

Über die
Amide des Diazobenzols
und über das
Nitrosophenol.

Inaugural-Dissertation
der hohen philosophischen Facultät
der Universität Zürich
zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Carl Jaeger
aus Brugg, Canton Aargau.

Berlin 1876.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade),
Stallschreiberstrasse 47.



Über die
Amide des Diazobenzols
und über das
Nitrosophenol.

Inaugural-Dissertation
der hohen philosophischen Facultät
der Universität Zürich

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Carl Jaeger
aus Brugg, Canton Aargau.

Berlin 1876.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade),
Stallschreiberstrasse 47.

Über die

Amide des Diazobenzols

und über das

Nitrosophenol

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Facultät
der Universität Zürich

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Carl Jaeger

aus Basel, Canton Aargau.

Berlin 1876.

A. W. Reiche's Buchhandlung (L. Gubbe's)

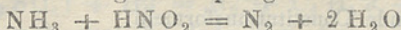
Verlag, Berlin, Wilhelmstr. 11.

Über die Amide

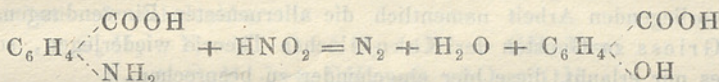
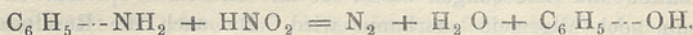
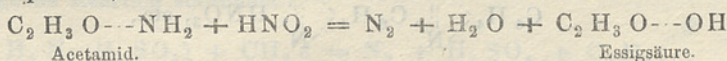
des

Diazobenzols.

Die Untersuchungen über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Ammoniakabkömmlinge der fetten und aromatischen Reihe hatten bis zum Jare 1858 nur solche Reactionen ergeben, welche ganz genau der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ammoniak:



entsprachen, nämlich:



Da entdeckte Peter Griess¹⁾ eine Anzal neuer höchst interessanter Stickstoffverbindungen, die er ebenfalls durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoderivate der aromatischen Reihe erhalten hatte, und nach ihrer eigentümlichen Zusammensetzung Diazoverbindungen nannte. Die Entstehung dieser Diazokörper ist am besten aus der Einwirkung von HNO_2 auf salpetersaures Anilin zu ersehen:

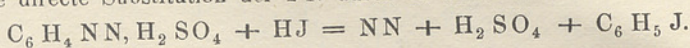
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{NH}_2, \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NNNO}_3$,
salpetersaures Diazobenzol, welches mit Wasser erhitzt sich weiter in Stickstoff und Phenol zersetzt:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{OH}$,
und also zunächst als ein intermediäres Product der längst bekannten Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin zu betrachten ist.

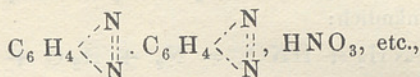
Solche Verbindungen mussten natürlich die Aufmerksamkeit aller Fachleute auf sich ziehen, und es felte bald nicht an Versuchen, ihre Constitution zu erklären und rationelle Formeln dafür aufzustellen. Griess selbst äussert sich in seinen ersten Mittheilungen nur ser zurückhaltend über diese Frage. Das salpetersaure Diazobenzol hält er für ein einfaches Additionsproduct der Salpetersäure und des Körpers $\text{C}_6\text{H}_4\text{NN}$, eines Benzols, in welchem 2 H durch 2 N vertreten seien,

¹⁾ Annalen der Chemie u. Ph. CVI, 123; CXIII, 201 u. 334; CXVII, 1; CXX, 125; CXXXV, 121.

und schliesst daraus dass N unter gewissen Umständen auch einwertig sein könne. In dieser Ansicht wird er bestärkt durch die Reaction von Jodwasserstoff auf schwefelsaures Diazobenzol, indem er darin eine directe Substitution der 2 N durch H und J sah:

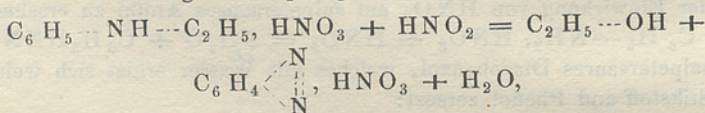


Auch Kolbe¹⁾ war zuerst geneigt dieser Annahme beizupflichten. Da zeigten Erlenmeier²⁾ und Buttlerow³⁾, dass es keineswegs nötig sei in den Diazoverbindungen 2 univalente Stikstoffatome anzunehmen, dass vielmehr die 2 trivalenten N durch je zwei Valenzen unter sich verbunden sein und so die zweiwertige Gruppe $\text{---N}=\text{N---}$ bilden können. Dieser Ansicht stimmte auch Griess⁴⁾ in seinen späteren Publicationen bei, und so gab man diesen Verbindungen allgemein folgende Constitutionsformeln:



bis Kekulé⁵⁾ mit einer neuen Theorie auftrat, welche allen Eigenschaften und Zersezungen besser als alle andern entspricht und auch heute noch allgemein anerkannt wird. Da auch die Resultate der vorliegenden Arbeit namentlich die allerneuesten Einwendungen von Griess zu Gunsten der Kekulé'schen Theorie widerlegen, so sei es mir erlaubt, diese hier eingehender zu besprechen.

Kekulé nimt die doppelte Bindung der 2 N-Atome unter einander an, wie sie Erlenmeier und Buttlerow lehrten. Denn es sind bis damals keine Tatsachen bekannt, welche dagegen sprechen, viele jedoch, welche zum mindesten auf eine solche hindeuten. So lässt die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylänilin:



Bildung von nicht äthylirtem salpetersaurem Diazobenzol und Ausscheidung der Aethylgruppe, mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass die zwei N im Diazobenzol mit je zwei Valenzen unter einander verbunden sind, und nicht mer eine Aethylgruppe binden können, da die zwei noch übrigen Valenzen der Gruppe $\text{---N}=\text{N---}$ entweder nach der bisherigen Ansicht zur Verbindung mit $(\text{C}_6\text{H}_4)^{\text{II}}$, oder nach der neuen Kekulé'schen zur Vereinigung mit $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---}$ und ---NO_3

1) Lehrb. d. org. Ch. II, 94.

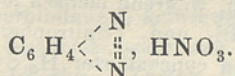
2) Zeitschr. 1861, 176; 1863, 678.

3) Ibid. 1863, 511.

4) Annalen d. Ch. u. Ph. CXXXI, 98.

