyanid, Kaliumpersulfat und Kaliumpermanganat, führte nur das Letztere zum Ziel.

Die Oxydationsproducte sind auch im trocknen Zustande sehr zersetzliche Körper. Sie sind in der Regel hell gefärbt und werden an der Luft und am Licht oberflächlich rasch dunkel. Beim Erhitzen, beim Reiben oder beim Schlag explodiren sie mit ziemlich heftigem Knall. Wenn auch ihre Explosivität bei Weitem geringer ist, als beispielsweise die der trocknen Diazoniumsalze, so ist beim Arbeiten mit Mengen, die etwa 0.5 g übersteigen, immerhin einige Vorsicht geboten. Im Röhrchen erhitzt, zeigen sie einen ziemlich scharfen Explosionspunkt. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lignoïn, mehr oder minder leicht löslich. In der Lösung beginnen sie jedoch momentan, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. Auch die beständigsten dieser Oxydationsproducte sind in Lösung etwa nach einer Viertelstunde vollkommen zersetzt, sodass es nur in wenigen Fällen möglich ist, sie durch Umlösen zu reinigen. Lässt man nach vollkommener Zersetzung das Lösungsmittel verdampfen, so hinterbleibt, wenn man vom Oxydationsproduct des Diazohydrazids, $\text{R}_I \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{R}_{II} \end{smallmatrix}$, ausgegangen ist, neben öligen Zersetzungsproducten die Diazoamidoverbindung $\text{R}_I \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}_{II}$.

Diazobenzolphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Die Substanz ist schon von dem Einen von uns beschrieben worden ¹⁾.

Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es zweckmässig, den Niederschlag möglichst schnell von der, viel öliges Diazobenzolinid enthalten-

¹⁾ l. c.

den Flüssigkeit zu trennen; zu diesem Zwecke giesst man das ganze Reaktionsgemisch erst durch ein Dratsieb, bringt dann das in kugelligen Aggregaten ausgeschiedene Diazohydrazid auf ein Saugfilter, wäscht es nach einander mit kaltem Wasser, Alkohol und Ligroïn aus und lässt es schliesslich an der Luft trocknen. Die Ausbeute beträgt 6–7 g.

Die Substanz ist auf diese Weise bereits ziemlich rein. Man kann sie aus einem Gemisch von einem Theil Schwefelkohlenstoff mit vier Theilen Ligroïn umkrystallisiren und erhält sie dann in dunkelgelben, derben, rechteckigen Tafeln, die, im Röhrchen erhitzt, bei 70–73° unter Gasentwicklung schmelzen.

Durch Reduction in ätherischer Lösung mittels Aluminiumamalgams wurde Phenylhydrazin erhalten.

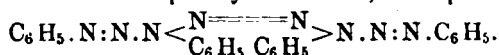
Bei der leichten Zersetzbarkeit der Substanz ergab die Analyse nicht sehr befriedigende Zahlen. Bei der Verbrennung giebt der Körper zwar schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur einen Theil seines Stickstoffs ab, doch verbrennt die zurückbleibende, stickstoffhaltige Kohle sehr schwer.

0.1410 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 0.3899 g CO₂. — 0.1732 g Sbst.: 42.0 ccm N (25°, 759 mm).

C₁₂H₁₂N₄. Ber. C 67.85, H 5.69, N 26.46.

Gef. » 67.10, 68.26, » 6.13, » 27.01.

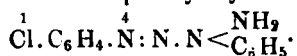
Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon, Schmp. 51–52°,



5 g Diazobenzolphenylhydrazid werden in 35 ccm Aether gelöst und mit 130 ccm einer 1-procentigen Kaliumpermanganatlösung unter kräftiger Kühlung etwa eine Viertelstunde an der Turbine durchgerührt. Dann wird das Gemenge vorsichtig mit schwefliger Säure bis zur Lösung des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds versetzt und schnell filtrirt. Das auf dem Filter zurückbleibende schwefelgelbe Bisdiazotetrazon wird mit Wasser, Alkohol, wenig Aether und Ligroïn gewaschen.

