

züglicher Übereinstimmung stehen und über die demnächst ausführlich berichtet werden wird¹⁴⁾.

Zusammenfassung.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen sich ganz kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der Leitungs-Charakter des Kupfer(I)-bromids wurde bestimmt: a) Dies Salz ist ein echter gemischter Leiter; b) sowohl die ionische, wie auch die elektronische Leitung besorgt allein das Kupfer-Ion.
2. Ein vollständiger, kontinuierlicher Übergang von reiner Elektronen- zu reiner Ionen-Leitung in Abhängigkeit von der Temperatur-Steigerung findet statt zwischen etwa 200° und 330°.
3. Eine Erhöhung des elektrolytischen Leitungs-Anteils ist möglich: a) durch den Einfluß der Grenzflächen; b) durch Verlängerung der Elektrolysen-Dauer.
4. Weiter ist eine außergewöhnliche Erhöhung möglich durch die Entladung von Silber- und Blei-Ionen am Kupfer(I)-bromid.
5. Unsere Beobachtungen stehen sämtlich in guter Übereinstimmung mit der Hypothese der funktionalen Differenzierung der Ionen im Gitter.

62. Erich Rosenhauer und Hermann Unger: Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. Januar 1928.)

Der Mechanismus der sog. Umlagerung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol, die sich bekanntlich besonders glatt beim gelinden Erwärmen von Diazoaminobenzol mit einer Lösung von wenig Anilin-Salz in Anilin vollzieht, ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt.

Kekulé²⁾ nahm an, daß das salzsaure Anilin unter Kern-Kondensation auf Diazoaminobenzol einwirkt, wobei sich wieder Anilin-Chlorhydrat اسپaltet und Amino-azobenzol entsteht. Demgegenüber erklärten Friswell und Green³⁾ den Vorgang als eine Spaltung des Diazoaminokörpers durch die Salzsäure des Anilin-Salzes in Diazoniumchlorid und Anilin mit darauffolgender Kern-Kupplung der beiden Spaltstücke zu Amino-azobenzol; sie konnten zeigen, daß die Umsetzung auch ohne Gegenwart von Anilin-Salzen bzw. Anilin möglich ist; die Einwirkung von verdünnter Salzsäure bzw. von Zinkchlorid oder Calciumchlorid in alkoholischer Lösung führt ebenso in befriedigender Ausbeute zum Amino-azobenzol. Andere⁴⁾ wieder betrachteten die Umwandlung als Spezialfall einer ganzen Reihe von intramolekularen Umlagerungen, bei denen Substituenten der Aminogruppe in die *p*- bzw. *o*-Stellung des Kerns wandern. Auch Heinrich Goldschmidt⁵⁾ hat in größeren Arbeiten die Reaktion als eine Art

¹⁴⁾ vergl. auch Fritz Leopold, Dissertat., Hamburg 1927.

¹⁾ vergl. Ztschr. angew. Chem. **20**, 575 [1927].

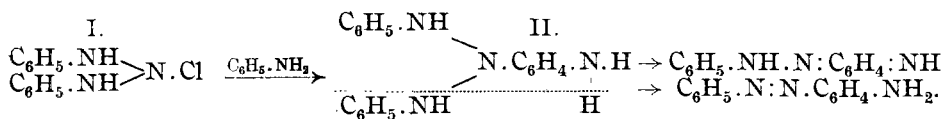
²⁾ Ztschr. Chem. **1866**, 689.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **57**, 917 [1885].

⁴⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chem., 2. Bd., I, 341.

⁵⁾ B. **25**, 1347 [1892].

Umlagerung aufgefaßt; er wendet sich darin in erster Linie gegen die Friswell-Greensche Erklärung des Reaktionsverlaufs, und zwar gegen die von diesen beiden Autoren angenommene Kern-Kupplung von Diazoniumchlorid und Anilin, für die jeder experimentelle Anhaltspunkt fehle. Das Schema allerdings, das er für den Umlagerungs-Mechanismus vorschlägt, ist sehr hypothetisch und kaum als das Bild einer Umlagerung zu bezeichnen: eine durch Salzsäure-Anlagerung an die $-N=N-$ Doppelbindung des Diazoaminobenzols gebildete Zwischenverbindung I vereinigt sich unter Kern-Kondensation mit Anilin zu II; dieses geht dann unter Abspaltung von Anilin in Amino-azobenzol über:



Bemerkenswert dabei ist, daß auch Goldschmidt die Annahme einer Kern-Kupplung nicht vermeidet. Der Unterschied gegenüber Friswell ist lediglich der, daß hier das hypothetische Zwischenprodukt I die Rolle des Diazoniumchlorids spielt.