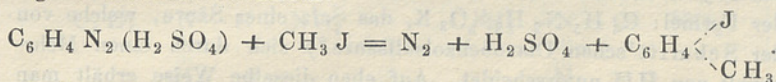
5) K. org. Chem. II, 715 u. ff.

nötig sind. Dagegen bestreitet Kekulé die doppelte Bindung der Gruppe $---N \equiv N---$ an den Benzolkern:

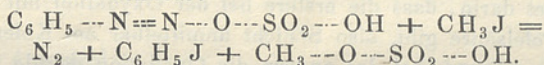


Schon der Umstand, dass das salpetersaure Diazobenzol aus nur einmal substituiertem Benzol entsteht, und bei allen Zersezungen auch nur einfach substituierte Benzolderivate liefert, spricht gegen eine solche Bindung. Als directen Beweis ihrer Unmöglichkeit führt Kekulé die Reaction von Jodmethyl auf schwefelsaures Diazobenzol an. Wenn nach Griess HJ auf diese Verbindung nach folgender Gleichung wirkte:

$C_6H_4N_2(H_2SO_4) + HJ = N_2 + C_6H_5J + H_2SO_4$,
so müsste, wenn man statt HJ Jodmethyl darauf einwirken lässt, folgende Reaction stattfinden:



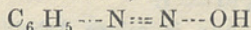
Es entsteht aber in der Tat nicht Jodtoluol, sondern Jodbenzol und Methylschwefelsäure und dafür ist nur folgende Gleichung und Constitutionsformel denkbar:



Es kann also bei den Diazokörpern die Gruppe $---N \equiv N---$ nur mit einer Valenz an den Benzolkern treten, und wir gelangen dadurch zu folgenden Formeln:

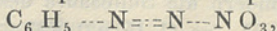
Diazobenzolnitrat	$C_6H_5---N \equiv N---NO_3$
Diazobenzolsulfat	$C_6H_5---N \equiv N---O---SO_2---OH$
Diazobenzolbromid	$C_6H_5---N \equiv N---Br$
Diazobenzolkali	$C_6H_5---N \equiv N---OK$
Diazobenzolsilberoxyd	$C_6H_5---N \equiv N---OAg$
Diazobenzolamidobenzol	$C_6H_5---N \equiv N---NH---C_6H_5.$

Ein freies Diazobenzol $C_6H_4N_2$ ist nach diesen Formeln unmöglich, und der Körper, welchen Griess durch Zersezen von Diazobenzolkali mit Essigsäure erhielt, und wegen seiner grossen Unbeständigkeit nicht analysiren konnte, dürfte eher als ein Hydrat



zu betrachten sein.

Die Bildung von Nitrophenolen aus Salpetersäure und

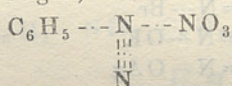


mit welcher man die Annahme, dass die Diazoverbindungen von einem einfach substituierten Benzolkern abzuleiten seien, bestreiten wollte, spricht keineswegs dagegen und ist leicht auf folgende Weise zu erklären: es entsteht in erster Linie Phenol, welches in secundärer Reaction nitriert wird. Es durfte ja, wollte man mit dieser

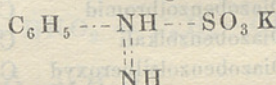
Reaction die Existenz der Verbindung $C_6H_4 = (NN)$ beweisen, sich nur Mononitrophenol bilden, während factisch je nach der Concentration der Salpetersäure auch Bi- und Trinitrophenol entsteht. Ebenso müsste bei Einwirkung von concentrirter H_2SO_4 nicht Bi-, sondern nur Monosulfosäure des Phenols entstehen. Es würde zu weit führen, wenn ich alle Reactionen angeben wollte, welche Kekulé als Beweise für seine Theorie citirt. Alles stimmt auf seine Formeln, welche auch jetzt noch allgemein angenommen werden, obschon sie bis in neuester Zeit viele Angriffe erfahren mussten, welche zum Theil heute noch nicht mit Sicherheit widerlegt werden können.

So schlägt Strecker¹⁾ eine neue Constitutionsformel der Diazoverbindungen vor, welche er aus folgenden Tatsachen ableitet:

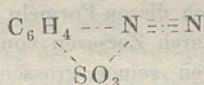
Bei der Behandlung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem saurem schwefligsaurem Kalium bildet sich ein Körper von der Formel: $C_6H_5 N_2 H_2 SO_3 K$, das Salz einer Säure, welche von der Schmitt'schen Diazobenzolsulfosäure²⁾ sich durch einen Mehrgehalt von HH unterscheidet. Auf eben dieselbe Weise erhält man aus der genannten Schmitt'schen Säure eine mit der Strecker'schen isomere aber nicht identische Säure. Der Unterschied der beiden besteht darin, dass die erstere bei der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure gibt, also S nicht unmittelbar am Kohlenstoff angelagert ist, während bei der andern die Oxydation gerade im umgekehrten Sinne verläuft. Beide sind mit der Kekulé'schen Formel nicht in Einklang zu bringen. Dieses und der Umstand, dass die Azo- und Diazoverbindungen, welche nach Kekulé dieselbe Constitution $--N \equiv N--$ besitzen, und trotzdem so ganz verschiedenes Verhalten zeigen, veranlasst Strecker zur Annahme folgender Formeln:



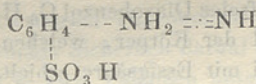
Salpeters. Diazobenzol.



Strecker'sches Salz.

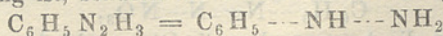


Sog. Diazobenzolsulfosäure.

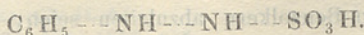


Deren Reduktionsproduct.

Seither hat E. Fischer in seiner Arbeit über die Hydrazinverbindungen³⁾ nachgewiesen, dass die Strecker'sche Säure gar keine Diazoverbindung ist, sondern die Sulfosäure des Phenylhydrazin's:



von der Formel:

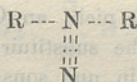


¹⁾ Berliner Ber. IV, 786.

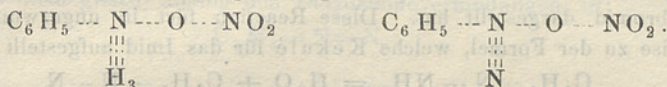
²⁾ Annalen d. Chem. u. Ph. CXX, 138.

³⁾ Berliner Ber. VIII, 589.