Die Ausbeute ist ausserordentlich gering. Die Substanz ist ungemeyn zersetzlich und konnte nicht in hinreichender Menge rein genug erhalten werden, um analysirt zu werden. Doch ist ihre Constitution wohl durch die Analogie mit den übrigen, dargestellten und auch analysirten Bisdiazotetrazonen festgestellt.

1.4-Chlordiazobenzolphenylhydrazid, Schmp. 78°,

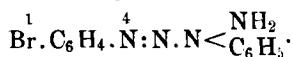


Ausbeute aus 5 g *p*-Chloranilin etwa 4 g.

0.1465 g Sbst.: 20.9 ccm N (18.5°, 744 mm).

C₁₂H₁₁N₄Cl. Ber. N 22.77. Gef. N 23.15.

1.4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid, Schmp. 79°,



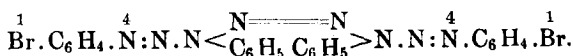
Ausbeute aus 5 g Bromanilin 3–4 g.

0.1777 g Sbst.: 28.4 ccm N (15°, 772 mm). — 0.2459 g Sbst.: 0.1610 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Br}$. Ber. N 19.28, Br 27.46.

Gef. » 19.12, » 27.86.

Bis-1.4-bromdiazobenzoldiphenyltetrazon, Schmp. 60°,



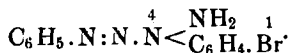
10 g *p*-Bromdiazobenzolphenylhydrazid werden in 220 ccm absolutem Aether gelöst und mit 190 ccm 1-procentiger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung etwa eine Viertelstunde an der Turbine durchgerührt. Es hat sich dann eine hellgelbe Substanz ausgeschieden, die oben schwimmt. Da dieselbe durch schweflige Säure zersetzt wird, so kann man das Mangansuperoxyd nicht wie bei der Darstellung der anderen Bisdiazotetrazone in Lösung bringen. Es zeigte sich noch am vortheilhaftesten die oben schwimmende Substanz möglichst vollständig mit dem Spatel von dem Brei abzuheben und sehr vorsichtig, wegen der Gefahr einer Explosion, auf Thon zu streichen. Die Substanz ist jetzt noch durch Mangansuperoxyd verunreinigt.

Zur Reinigung bringt man die Substanz in kleinen Portionen in ein Schälchen und verreibt sie mit der zur Lösung erforderlichen Menge Aether. Die ätherische Lösung wird filtrirt und die Hauptmenge des Aethers in einer Schale durch Darüberblasen eines kräftigen Luftstromes schnell verdampft. Die ausgeschiedene Substanz wird von dem Rest des Aethers durch Abfiltriren getrennt und mit wenig Alkohol, dann mit Aether, schliesslich mit Ligroin gewaschen und an der Luft getrocknet.

0.1799 g Sbst.: 29.7 ccm N (18.5°, 764 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{Br}_2$. Ber. N 19.42. Gef. N 19.24.

Diazobenzol-1.4-bromphenylhydrazid, Schmp. 69°,



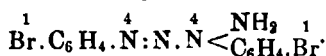
Ausbeute ausserordentlich gering. Die Substanz ist noch wesentlich leichter zersetzlich als die isomere Verbindung, von der sie sich durch den um 10° niedrigeren Explosionspunkt unterscheidet.

0.1604 g Sbst.: 26.5 ccm N (15°, 756 mm). — 0.2293 g Sbst.: 0.1494 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Br}$. Ber. N 19.28, Br 27.46.

Gef. » 19.34, » 27.73.

1.4-Bromdiazobenzol-1.4-bromphenylhydrazid,
Schmp. 82—84°,



0.1586 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.2065 g Sbst.: 0.2112 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$. Ber. N 15.17, Br 43.90.
Gef. » 14.97, » 43.52.

Bis-1.4-bromdiazobenzoldi-1.4-bromphenyltetrazon,
Schmp. 58—61°.

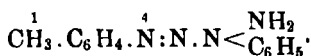


Aus 10 g des Diazohydrazids werden ca. 2.5 g anscheinend amorphes Tetrazon erhalten; das Mangandioxyd lässt sich durch schweflige Säure entfernen.