Auch die kryoskopische Erfassung von angenommenen Zwischenprodukten in den Umlagerungs-Reaktionsgemischen hat der gleiche Autor⁶⁾ zur Stütze seiner Anschauungen herangezogen; in anderen Arbeiten⁷⁾, zum Teil neueren Datums, untersucht er systematisch die nach seiner Auffassung rein katalytische Wirkung von starken und schwachen Säuren bei der Umlagerung.

Im Gegensatz zu Goldschmidt läßt K. H. Meyer⁸⁾ die Umlagerung in jeder Form fallen. Er entscheidet sich für die Kern-Kupplung des Diazoaminobenzols mit dem eingebrachten Anilin bzw. für Spaltung und Kern-Kupplung nach dem Friswellschen Schema. Gegen die Umlagerung führt er u. a. die von ihm beobachtete Bildung von Benzolazom-toluidin beim Erwärmen von Diazoaminobenzol mit *m*-Toluidin + *m*-Toluidin-Chlorhydrat an; für die Kern-Kupplung gelang es ihm, das erste Beispiel in der direkten Kupplung von diazotiertem Anilin mit Anilin zu Amino-azobenzol in ameisensaurer Lösung beizubringen.

Faßt man alle bisherigen Ergebnisse zusammen, so kommt man zu dem Schluß, daß das vorliegende Material zu einer klaren Entscheidung für oder gegen die Umlagerung noch nicht ausreicht; und das ist wohl auch der Grund, warum in den meisten Lehrbüchern immer noch an der Umlagerung festgehalten wird.

Unsere Aufgabe konnte also nur sein, die Frage auf rein experimenteller Grundlage der Klärung zuzuführen. Zunächst war eine in der Literatur vorhandene Lücke auszufüllen: die von K. H. Meyer⁹⁾ erwähnte und H. Goldschmidt zugeschriebene Darstellung von Dimethylanino-azobenzol aus Diazoaminobenzol beim Ersatz von Anilin + Anilin-Chlorhydrat gegen *N*-Dimethyl-anilin + *N*-Dimethyl-anilin-Chlorhydrat ist in der zitierten Arbeit¹⁰⁾ nicht zu finden; auch hat Goldschmidt andere, auf dem gleichen Weg erhaltene Dimethylanino-azokörper in keinem Fall in definierter Form

⁶⁾ B. 24, 2317 [1891], 25, 1347 [1892].

⁷⁾ B. 29, 1369, 1899 [1896]; Ztschr. physikal. Chem. 110, 251 [1924].

⁸⁾ B. 54, 2267 [1921].

⁹⁾ B. 54, 2268 [1921].

¹⁰⁾ B. 25, 1347 [1892].

nachweisen können. Dagegen war es Nölting und Binder¹¹⁾ schon vorher gelungen, aus Benzoldiazoamino-toluol nach der gleichen Methode *p*-Toluolazo-dimethylanilin zu gewinnen; sie hatten aber gleichwohl die Reaktion als Umlagerung bezeichnet.

Wir stellten also der Vollständigkeit halber reines Dimethyl-amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol und Dimethyl-anilin + Dimethyl-anilin-Chlorhydrat dar. Die Anwendung eines tertiären aromatischenamins schließt die Deutung der Umsetzung als Umlagerung — auch im Goldschmidtschen Sinn — gänzlich aus. Die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol kann dann aus Analogie-Gründen ebenfalls nicht als Umlagerung aufgefaßt werden.

Genau so wenig wahrscheinlich ist eine Kern-Kupplung des Diazoaminobenzols mit dem überschüssigen Anilin bzw. dem Anilin-Salz, gegen die ja schon die bereits erwähnten Friswellschen Versuche sprechen, die sämtlich ohne Zugabe von Anilin oder Anilin-Salzen durchgeführt wurden; wesentlich ist immer die Anwesenheit einer Säure, nicht die von Anilin.

Wir konnten den Geltungsbereich dieser Versuche erweitern; Eisessig (1 Mol), verdünnte wäßrige Essigsäure und Ameisensäure bewirkten ebenfalls die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol in befriedigender Ausbeute.