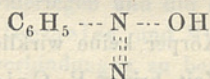
Somit fällt zwar der experimentelle Beweis für die neue Strecker'sche Formel aus, aber damit ist die Möglichkeit einer derartigen Constitution der Diazoverbindungen keineswegs widerlegt. Mir scheint sie im Gegenteil alle bis jetzt bekannten Tatsachen ebenso gut zu erklären als die Kekulé'sche. Anstatt factischer Beweise füre ich vorerst nur an, dass Erlenmeier¹⁾ einige Jare später, one anfänglich von Streckers Arbeit etwas zu wissen, ganz genau dieselben Formeln aufstellte. Er betrachtet die Diazokörper ebenfalls als Ammoniumverbindungen, in denen 3 H durch 1 N vertreten sind, von der allgemeinen Formel:



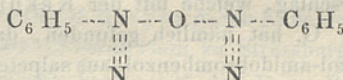
und stellt beispielsweise zwischen salpetersaurem Anilin und Diazobenzolnitrat folgende Vergleichung an:



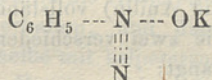
Das sog. freie Diazobenzol ist entweder:



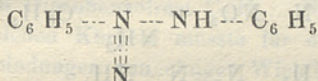
oder das Anhydrid:



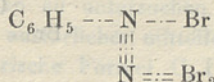
Metallverbindungen:



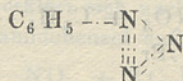
Diazoamidobenzol:



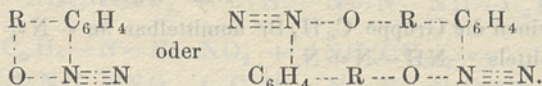
Perbromid:



Imid:

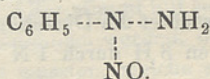


Sulfon- und Carbonsäuren:

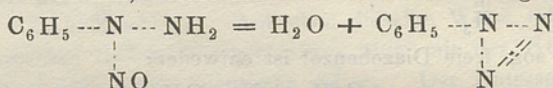


¹⁾ Berliner Ber. VII, 1110.

Dagegen ist nur zu bemerken, dass das Diazobenzolimid und mit im warscheinlich auch das Perbromid heute aus der Zal der Diazo-
verbindungen zu streichen sind, seit Emil Fischer¹⁾ in seiner schon
genannten Arbeit über das Hydrazin uns über die Constitution des
Imids aufgeklärt hat. F. stellt nämlich aus seinem Phenylhydrazin
durch Behandlung mit KNO_2 ein Phenylnitrosohydrazin dar, welchem
er folgende Formel gibt:

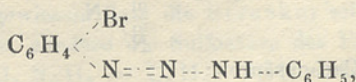
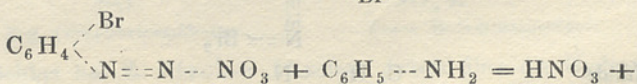
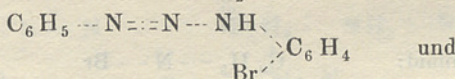
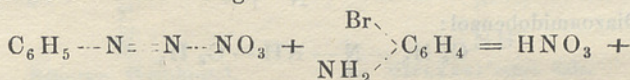


Dass hier die Gruppe NO nicht an C, sondern an N angelagert
und das Ganze eine einfache substituierte Benzolverbindung ist, geht
aus der Reduction zu Anilin und sonstigem Verhalten hervor. Aus
diesem Phenylnitrosohydrazin erhält er nun durch einfache Wasser-
abspaltung dasselbe Diazobenzolimid, welches P. Griess aus seinem
Perbromid dargestellt hat. Diese Reaction führt in ungezwungener
Weise zu der Formel, welche Kekulé für das Imid aufgestellt hat:



und zeigt, dass dieser Körper keine wirkliche Diazoverbindung ist.

In aller neuester Zeit bringt P. Griess²⁾ eine neue Constitu-
tionsformel in Vorschlag, welche mit der Kekulé'schen in directem
Widerspruch stet. G. hat nämlich gefunden, dass die zwei Verbin-
dungen: Diazobenzol-amidobrombenzol (aus salpetersaurem Diazobenzol
und Bromanilin) und Diazobrombenzol-amidobenzol (aus salpetersau-
rem Diazobrombenzol und Anilin) vollständig identisch sind, während
die Kekulé'sche Theorie zwei verschiedene Verbindungen von fol-
gender Constitution verlangt:

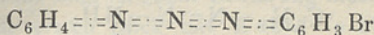


bei dem einen die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ unmittelbar an $\text{---N}=\text{N}$, bei dem
andern mittels $\text{---NH---N}=\text{N}$.

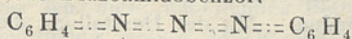
¹⁾ Berliner B. VIII, 1005.

²⁾ Berliner B. VII, 1618.

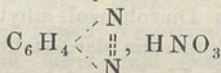
Um diese Identität zu erklären, stellt Griess folgende Formel auf:



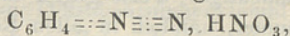
somit für das einfache Diazoamidobenzol:



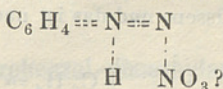
Seine frühere Formel des salpetersauren Diazobenzols:



ändert er bei dieser Gelegenheit in folgende um:

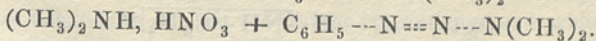
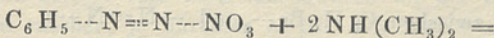
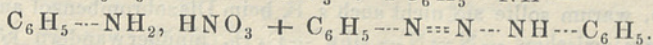
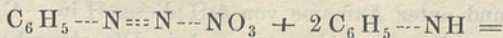


warum nicht gleich, analog den Diazoamidverbindungen, in:



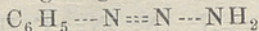
Diese Auffassung zu widerlegen und die Richtigkeit der Formeln von Kekulé oder von Erlenmeier und Strecker wenigstens in Bezug auf die Diazoamidverbindungen zu beweisen, war die Hauptaufgabe dieser Arbeit, welche ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Baeyer gegen Ende des Wintersemesters 1874/75 im Universitäts-Laboratorium zu Strassburg i./E. ausführte.

Baeyer und Caro¹⁾ hatten bei der Darstellung von Nitrosophenol aus Nitrosodimethylanilin als Nebenproduct bedeutende Mengen von reinem Dimethylamin erhalten, und damit gelegentlich die Bemerkung gemacht, dass dasselbe mit salpetersaurem Diazobenzol einen Körper gab, in welchem Baeyer eine Verbindung der Gruppe $\text{---N(CH}_3)_2$ mit dem Diazobenzolrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{---N=N---}$ vermutete. Die Existenz eines solchen Körpers musste für die Frage der Constitution der Diazoverbindungen von einiger Wichtigkeit sein und ich übernahm es gerne denselben zu untersuchen. Es gelang mir auch bald, wie ich weiter unten ausführlicher mitteilen werde, für die fragliche Substanz die summarische Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$ zu constatiren. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich nach Analogie der Kekulé'schen Formel für das Diazoamidobenzol aufs leichteste:



¹⁾ Berliner B. VII, 809.