0.2072 g Sbst.: 26.4 ccm N (15.5°, 756 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Br}_4$. Ber. N 15.25. Gef. N 14.89.

1.4-Diazotoluolphenylhydrazid, Schmp. 66—67°,

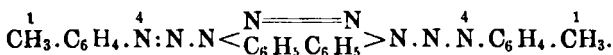


0.2009 g Sbst.: 0.5056 g CO_2 , 0.1136 g H_2O . — 0.1461 g Sbst.: 31.2 ccm N (19°, 753 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Ber. C 68.95, H 6.24, N 24.81.
Gef. » 68.65, » 6.33, » 24.47.

Die Substanz wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; es entwickelte sich stürmisch Stickstoff. Durch das Reaktionsgemisch wurde Wasserdampf geleitet. Aus dem Destillat wurde, neben sehr wenig Diazotoluolimid, fast die berechnete Menge an *p*-Kresol isolirt. Der Rückstand enthielt, neben Spuren Harz, schwefelsaures Phenylhydrazin.

Bis-1.4-diazotoluoldiphenyltetrazon, Schmp. 64—67°,

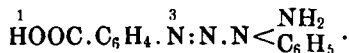


7.5 g des Diazohydrazids in 100 ccm Aether geben 2.4 g mittels schwefliger Säure gereinigten Tetrazons. Durch Umlösen lässt sich die Substanz nicht reinigen; im Dunkeln aufbewahrt, ist sie verhältnissmässig beständig.

0.2087 g Sbst.: 0.5286 g CO_2 , 0.1161 g H_2O . — 0.2033 g Sbst.: 0.5149 g CO_2 , 0.1097 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 41.6 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_8$. Ber. C 69.57, H 5.39, N 25.04.
Gef. » 69.09, 69.09, » 6.23, 6.04, » 25.32.

1.3-Diazobenzoësäurephenylhydrazid, Schmp. 108—112°,



5 g Aminobenzoësäure liefern 6.5 g amorphes, gelbes Diazo-
hydrazid, das sich durch Lösen in Aether und Abdestilliren desselben
bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck reinigen lässt. Die
Substanz löst sich als Carbonsäure in wässrigem Natriumcarbonat
und reducirt dann Fehling'sche Lösung.

0.1962 g Sbst.: 0.4379 g CO₂. — 0.2055 g Sbst.: 0.0938 g H₂O. — 0.1628 g
Sbst.: 32.0 ccm N (26°, 755 mm).

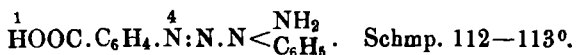
C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.

Gef. » 60.88, » 5.11, » 21.86.

Es wurde verschiedentlich versucht, Acetylderivate der Substanz
darzustellen, sowie sie mit Benzaldehyd oder Formaldehyd zu con-
densiren; in allen Fällen erfolgte aber entweder keine Reaction oder
Zersetzung unter Stickstoffentwicklung, obwohl der Körper für sich
relativ recht beständig ist.

Es wurde ferner die Zersetzung der Substanz durch halbstündiges
Kochen am Rückflusskühler in benzolischer Lösung untersucht. Nach
dem Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus, aus dem Diazobenzoë-
säureimid und Aminobenzoësäure isolirt werden konnten — ein hin-
reichender Beweis dafür, dass der Zerfall in den beiden möglichen
Richtungen erfolgt war.

1.4-Diazobenzoësäurephenylhydrazid,

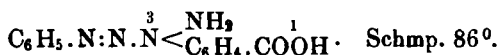


Die *p*-Säure lässt sich aus siedendem Benzol in undeutlichen
Krystallen erhalten, während die *m*-Säure auch dabei amorph blieb.
Ausbeute und Eigenschaften sind sonst dieselben.

0.1423 g Sbst.: 27.7 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. N 21.91. Gef. N 22.48.

Diazobenzol-1.3-hydrazinobenzoësäure,



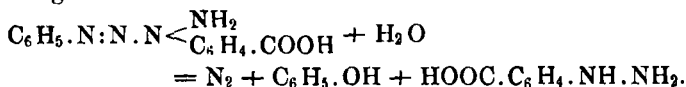
Ausbeute aus 2.4 g Anilin etwa 2.3 g. Der Explosionspunkt
liegt hier mehr als 20° unterhalb des Explosionspunktes des isomeren
1.3-Diazobenzoësäurephenylhydrazids.