Auch für die speziellen Bedingungen der Umwandlung durch Anilin + Anilin-Chlorhydrat ließ sich der Nachweis erbringen, daß das zugesetzte Anilin nicht direkt mit der Reaktion verknüpft ist: ersetzt man Anilin + Anilin-Salz durch Chinolin + Chinolin-Chlorhydrat, so entsteht — allerdings erst nach tagelangem gelinden Erwärmen — mit 50% Ausbeute Amino-azobenzol.

Von den gegebenen Möglichkeiten bleibt also nur noch die Auffassung, daß die Umwandlung unter der Wirkung der Salzsäure des Anilin-Salzes in einer Spaltung des Diazoaminobenzols in Diazoniumsalz und Anilin besteht, die dann direkt zu Amino-azobenzol kuppeln; und tatsächlich entschieden alle unsere Versuche für diesen Reaktionsverlauf.

Der schwache Punkt in der Erklärung war bis jetzt die Annahme der Kern-Kupplung von Diazoniumchlorid mit Anilin, gegen die sich ja auch der Haupteinwand von Goldschmidt richtete; der von K. H. Meyer aufgefundene Spezialfall einer solchen Kupplung in ameisenaurer Lösung bedeutet zwar einen wesentlichen Fortschritt in dieser Richtung, aber keine Entscheidung. Wir werden im Folgenden den Nachweis führen, daß die strittige Kern-Kupplung in keinem Fall hypothetisch, sondern in Wirklichkeit eine Reaktion ganz allgemeiner Art ist.

Zunächst konnte die Kern-Kupplung auch in salzsaurer Lösung verwirklicht werden: wenn man bei dem Meyerschen Versuch¹²⁾ die Bedingungen so ändert, daß die Zugabe von Natriumformiat und Ameisensäure zu der wäßrigen Lösung von festem Diazoniumchlorid und Anilin-Salz unterbleibt, dann entsteht ebenfalls, wenn auch langsamer und unvollständiger, direkt das stahlblaue Amino-azobenzol-Chlorhydrat ohne vorherige Zwischenbildung von Diazoaminobenzol.

Wichtiger in diesem Zusammenhang war der Befund, daß bei der Kupplung von diazotiertem Anilin mit Anilin unter den verschiedensten Be-

¹¹⁾ B. 20, 3007 [1887].

¹²⁾ B. 54, 2272 [1921].

dingungen, in verdünnt-essigsaurer, in soda- und natron-alkalischer Lösung, das entstehende Roh-Diazoaminobenzol ca. 2% Amino-azobenzol enthält; eine Steigerung der Kupplungs-Temperatur hat auch ein Anwachsen des Gehalts an Amino-azokörper zur Folge.

Kann man sich im ersten Fall das Amino-azobenzol außer durch Kern-Kupplung auch noch durch Umlagerung unter Vermittlung der Essigsäure entstanden denken, so versagt diese Deutung bei der alkalischen Kupplung. Mit andern Worten: die Kupplung von diazotiertem Anilin mit Anilin verläuft in schwach saurer oder neutraler bzw. alkalischer Lösung immer nach zwei Richtungen, teilt sich in zwei voneinander unabhängige Reaktionen, eine Hauptreaktion, die unter Vermittlung der Aminogruppe des Anilins zum Diazoaminobenzol, und eine Nebenreaktion, die — wahrscheinlich unter vorhergehender 1.4-Addition nach dem Meyerschen Kupplungs-Schema der Azofarbstoffe — in direkter Kern-Kupplung zum Amino-azobenzol führt. Bei steigender Acidität der Lösung wird die Diazoaminobenzol-Kupplung immer mehr zurückgedrängt, bis schließlich bei einem bestimmten Säuregrad nur noch Kern-Kupplung eintritt. Beispiele hierfür sind die Fälle von ausschließlicher Kern-Kupplung in salzsaurer bzw. Ameisensaurer Lösung. Bei weiterem Anwachsen der Acidität wird dann natürlich der Punkt erreicht, wo überhaupt keine Kupplung mehr eintritt.