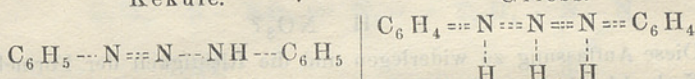
Da es bis jetzt nicht gelungen ist, mit NH_3 den Körper



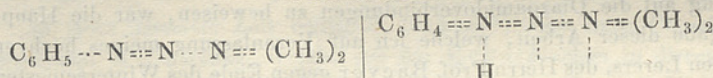
zu erhalten, so war es wol verzeilich, die Richtigkeit der Kekulé'schen Theorien für die Bildung des Diazoamidobenzols in Zweifel zu ziehen und dieselbe mit einer eigentümlichen Wirkung des Phenyls im Anilin zu begründen. Mit der Darstellung des Diazobenzol-Dimethylamids sind diese Zweifel gehoben. Die Verbindung des Diazobenzolrestes mit der Gruppe NH_2 ist keineswegs nur dem Anilin eigentümlich, sondern eine allgemeine Reaction. Ich habe ausser dem obigen Körper noch ein Diazobenzol-äthylamid und eine Imidverbindung, das Diazobenzolpiperidin dargestellt. Diese Körper sprechen aber nicht nur für Kekulé (resp. Strecker und Erlenmeier), sondern auch in unzweideutiger Weise gegen die neuesten Ansichten von Griess. Sie stimmen nämlich in allen Reactionen und Eigenschaften so sehr mit dem Diazoamidobenzol überein, dass sie demselben analog constituirt sein müssen, und das ist nach Griess nicht möglich:

Kekulé.

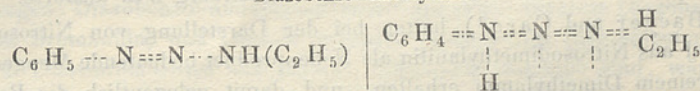
Griess.



Diazoamidobenzol.

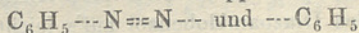


Diazobenzoldimethylamid.

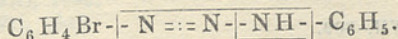
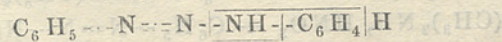


Diazobenzoläthylamid.

Wie ist nun die Identität des Diazobenzol-Amidobrombenzol und Diazobrombenzol-amidobenzol zu erklären, welche nach Griess die Kekulé'schen Formeln unmöglich macht? Sollte es nicht möglich sein, dass ursprünglich wirklich zwei verschiedene Isomere entstehen, von welchen die eine durch moleculare Umlagerung in die andere überget, auf ähnliche Weise, wie aus Diazoamidobenzol das isomere Amido-azobenzol entsteht. Wenn die Gruppe ---NH--- im Diazoamidobenzol im Stande ist aus ihrer doppelten Bindung zwischen



auszutreten und unter Aufnahme von 1 H dieses H in $\text{---C}_6\text{H}_5$ zu vertreten, warum sollte sie nicht auch z. B. beim Diazobrombenzol aus ihrer Stellung zwischen $\text{---N}\equiv\text{N}\text{---}$ und $\text{---C}_6\text{H}_5$ hinüberwandern können an die Stelle zwischen $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br---}$ und $\text{---N}\equiv\text{N}\text{---}$:

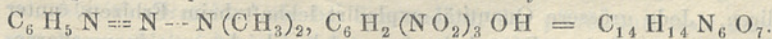


Das halte ich für eine mögliche Erklärung dieser Identität, welche allerdings auf den ersten Blick mit Kekulé's Formel unvereinbar zu sein scheint. Dagegen ist ein Diazobenzol-dimethylamid und -äthylamid nach Griess nicht denkbar.

Damit schliesse ich diese einleitenden Betrachtungen und gehe zur speciellen Beschreibung meiner Arbeit über. Die Resultate derselben sind unter der Aufschrift: A. Baeyer und C. Jaeger, über die Amide des Diazobenzols in den Berliner Berichten: Bd. VIII, 148 und 893 bereits in gedrängter Kürze publicirt worden. In diesen Mittheilungen wurden die neuen Verbindungen Diazobenzolamide: Diazobenzol-dimethyl- und äthylamid genannt und dieser neuen Gruppe von Diazokörpern das bisherige Diazoamidobenzol mit dem entsprechenden Namen Diazobenzolphenylamid beigezählt. Diese Benennungen mögen auch im Folgenden beibehalten sein.

Diazobenzol-dimethylamid.

Bringt man salpetersaures Diazobenzol und Dimethylamin in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, welches in seiner äusseren Erscheinung die grösste Aehnlichkeit mit dem Diazobenzolimid hat. Das Oel ist leicht von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtriren zu trennen und zu waschen. Zur weiteren Reinigung wird es am besten mehrere Male mit Wasserdämpfen destillirt und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Doch ist es mir nie gelungen, auf diese Weise die Basis in einer zur Analyse genügenden Reinheit darzustellen und so ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Ich erhielt bei wiederholten Verbrennungen nach verschiedenen Methoden niemals übereinstimmende Zalen. Dagegen gelangte ich mit dem Pikrinsäuresalz leicht zum Ziele. Man erhält dasselbe, wenn man die ätherischen Lösungen von Pikrinsäure und Diazobenzoldimethylamid zusammenbringt, in schönen gelben Nadelchen krystallisirt, welche man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel reinigt. Ihre Analyse ergab sofort folgende Zalen, welche ganz genau auf pikrinsaures Diazobenzoldimethylamid stimmen:

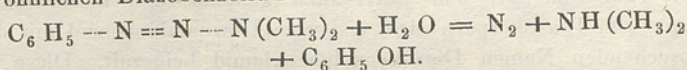


	berechnet	gefunden
C	44.44	44.50
H	3.7	3.9.

Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft in kurzer Zeit, um so rascher, je unreiner es ist. Die frische analysirt reine Substanz behandelte ich mit verdünnter Natronlauge und erhielt daraus die Basis in scheinbar reinem Zustande wieder abgeschieden. Die Analyse derselben ergab abermals keine übereinstimmenden Zalen.

Ob der Körper trotz des sorgfältigen Trocknens immer noch Wasser oder sonstige Verunreinigungen enthielt, oder ob die sonst üblichen Verbrennungsmethoden hier nicht ausreichend waren, vermochte ich nicht zu bestimmen.