0.1956 g Sbst.: 0.4347 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 29.0 ccm
N (13°, 753 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.

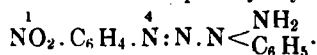
Gef. » 60.62, » 5.03, » 21.77.

Die Substanz wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde durch die Lösung Wasserdampf geleitet. Das Destillat enthielt, neben wenig Diazobenzolimid, Phenol. Der saure Rückstand wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. In der ätherischen Lösung wurde kein Phenylhydrazin nachgewiesen. Die wässrig alkalische Lösung wurde mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, erwärmt und mit Benzaldehyd die Hydrazinbenzoëssäure in Form ihres Benzylidenhydrazons gefällt, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 173° zeigte. Die Zersetzung erfolgt also ausschliesslich nach der Gleichung:



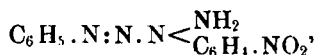
Es wurde auch ein Versuch gemacht, *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Phenylhydrazin reagiren zu lassen. Die Diazobenzolsulfosäure wurde in Natriumacetat gelöst und mit essigsauerm Phenylhydrazin in der Kälte zusammengebracht. Es fiel hierbei auch eine Substanz aus, die aber auf keine Weise rein erhalten werden konnte und wohl entweder das 1.4-Diazobenzolsulfosäurephenylhydrazid oder vielleicht ein Phenylhydrazin-, bezw. Natrium-Salz dieses Körpers war. Die Substanz war löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Aether.

1.4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid,



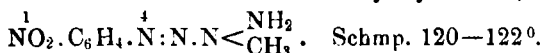
Die Substanz, verhältnissmässig sehr beständig, ist bereits von Bamberger¹⁾ beschrieben worden. Es wurde die Zersetzung derselben in alkoholischer Lösung durch längeres Kochen genauer beobachtet und dabei Phenylhydrazin und Nitrobenzol nachgewiesen.

Es ist nicht gelungen, das isomere Diazobenzol-*p*-nitrophenylhydrazid,



darzustellen durch Einwirkung von Diazobenzol auf *p*-Nitrophenylhydrazin. Wurde in stark essigsaurer Lösung gearbeitet, so konnte im Wesentlichen nur Nitrodiazobenzolimid isolirt werden; war die Lösung dagegen nur schwach sauer, so trat keine Reaction ein.

1.4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid,



Der zunächst erhaltene Niederschlag besteht zum grössten Theil aus *p*-Nitrodiazobenzolimid vom Schmp. 71°, das erst durch kaltes

¹⁾ Diese Berichte 28, 840.

Ligroin extrahirt wird. Der Rückstand (etwa 2 g aus 5 g *p*-Nitroanilin) wird aus 75-procentigem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt und so in braunen, bronze glänzenden Nadeln erhalten.

0.1455 g Sbst.: 0.2324 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 0.0671 g H₂O. — 0.1309 g Sbst.: 40.8 ccm N (20°, 758 mm).

C₇H₉O₂N₅. Ber. C 43.02, H 4.65, N 35.95.

Gef. » 43.57, » 5.12, 5.02, » 35.79.

Versuche, das Nitrodiazobenzolmethylhydrazid mit Kaliumpermanaganat zu oxydiren, wie in den bisher beschriebenen Fällen, hatten keinen Erfolg. Wurde die Substanz überhaupt angegriffen, so erhielt man Zersetzungsproducte, wohl in Folge weiter gehender Oxydation.

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid,



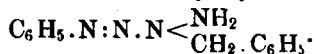
Löst man *p*-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid in der gerade ausreichenden Menge auf dem Wasserbade erwärmten Benzaldehyd und lässt dann erkalten, so erstarrt die Masse allmählich fast vollständig. Dieselbe wird auf Thon gestrichen und aus Ligroin oder aus 75-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus Ligroin krystallisirt die Benzaldehydverbindung in sehr feinen, gelbrothen Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 148° schmelzen und bei höherer Temperatur schwach verpuffen. Der Körper ist in Aceton sehr leicht löslich, weniger in Benzol, Aether und absolutem Alkohol, sehr schwer in kaltem Ligroin. In Eisessig löst sich die Substanz und wird durch Natriumcarbonat wieder unzersetzt ausgefällt. Bei mässigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd in Freiheit gesetzt; nach fortgesetztem Kochen wird auch das Molekül des Diazohydrazids gespalten, was man dadurch nachweist, dass, wenn man jetzt alkalisch macht, Fehling'sche Lösung reducirt wird.