So finden denn auch die zahlreichen Umwandlungen von Diazoaminokörpern in die isomeren Amino-azoverbindungen, die alle unter dem Einfluß von Säuren verlaufen, ihre natürliche Erklärung. Wenn wir die wichtigste davon betrachten, so ist anzunehmen, daß der Chlorwasserstoff des Anilinsalzes in Anilin-Lösung ähnlich wirkt, wie freie Salzsäure in sehr verdünnter, wäßriger Lösung und das Diazoaminobenzol langsam in Diazoniumchlorid und Anilin spaltet. Da das Gleichgewicht ganz auf Seite der Spaltung liegt, wird bei der erneuten Kupplung der Spaltstücke die Diazoaminobenzol-Kupplung in den Hintergrund treten zugunsten der direkten Kern-Kupplung zu Amino-azobenzol. Auf diese Weise wird allmählich sämtliches Diazoaminobenzol in den Amino-azokörper umgewandelt.

Prinzipiell ähnlich verlaufen alle derartigen Reaktionen, sei es, daß sie durch verd. Salzsäure, Eisessig oder verd. Essigsäure bzw. Ameisensäure und andere Säuren, oder, was im Grunde das gleiche ist, durch Zinkchlorid bzw. Calciumchlorid usw. bewirkt werden.

Daß die Ausbeuten am besten bei der Verwendung einer möglichst trocknen Lösung von Anilin-Salz in Anilin sind und die beim Arbeiten in wäßriger oder alkoholischer Lösung erzielten weit übertreffen, dürfte einmal an der größeren Beständigkeit des gebildeten Diazoniumchlorids in der trocknen Anilin-Lösung liegen, zum andern durch den großen Überschuß des vorhandenen Anilins bewirkt werden; in Übereinstimmung damit wurden von uns gute Ausbeuten an Amino-azobenzol (ca. 70%) erhalten, als die Umsetzung mit Eisessig bei Gegenwart von 3—4 Mol. überschüssigen Anilins vorgenommen wurde.

Im Verlauf der Arbeit wurde noch gefunden, daß sich Diazoaminobenzol unter verhältnismäßig geringen Verlusten mit Wasserdampf destillieren läßt. Wenn man bei Gegenwart von Natronlauge übertreibt, erhält man in der Vorlage bis zu 70% des angewandten Diazoaminobenzols. Aus dem übergegangenem Anteil läßt sich durch mehrmaliges Umkrystalli-

sieren ein sehr reines Präparat gewinnen, das sich auch in der nur schwach gelblichen Farbe von dem auf die übliche Art durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigten Produkt vom Schmp. 98° unterscheidet und erst bei $99-100^{013}$) schmilzt.

Beschreibung der Versuche.

Dimethylamino-azobenzol aus Diazoaminobenzol
und *N*-Dimethyl-anilin + *N*-Dimethyl-anilin-Chlorhydrat.

Man löst 20 g Diazoaminobenzol in überschüssigem, getrocknetem Dimethyl-anilin und gibt 10 g Dimethyl-anilin-Chlorhydrat zu. Das Reaktionsgemisch wird 4–5 Tage bei 25° stehen gelassen, nach dieser Zeit tritt beim Erwärmen einer kleinen Probe mit verd. Salzsäure nur noch geringfügige Stickstoff-Entwicklung auf. Man übersättigt mit verd. Alkali und treibt das überschüssige Dimethyl-anilin mit Wasserdampf ab. Der harzige Rückstand wird mit viel Wasser aufgekocht, Salzsäure in geringem Überschuß zugeben und die vom zurückbleibenden Harz abfiltrierte, heiße, dunkelrote Lösung mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodkalium versetzt. Das Jodhydrat fällt beim Erkalten in Form von krystallinischen, dunkelvioletten Krusten aus (9 g). Beim Umkrystallisieren aus Eisessig bilden sich glänzende, violettrote Blättchen. Die daraus in alkoholischer Lösung mittels wäßrigen Ammoniaks gewonnene Base ist noch nicht völlig rein; erst durch Umkrystallisieren aus Ligroin unter Zusatz von wenig Tierkohle erhält man das reine Dimethylamino-azobenzol in Form von schönen, goldgelben Blättchen, die bei 115° schmelzen und sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit einem reinen Vergleichspräparat erwiesen.

Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol und
Chinolin + Chinolin-Chlorhydrat.