Das Diazobenzoldimethylamid ist eine schwache Basis. Unlöslich in Wasser und alkalisch-wässrigen Flüssigkeiten, löst es sich leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch äzende Alkalien in anscheinend unverändertem Zustande wieder abgeschieden. In sauren Lösungen zersetzt es sich in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erhitzen sofort analog dem Diazobenzolphenylamid und den gewöhnlichen Diazobenzolsalzen:



Von den Salzen konnte ich nur die genannte Pikrinsäureverbindung rein und trocken erhalten. Das salzsaure Salz erhält man beim Einleiten von trockner HCl in eine Lösung der Basis in wasserfreiem Aether als farblose kleine Krystalle, welche jedoch schon unter dem Aether Wasser anziehen, zerfliessen und sich rasch zersetzen. Aus frischer salzsaurer Lösung fällt Platinchlorid ein schön gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches sich aber offenbar sehr rasch zersetzt. Die Analysen dieses Körpers ergaben merkwürdige Zahlen, welche ganz deutlich auf beginnende Umwandlung in salzsaures Dimethylaminplatinchlorid (und Phenol) hinwiesen:

berechnet für:	Pt.
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$	= 27.7

gefunden:	I. 29.8
	II. 30.8

berechnet für:	
$[\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$	= 39.3.

Das Diazobenzoldimethylamid ist ausser in sauren Flüssigkeiten noch leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Es hat einen eigentümlichen aromatischen Geruch, welcher sehr an Diazobenzolimid erinnert. In sehr kleinen Mengen (2 bis 3 Tropfen) lässt es sich ohne Zersetzung trocken destillieren. Jede grössere Quantität explodiert lebhaft beim Erhitzen, unter Bildung von freiem Dimethylamin, welches leicht an seinem charakteristischen Geruche zu erkennen ist. Es lässt sich ohne Zersetzung aufbewahren. Eine kleine Probe, die ich nun vor ungefähr einem Jahre dargestellt und in wohl verschlossenem Gefässe aufbewahrt, scheint heute noch unzersetzt zu sein.

Diazobenzol-äthylamid

bildet sich ganz genau auf dieselbe Weise wie die eben beschriebene Verbindung, und ist wie diese auch nur als pikrinsaures Salz rein zu erhalten und zu analysiren.

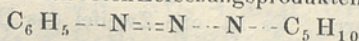
Die Analyse dieses dem Diazobenzol-dimethylamid isomeren Körpers ergab:

	berechnet:	gefunden:
C	44.44	44.78
H	3.7	3.5.

Basis und Salz sind äusserlich von der Dimethylverbindung nicht zu unterscheiden. Auch ihre Zersetzungen und Reactionen sind absolut dieselben.

Diazobenzol-piperidin.

Auch das Piperidin, offenbar eine Imidsubstanz, get mit dem Diazobenzol leicht eine Verbindung ein, welche den soeben beschriebenen ganz analog ist. Giesst man wässrige Lösungen von Piperidin und von salpetersaurem Diazobenzol zusammen, so scheidet sich die neue Basis in öligen Tropfen aus, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen krystallinisch erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Aether, Benzol oder Petroleum erhält man sie leicht rein, in grossen Krystallen frei von sonst anhaftenden roten Zersetzungsprodukten. Ihre Analyse ergab:

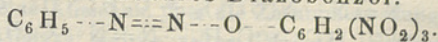


	berechnet:	gefunden:
C	69.84	69.74
H	7.94	8.16
N	22.22	22.50
	100.00	100.40

Die Krystalle waren trotz ihrer Grösse nicht messbar, weil zu schlecht ausgebildet. Sie sind schwach gelb gefärbt und haben einen eigentümlichen Geruch, welcher an frisch gebakenes Brod erinnert. Schmelzpunkt 41° . Die sonstigen Eigenschaften und Reactionen sind, so weit ich sie probirte, ganz genau dieselben wie bei den anderen Diazobenzolamiden. Ganz abweichend ist jedoch sein Verhalten gegen Pikrinsäure.

Als ich versuchte, wie bei den andern, das pikrinsaure Salz darzustellen, erhielt ich anscheinlich denselben Niederschlag von gelben, goldglänzenden Krystallen. Aber die Ergebnisse ihrer Analyse stimmten nicht auf pikrinsaures Diazobenzol-piperidin, sondern ziemlich genau auf

Pikrinsaures Diazobenzol:



	berechnet:	gefunden:
C	43.24	43.39 43.43
H	2.1	2.4 2.5.

Ich versuchte deshalb, um mich von dem Vorhandensein dieses Salzes zu überzeugen, dasselbe direct darzustellen aus wässerigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und pikrinsaurem Natrium und erhielt einen Niederschlag, welcher in allen Eigenschaften mit dem obigen völlig übereinstimmt: Beide sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether etc. Wenn man sie in ganz kleinen Mengen (zur Schmelzpunktbestimmung) vorsichtig erwärmt, so zersetzen sie sich unter Gasentwicklung bei 95° bis 100°, bei raschem Erhitzen in etwas grösseren Quantitäten verpuffen sie. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phenolgeruch, mit siedendem Alkohol ohne denselben. Es ist also pikrinsaures Diazobenzolpiperidin auf obige Weise wenigstens nicht darzustellen. Man erhält einen Niederschlag von pikrinsaurem Diazobenzol und pikrinsaures Piperidin bleibt in Lösung. Das pikrinsaure Diazobenzol war meines Wissens bis jetzt noch nicht bekannt.

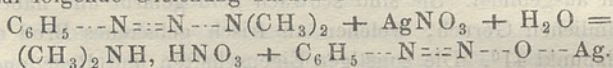
Allgemeine Reactionen der

Diazobenzolamide,

die ich bei der Darstellung zu besprechen keine Gelegenheit fand, seien hier noch folgende erwähnt:

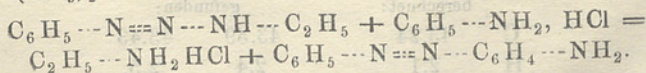
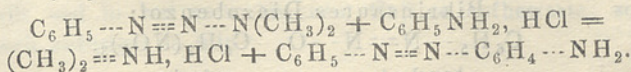
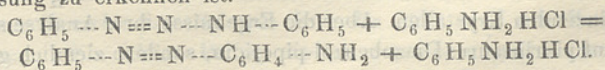
Brom in ätherischer Lösung gibt bei allen einen gelben Niederschlag, welcher sich zuerst zu öligen Tropfen sammelt und hernach krystallinisch erstarrt. Es ist ohne Zweifel das Diazobenzolbromid: $C_6H_5 \cdots N \equiv N \cdots Br$, welches Griess schon aus ätherischer Lösung von Diazobenzolphenylamid mit Brom in Aether erhalten hat, hier durch etwas überschüssiges Brom gelb gefärbt.