0.1438 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 26.7 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₅. Ber. C 59.30, H 4.63, N 24.78.

Gef. » 59.11, » 4.82, » 24.94.

Diazobenzolbenzylhydrazid,



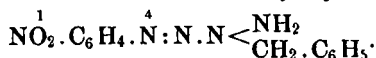
2 g Anilin werden in 5.2 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (2.3 g HCl) und 20 ccm Wasser gelöst, mit 16 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt und mit 15 ccm 40-procentiger Natriumacetatlösung versetzt. Diese Diazolösung giesst man unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln zu einer Lösung von 3 g salzsaurem Benzylhydrazin in 60 ccm Wasser mit 8 g krystallisirtem Natrium-

acetat. Es scheidet sich ein Oel ab, das langsam, aber vollständig erstarrt. Es wird nun abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Ligroin gewaschen. Aus Ligroin krystallisirt die Substanz in weissen, hexagonalen Blättchen, die bei 46—48° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1580 g Sbst.: 33.3 ccm N (15.5°, 757 mm).

$C_{13}H_{14}N_4$. Ber. N 24.52. Gef. N 24.66.

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazin,



30 g *p*-Nitranilin werden in 108 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (48 g HCl) und 108 ccm Wasser gelöst und mit 180 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Der Säureüberschuss wird mit 70 g Natriumbicarbonat abgestumpft und hierauf noch 150 ccm 40-procentiger Natriumacetatlösung zugegeben. Die so bereitete Diazolösung giesst man unter Kühlung in eine Lösung von 35 g salzsaurem Benzylhydrazin in 700 ccm Wasser mit 80 g krystallisiertem Natriumacetat. Im ersten Augenblick erscheint ein hellgelber Niederschlag, der sich jedoch beim Umschütteln allmählich braun färbt. Man filtrirt und streicht die Substanz auf Thon. Die Menge derselben beträgt etwa 50 g; doch besteht sie zu ungefähr 80 pCt. aus *p*-Nitrodiazobenzolimid. Man trennt dasselbe vom gesuchten Diazohydrazid auf folgende Weise. Man extrahirt die ganze Menge zunächst sechsmal mit je 500 ccm kaltem Ligroin, dann mit je 200 ccm Ligroin von 30°, 40°, 50° und schliesslich 60°. Das nunmehr zurückbleibende Diazohydrazid, es sind noch etwa 10 g, krystallisirt man aus Alkohol um und erhält es in dunkelbraunen, glänzenden, flachen Prismen, die bei 94—96° unter Gasentwicklung schmelzen. Auf höhere Temperatur erhitzt, verpufft die Substanz. Sie ist leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Eisessig und sehr schwer in Ligroin. In Wasser und verdünnten Säuren ist sie nicht löslich.

0.1601 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 32.8 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_5$. Ber. C 57.50, H 4.83, N 25.87.

Gef. » 57.27, » 5.00, » 25.02.

Es wurde versucht, in gewohnter Weise das Diazohydrazid zu oxydiren, indem eine ätherische Lösung desselben mit 1-procentiger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte durchgeschüttelt wurde. Hier, wie in den anderen Fällen, erwies sich ein grösserer Ueberschuss von Kaliumpermanganat als einflusslos auf den Verlauf der Reaction. Nach beendeter Oxydation wurde das Mangansuperoxyd in schwefeliger Säure gelöst, der gelbe Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol

und Aether gewaschen. Die in fast allen organischen Solventien schwer lösliche Substanz wurde aus Eisessig oder durch Lösen in heissem Chloroform und Ausfällen mit dem doppelten Quantum Ligroin umkrystallisirt. Man erhält sie in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Dieser hohe Schmelzpunkt, der Umstand, dass sie bei höherer Temperatur nur leicht verpufft, dass man sie ferner längere Zeit mit verdünnten Säuren kochen kann, ohne dass Zersetzung eintritt, lassen mit Bestimmtheit darauf schliessen, dass die Substanz kein Bisdiazotetrazon und die Oxydation nicht normal verlaufen ist. Die Analyse weist, da der Kohlenstoffgehalt sich gegen die Ausgangssubstanz vermindert hat, darauf hin, dass entweder Sauerstoff eingetreten ist, also vielleicht die Benzylgruppe zur Benzoylgruppe oxydirt ist, oder aber eine Spaltung des Moleküls stattgefunden hat.

0.1772 g Sbst.: 0.3627 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1166 g Sbst.: 35.5 ccm N (16.5°, 755 mm).

Gef. C 55.83, 56.03, H 4.21, 4.13, N 24.75.

Es scheint aber, dass doch, wenn es auch nicht isolirt werden konnte, sich ausserdem intermediär das gesuchte Bisdiazotetrazon gebildet hat. Es wurde nämlich durch Eindunsten der Mutterlauge ein Körper gewonnen, nach Umkrystallisiren aus Ligroin in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 99°, der sich als *p*-Nitrodiazobenzolbenzylamin, NO₂.C₆H₄.N:N.NH.CH₂.C₆H₅, erwies, also als das normale Zersetzungsproduct des erwarteten Tetrazons.

Das bisher nicht beschriebene und zur Vergleichung auf dem üblichen Wege dargestellte

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylamin, Schmp. 99°,



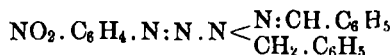
wurde durch die Analyse identificirt.

0.1504 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 28.3 ccm N (14.5°, 759 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.

Gef. » 60.89, » 4.88, » 21.78.

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid,



1 g *p*-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid wird auf dem Uhrglase mit 0.6 ccm Benzaldehyd verrieben, dann vorsichtig angewärmt und hierauf auf dem siedenden Wasserbade so lange erwärmt, bis die anfangs flüssige Masse vollkommen erstarrt und sich hell färbt. Dieselbe wird

zunächst mit wenig Ligroïn verrieben und auf Thon gestrichen, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz in hellgelben Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 142—143° schmelzen. In Benzol, Aceton, Alkohol und Ligroïn in der Kälte wenig löslich, löst sich der Körper wesentlich leichter in diesen Lösungsmitteln in der Wärme. Auch Aether und Eisessig lösen einigermaassen leicht. Die Substanz wird erst durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt und ist vollkommen haltbar.

0.1458 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_5$. Ber. N 19.53. Gef. N 19.33.

Genau dieselbe Substanz wird nun auch erhalten aus Nitrodiazobenzol und Benzylidenbenzylhydrazon und zwar auf folgende Weise.

5 g *p*-Nitranilin werden in 18 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (8 g HCl) und 18 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt und, nach Abstumpfen des Säureüberschusses mittels 11.5 g Natriumbicarbonat, noch mit 30 ccm 40-procentiger Natriumacetatlösung versetzt. Andererseits löst man 10 g frisch bereitetes Benzylidenbenzylhydrazon in der erforderlichen Menge Aether auf und schüttelt nun beide Lösungen kräftig zusammen durch. Hierbei scheidet sich die Hauptmenge des entstandenen Products bereits aus. Man filtrirt ab, trennt die ätherische Lösung von der wässrigen und erhält durch Verdampfen des Aethers eine weitere Quantität der Substanz, die man mit der Hauptmenge vereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in hellgelben Nadeln, die sowohl für sich, als auch mit der aus *p*-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid und Benzaldehyd dargestellten Substanz gemischt bei 142—143° unter Gasentwicklung schmelzen und sich überhaupt ganz wie die auf letztere Art dargestellte Substanz verhalten.

0.1438 g Sbst.: 0.3532 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 775 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_5$. Ber. C 66.79, H 4.77, N 19.53.
Gef. » 67.00, 66.72, » 5.04, 5.06. » 19.14.