5 g Diazoaminobenzol werden mit einer Lösung von 2.5 g Chinolin-Chlorhydrat in überschüssigem, trockenem Chinolin 4–5 Tage bei $40-50^{\circ}$ auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wird zu dem Reaktionsgemisch Wasser gegeben und unter Kühlung mit konz. Salzsäure im Überschuß versetzt. Das gebildete, krystallisierte Amino-azobenzol-Chlorhydrat wird nach dem Behandeln mit warmem Aceton zur Entfernung von anhaftendem Harz in die braungelbe, krystallisierte Rohbase überführt, aus der man nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin unter Zugabe von Tierkohle das reine, gelbe Amino-azobenzol vom Schmp. 125° erhält. Ausbeute 2.5 g = 50%.

Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol und Eisessig.

5 g Diazoaminobenzol werden mit der äquivalenten Menge Eisessig unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Dann läßt man 4–5 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen, bis die geringe Stickstoff-Entwicklung aus der dunkel gewordenen Lösung aufgehört hat; sollten sich am Anfang Krystalle ausscheiden, so werden sie sogleich wieder durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser und dann mit konz. Salzsäure im Überschuß versetzt. Man erhält 3.5 g krystallisiertes Amino-azobenzol-Chlorhydrat, das in der schon beim

¹³⁾ vergl. auch R. Willstätter, B. **42**, 4877 [1910].

vorherigen Versuch beschriebenen Weise weiter verarbeitet wird. Es werden so 2.8 g krystallisierte, braungelbe Rohbase gewonnen, die durch Umkrystallisieren aus Ligroin wie üblich in das reine Amino-azobenzol vom Schmp. 125^o überführt wird.

Arbeitet man nicht mit 1 Mol. Eisessig, sondern mit einem größeren Überschuß, so tritt bald unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung mehr oder minder heftige Zersetzung ein, und aus dem erhaltenen verharzten Reaktionsprodukt läßt sich nur wenig Amino-azobenzol-Chlorhydrat isolieren. Dagegen kann man unter den gleichen Bedingungen eine recht gute Ausbeute erhalten, wenn man der Eisessig-Lösung noch überschüssiges Anilin (ca. 3 Mol.) zusetzt. Man gewinnt so aus 5 g Diazoaminobenzol 4.4 g reines Amino-azobenzol-Chlorhydrat bzw. 3.5 g Base.

Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol und verd. Essigsäure.

20 g feingepulvertes Diazoaminobenzol werden in 60 ccm Wasser suspendiert, 10 ccm Eisessig hinzugegeben und ca. 10 Tage bei 30^o, dann noch weitere 2 Tage bei 45^o stehen gelassen. Nach dem Versetzen der dunkel gewordenen Reaktionsmasse mit überschüssiger konz. Salzsäure fällt das Amino-azobenzol in Form seines stahlblauen Chlorhydrats aus. Nach der üblichen Weiterbehandlung erhält man 9 g schon ziemlich reiner, krystallisierter, bräunlich-gelber Base. Umkrystallisieren aus Ligroin mit wenig Tierkohle führt unter geringen Verlusten zum reinen Produkt vom Schmp. 125^o.

Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol und verd. Ameisensäure.

Angewandte Mengen und Versuchsbedingungen sind im wesentlichen die gleichen wie bei dem Versuch mit verd. Essigsäure. Statt der 10 ccm Eisessig gibt man die gleiche Menge 90-proz. Ameisensäure zu. Es genügt in diesem Fall 10-tägiges Stehen bei 30^o. Die Ausbeute beträgt 7.5 g krystallisierter, bräunlichgelber Rohbase, die wieder ohne Schwierigkeiten in das völlig reine Amino-azobenzol vom Schmp. 125^o überführt wird.

Kern-Kupplung vom Diazoniumchlorid und Anilin in salzsaurer Lösung.

Man löst 5 g Anilin-Salz in 40 ccm Wasser, kühlt auf 0^o ab und gibt 5 g festes Diazoniumchlorid zu, das durch mehrmaliges Auswaschen mit eisgekühltem absol. Alkohol sorgfältig von den letzten Spuren anhaftender Salzsäure befreit worden war. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkelrot und läßt nach einigen Minuten die charakteristischen blauen Nadeln des Amino-azobenzol-Chlorhydrats fallen, ohne vorherige Zwischenbildung von Diazoaminobenzol.

Die Reaktion schreitet nur langsam fort, wobei, trotz der stets eingehaltenen Temperatur von 0^o, eine beträchtliche Zersetzung des Diazoniumchlorids unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Phenol erfolgt. Nach 30 Stdn. wurden 0.6 g salzsaures Amino-azobenzol auf diese Weise gewonnen.