Alcoholische Lösung von Silbernitrat gibt mit dem Dimethyl- und Aethylamid in Alcohol graue Niederschläge, welche auf Kekulé's Beschreibung des Diazobenzol-silberoxydes passen. Ihre Entstehung wäre auf folgende Gleichung zurück zu führen:

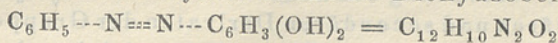


Verhalten gegen salzsaures Anilin.

Wie das Diazobenzolphenylamid, so bilden auch die neuen Diazobenzolamide mit salzsaurem Anilin in alcoholischer Lösung einige Zeit stehen gelassen Amidoazobenzol, welches leicht an der Färbung der Lösung zu erkennen ist.



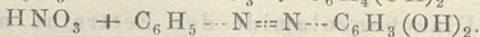
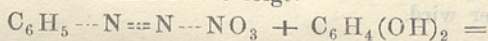
Bildung von Oxy-azokörpern gelang ebenso gut aus Diazobenzol-, Dimethyl- und Aethyl-amid wie aus dem salpetersauren Diazobenzol beim Erhitzen mit dem entsprechenden Phenol. Ich verwandte zu diesen Reactionen Resorcin. Dasselbe ist wegen der schönen Eigenschaften des entstehenden Dioxyazobenzols dem Phenol vorzuziehen, welches Kekulé und Hidegh¹⁾ zuerst zu dieser Reaction benutzten. Im Uebrigen verfuhr ich ganz nach den Angaben dieser Forscher um den Dioxykörper erst aus dem salpetersauren Diazobenzol darzustellen. Ich versetzte die wässerige Lösung mit überschüssigem Resorcin und dann mit Kalilauge. Aus dieser dunkelroten Lösung fallen Säuren einen schön ziegelroten Niederschlag, welcher aus Aether in dunkeln Nadeln krystallisirt. Diese lassen sich sublimiren, doch nicht ohne teilweise Zersetzung und Verkolung. Das Sublimat schmilzt bei 166° (uncor.). Die Analyse der aus Aether erhaltenen Krystalle stimmt auf Dioxyazobenzol:



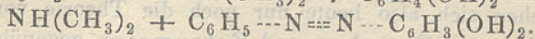
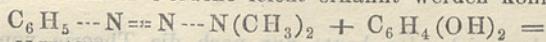
berechnet: gefunden:

C	67.29	67.26
H	4.67	4.51
N	13.09	12.9

Sie bilden sich demnach wie folgt:



So kann man diese Verbindung jedenfalls auch aus saurer, wässriger Lösung der andern Diazobenzolamide darstellen. Ich erhielt sie einfacher durch Erhitzen von trocknem, überschüssigem Resorcin mit den trocknen Basen, wobei das entsprechende Amin in Freiheit gesetzt wurde und an seinem Geruche leicht erkannt werden konnte:



Die Identität dieses Dioxyazobenzols mit dem aus salpetersaurem Diazobenzol erhaltenen war schon an allen äusseren Eigenschaften zu erkennen.

Noch erwäre ich, dass ich eine Zeit lang, verführt durch äusserliche Aenlichkeit des Diazobenzolimid mit unseren neuen Diazobenzolamiden, geneigt war, dieses Imid für das verkannte längst gesuchte Amid zu halten, da von diesem Körper bis vor kurzer Zeit nur die eine Analyse von Griess vorlag, welche unter so schwierigen Umständen ausgeführt worden war, dass G. selbst in wenig Vertrauen schenkte und seine Ansichten über die Zusammensetzung dieses Körpers mer mit der Analyse einiger seiner Derivate begründete. Die Versuche, welche ich in dieser Richtung mit dem Diazobenzolimid vor-

¹⁾ Berliner Ber. III, 233.

nam, erwiesen jedoch sehr bald die Unrichtigkeit meiner Vermutungen. Das Imid ist keine eigentliche Diazoverbindung mehr. Es bildet kein Amidoazobenzol, kein Oxyazobenzol und gibt auch nicht die Liebermann'sche Reaction. Seither ist auch, wie schon oben erwähnt, die Frage der Constitution des Diazobenzolimids durch die schöne Arbeit von E. Fischer ganz im Sinne der eben genannten Beobachtungen endgültig entschieden worden.

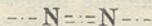
Zum Schluss will ich es versuchen die Resultate dieser Arbeit, insofern sie für die Theorie der Diazoverbindungen von Bedeutung sind, in wenigen Worten zusammen zu fassen. Sie dürften sich vielleicht am besten in folgenden zwei Sätzen wiedergeben:

1. Die Verbindung des Diazobenzolrestes $C_6H_5---N=N---$ mit primären und secundären Derivaten der Gruppe $---NH_2$ (bis anhin nur bei dem sog. Diazoamidobenzol bekannt) ist eine allgemeine Reaction. Die betreffenden Körper: Diazobenzolamide bilden eine besondere Gruppe wohl characterisirter Verbindungen. Als Typus derselben ist das hypothetische Diazobenzolamid: $C_6H_5---N=N---NH_2$ zu betrachten, dessen Existenz nunmer immer wahrscheinlicher wird.

2. Die Diazobenzolamide der Fettreihe machen die neuesten P. Griess'schen Formeln für die Diazoverbindungen überhaupt, insbesondere aber diejenige für das Diazoamidobenzol unmöglich.

Es stehen sich also heute nur noch die Theorie von Kekulé und diejenige von Strecker und Erlenmeier gegenüber. Beide nehmen die zweiwertige Gruppe N_2 an und unterscheiden sich nur durch die Art und Weise der Bindung dieser 2 N-Atome unter einander.

Kekulé schreibt:



Strecker und Erlenmeier:



Sie entsprechen beide gleich gut unsern heutigen Kenntnissen im Gebiete der Diazoverbindungen und es dürfte nicht leicht sein, die Richtigkeit der einen oder andern durch experimentelle Beweise darzutun. Speculative Gründe, welche allein ohne Mithilfe des Versuches in dieser Frage kaum entscheidend sein könnten, wären zu Gunsten beider in genügender Anzahl aufzuführen.

Die Kekulé'sche Theorie ist als die ältere und lange Zeit die einzig unbestrittene, heute viel bekannter und fast allgemein anerkannt. Allein die Ansichten von Erlenmeier und Strecker halte ich für ebenso annembar, und ich könnte desshalb keine passenden Worte finden, mit welchen ich diese Arbeit abschlüsse, als die folgenden, mit welchen Erlenmeier seine betreffenden Mitteilungen in den Berliner Berichten (VII, 1110) endigt: „Der Umstand, dass auch „Strecker die dreifache Bindung der beiden N-Atome in den Diazo-„körpern für denkbar hielt, erhöht meinen Mut, diese Betrachtungs-„weise zu einer eingehenden Prüfung zu empfehlen.“

Nitrosophenol.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Die Kerkhoff'sche Theorie ist als die älteste und längste Zeit die
 einzig unbedingte, heute viel beliebter und fast allgemein anerkannt
 Allein die Angaben von Kerkhoff und Kerkhoff'sche Theorie ist
 ebenso ungenau, und ich könnte deshalb keine positiven Worte
 haben, mit welchen ich diese Arbeit abgeben, die die folgenden
 mit welchen Kerkhoff'sche Theorie, seine bestehende Abhandlung in den
 Hefen der Zeitschrift (VII. 1110) enthält. Der Grund, dass auch
 Kerkhoff die Kerkhoff'sche Theorie der beiden N. A. in der Folge
 Kerkhoff'sche Theorie nicht, obwohl man sich diese Kerkhoff'sche
 Theorie zu einer ungenügenden Erklärung zu bringen.

Diese Zusammenstellung ist in der That sehr geeignet, den all-
fälligen Uebersicht der Gruppe NO_2 in die Gruppe N_2O zu bringen.
schaffen. Doch fällt zu der Zeit, da Kekulé diese Stellen schrieb,
noch ein Zwischenglied, welches heute die Rolle von N_2O spielt,
eine asymmetrische Verbindung in der Abzweig des N_2O -Zweiges.
und späteren Substitution durch Wasserstoff besteht. Die

Es sei mir gestattet, als Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtungen, welche ich dem Berichte über die folgende Arbeit vorausschicken möchte, die folgenden Worte zu citiren, mit welchen Kekulé in seinem „Lehrbuch der organischen Chemie“ das Capitel der Azoverbindungen einleitet:

„Die Nitrate des Benzols und seiner Homologen tauschen bei „Einwirkung der meisten reducirenden Agentien die Nitrogruppe aus „und erzeugen so die Amidoderivate, das Anilin und seine Homologen. „Unter dem Einflusse gewisser reducirender Agentien entstehen jedoch „eigentümliche Stikstoffverbindungen, die im Allgemeinen als Azover- „bindungen bezeichnet werden mögen.“

Mitscherlich erhielt schon 1834, als er Nitrobenzol mit alcoholischer Kalilauge behandelte und das Product der Destillation unterwarf, einen schön krystallisirenden, prachtvoll roth gefärbten Körper, das Azobenzid. Zinin fand 1845, dass bei dieser Reduction des Nitrobenzols erst Azoxybenzol gebildet, und dass dieses, sowie das Azobenzid bei Behandlung mit Reductionsmitteln in eine eigentümliche Basis, das Benzidin übergeführt wird. Hofmann lernte 1863, dass bei dieser Reaction erst Hydrazobenzol entsteht, welches durch moleculare Umwandlung in Benzidin übergehen kann. Die folgenden Formeln, schon die empirischen Verhältnissformeln zeigen, dass alle diese Azoderivate Zwischenglieder sind zwischen dem Nitrobenzol und dem Anilin.

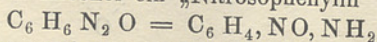
	Verhältnissformeln.	Molecularformeln.
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
Azoxybenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{NO}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$
Azobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{N}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$
Hydrazobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{NH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_2$
Amidobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
Constitutionsformeln.		
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{NO}_2$	
Azoxybenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{N} \text{ --- } \text{N} \text{ --- } \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$ $\quad \quad \quad \text{O}$	
Azobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{N} \text{ = } \text{N} \text{ --- } \text{C}_6\text{H}_5$	
Hydrazobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{N} \text{ --- } \text{N} \text{ --- } \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H}$	
Amidobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{NH}_2$	

Diese Zusammenstellung ist in der That ser dazu geeignet, den allmöglichen Uebergang der Gruppe NO_2 in die Gruppe NH_2 zu veranschaulichen. Doch felte zu der Zeit, da Kekulé diese Zeilen schrieb, noch ein Zwischenglied, welches heute die Reie vervollständigt und eine symmetrische Progression in der Abnahme des Sauerstoffgehaltes und späteren Substitution durch Wasserstoff herstellt. Die Lücke zwischen NO_2 und $\text{NO}_\frac{1}{2}$ ($\text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{N}$) ist durch die Entdeckung des Nitrobenzols von Baeyer ausgefüllt. Vom Azobenzol ausgehend besitzen wir heute sowohl das dem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{NH} \cdots \text{NH} \cdots \text{C}_6\text{H}_5$ entsprechende $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{N} \cdots \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_5$, als auch das dem $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{NH}_2$



entsprechende $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{NO}$. Das Nitrosobenzol ist zwar tatsächlich noch nicht isolirt und analysirt worden. Doch ist aus Baeyer's Angaben¹⁾ zu entnehmen, dass er es in Benzollösung sicherlich vor sich gehabt hat. Das Nitrosonaphtalin ist von demselben Forscher bereits isolirt und aus seiner Analyse an seinen Eigenschaften und Reactionen als solches erkannt worden. Ausserdem hat Baeyer mit seinen Schülern eine Anzahl Nitrosoverbindungen von analoger Constitution dargestellt und genau untersucht, welche die Möglichkeit der directen Anlagerung der Gruppe NO an ein C des nicht substituirten Benzolkernes ausser Zweifel setzen. Es ist mit dieser Entdeckung der Forschung ein neues Gebiet höchst interessanter Studien eröffnet. Die Gruppe NO wird in Zukunft eine grössere Rolle spielen, nachdem ihre Befähigung, direct am Kohlenstoff sich anzulagern, unzweifelhaft constatirt ist. Die ausserordentliche Reactionsfähigkeit der meisten der bis heute bekannt gewordenen directen Nitrosoverbindungen, ihre interessanten Beziehungen zu den andern N-Verbindungen (Diazokörper etc.) berechtigen zu den schönsten Hoffnungen. Und das Verdienst, alle diese Vorzüge der NO -Gruppe an's Tageslicht gezogen zu haben, wird nicht geringer, wenn man bedenkt, welche unbedeutende Rolle die wenigen bekannten Nitrosokörper spielten, bevor Baeyer und Caro mit der Entdeckung des Nitrosodiäthylanilins und des Nitrosophenols das Studium derselben von neuem anregten.