Wendet man eine stärkere Verdünnung (60 ccm Wasser) unter sonst gleichen Bedingungen an, so erhält man fast die gleiche Ausbeute (0.5 g) an Chlorhydrat.

Ein starker Überschuß an Anilin-Salz, 15 g auf 60 ccm Wasser und 5 g Diazoniumchlorid, steigert naturgemäß die Ausbeute beträchtlich (1.1 g salzsaures Amino-azobenzol). Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so wird die Zersetzung des Diazoniumsalzes sehr stark; das Reaktionsgemisch verharzt mehr oder minder.

Gleichzeitige Bildung von Diazoaminobenzol und Amino-azobenzol durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Anilin.

a) in essigsaurer Lösung: 10 g Roh-Diazoaminobenzol, wie sie durch Kupplung in verdünnt-essigsaurer Lösung bei 0° auf die übliche Weise erhalten wurden, versetzt man mit wenig Eiswasser und dann mit einem größeren Überschuß von konz. Salzsäure. Nach kurzer Zeit ist alles Diazoaminobenzol zerstört und als Diazonium- bzw. Anilin-Salz in Lösung gegangen; zurück bleiben die blauen Nadeln von Amino-azobenzol. Die Ausbeute an reiner Base betrug 0.2 g = 2% des gesamten Kupplungsprodukts; sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 125°.

b) in soda-alkalischer Lösung: Die Kupplung selbst wurde folgendermaßen durchgeführt: man versetzte die salzsaure Lösung des diazotierten Anilins mit einem starken Überschuß einer wäßrigen Soda-Lösung und hielt dabei die Temperatur ständig auf 1–2° unter 0. Nach dem Abfiltrieren von wenig bräunlichem Niederschlag gab man die äquivalente Menge Anilin in Form einer wäßrigen Suspension zum Filtrat und schüttelte tüchtig. Die Temperatur der Kupplungslösung betrug immer ca. 0°. Nach kurzer Zeit ist die Kupplung beendet; der entstehende gelbe Brei wurde abgenutscht und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat zeigte noch alkalische Reaktion.

20 g des so erhaltenen Kupplungsprodukts zersetzte man auf die gleiche Weise wie bei a) beschrieben mit konz. Salzsäure. Aus dem anfallenden Amino-azobenzol-Chlorhydrat wurden 0.5 g reine Base vom Schmp. 125° erhalten = 2.5% des Roh-Kupplungsprodukts.

c) in natron-alkalischer Lösung: Es wurde bei der Kupplung genau wie bei b) verfahren, nur daß die Diazolösung bis zur deutlichen alkalischen Reaktion mit einer wäßrigen Lösung von NaOH versetzt wurde. Auch bei der Verarbeitung von 20 g des erhaltenen und im Vakuum getrockneten, gelben Kupplungsprodukts wurde der gleiche Weg wie bei a) und b) eingeschlagen. Man erhielt so 0.4 g reines Amino-azobenzol vom Schmp. 125° = 2% des angewandten Roh-Diazoaminobenzols.

Die Erhöhung der Kupplungs-Temperatur auf 20–25° bewirkt in allen drei Fällen eine Steigerung der Ausbeute an Amino-azobenzol bis zu ca. 5%; allerdings leidet dabei der Reinheitsgrad des erhaltenen Roh-Diazoaminobenzols.

Wasserdampf-Destillation von Diazoaminobenzol.

5 g aus Benzol umkrystallisiertes Diazoaminobenzol werden in einem geräumigen, langhalsigen Rundkolben in wenig Wasser suspendiert, mit einigen ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und ein kräftiger Dampfstrom durchgeleitet. In der Vorlage bzw. im Kühler sammelt sich das nur langsam übergehende Diazoaminobenzol in Form von hellgelben bis bräunlichgelben, krystallinen Krusten an. Ausbeute 3.5 g.

Reines Diazoaminobenzol.

Aus dem durch Wasserdampf-Destillation gereinigten Produkt läßt sich durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther unter teilweiser Verwendung von wenig Tierkohle ein sehr reines Präparat von nur schwach gelblicher Farbe gewinnen, das bei 99–100° schmilzt. Es zeigt alle Reaktionen des auf normale Weise gereinigten und bei 98° schmelzenden, gelben Diazoaminobenzols und läßt sich glatt durch Anilin + Anilin-Salz in Amino-azobenzol umwandeln.