Alle bis dahin mit Sicherheit bekannten Nitrosoverbindungen mit Ausnahme der Baeyer'schen Nitrosoharnsäurederivate, enthalten die Gruppe NO an Stickstoff gebunden. Zwar glaubten Perkin und Church²⁾ schon im Jahre 1856 durch Reduction von Dinitrobenzol mit Sn und HCl in Alcohol ein „Nitrosophenylin“



erhalten zu haben, und aus Naphtylamin mit salpetriger Säure ein Nitrosonaphtylin: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO, NH}_2$. Doch sahen sie sich bald ver-

¹⁾ Berliner B. VII, 1638.

²⁾ Chem. Centralblatt 1856, 604.

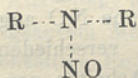
anlasst, auf Grundlage genauerer Untersuchungen die angegebenen Formeln zu widerrufen.

Die wirkliche Entdeckung organischer Nitrosoverbindungen datirt deshalb vom Jahre 1862, da Wertheim¹⁾ durch Einwirkung von N_2O_3 auf Coniin das Nitrosoconiin darstellte, welches er zwar erst ein Jahr später bei Entdeckung des Nitrosopiperidins²⁾ als Nitrosokörper erkannte und Stikoxydconiin nannte.

Zu derselben Zeit macht uns A. Baeyer³⁾ bei seinen Untersuchungen der Harnsäureabkömmlinge mit Nitrosoverbindungen der Fettreihe bekannt. Es sind dies die Nitrosobarbitursäure (Nitrosomalonylharnstoff) und Hydroviolursäure (Nitrosomalonsäure), an welchen zum ersten Male Reduction der NO-Gruppe zu NH_2 und Oxydation zu NO_2 nachgewiesen wurde.

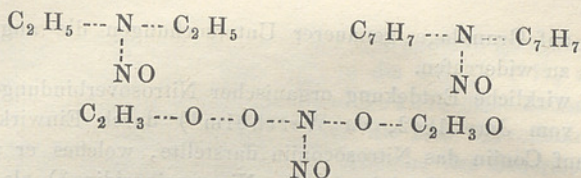
Nun erscheinen eine Anzahl von Nitrosokörpern, welche alle der Einwirkung von HNO_2 auf Amine der Fettreihe entspringen. Hofmann hat schon 1850 auf diese Weise aus unreinem Aethylamin neben H_2O , N und salpetrigsaurem Aethyl einen öligen Körper erhalten, welcher von ihm auch nicht genau untersucht, später als dasselbe Nitrosodiäthylin (Nitrosodiäthylamin) erkannt wurde, welches Geuther und Kreuzhage⁴⁾ aus Diäthylamin darstellten. Nach G. und K. ist es von Linnemann und Siersch⁵⁾ durch blosses längeres Kochen von salpetrigsaurem Aethyl mit Wasser, von Geuther⁶⁾ selbst später noch einmal aus Triäthylamin dargestellt worden, und Siersch⁷⁾ erhält nach einer ganz analogen Reaction sein Nitrosopropylin aus Monopropylamin.

Daran reißen sich das Nitrosodibenzylamin aus Tribenzylamin von Rohde⁸⁾ und die Nitrosodiglycolamidsäure von Heintz⁹⁾ aus Diglycolamidsäure, aber nicht aus Triglycolamidsäure erhalten. Das schon bekannte Nitrosopiperidin und Nitrosodiäthylamin stellt Bunge¹⁰⁾ noch einmal dar durch blosses Erhitzen der betreffenden salpetrigsauren Salze. Alle diese letztgenannten Nitrosokörper, Nitrosamine, wie sie Witt neuerdings zu benennen vorschlägt, sind nach der allgemeinen Formel:



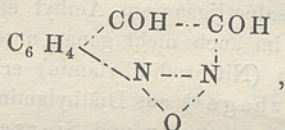
zusammengesetzt:

- 1) Annalen CXXIII, 157.
- 2) Annalen CXXVII, 75.
- 3) Annalen CXXVII, 209.
- 4) Annalen CXXII, 209.
- 5) Zeitschrift f. Ch. 1868, 65.
- 6) Jahresberichte 17, 420.
- 7) Annalen CXLIV, 187.
- 8) Annalen CLI, 366.
- 9) Annalen CXXXIII, 300.
- 10) Zeitschrift 1868, 649.



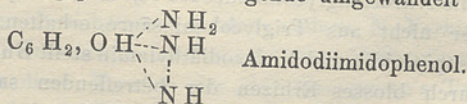
und stammen mit Ausnahme des Nitrosodibenzylamines von der Fettreihe ab. Bei keinem derselben wurde Reduction der NO-Gruppe zu NH_2 oder Oxydation zu NO_2 beobachtet. Durch reducirende Mittel konnte höchstens NO abgespalten und durch H ersetzt werden, wie Geuther am Nitrosodiäthylin und Rohde am Nitrosodibenzylin deutlich nachgewiesen haben.

Nach diesen Körpern sind vielleicht noch das Nitrosooxyindol und Nitrosodioxyindol von Baeyer und Knop¹⁾ anzuführen, wenn das letztere überhaupt ein Nitrosokörper ist. Baeyer selbst ist nicht ganz abgeneigt, dasselbe für eine Azoverbindung zu halten von der Formel:

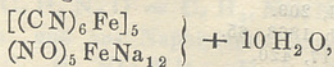


woraus auch zu erklären wäre, warum dieser Körper von allen andern Nitrosoverbindungen so sehr verschieden ist.

Der Körper, welchen Heinzel²⁾ zuerst als Nitrosopikramin beschrieb, ist heute nicht mehr als ein solches zu betrachten, seitdem das Pikramin als Triamidophenol erkannt worden ist. Die frühere Formel: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{NO}$ ist in folgende umgewandelt worden:



Dagegen scheint es mir nicht unpassend zu sein, an dieser Stelle der Nitroprussidverbindungen zu gedenken, in welchen heute allgemein die Existenz der Gruppe NO angenommen wird, wenn auch über ihre Constitution noch verschiedene Ansichten herrschen. Ich übergehe hier die früheren Arbeiten von Plaifair, Kyd, Gentele, Hadow und Anderen und citire nur die letzten Mittheilungen, welche über diesen Gegenstand gemacht worden sind. Die eine ist von Weith³⁾, welcher nach seinen Analysen für das Nitroprussidnatrium folgende Formel vorschlägt:

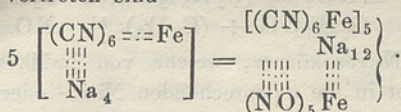


¹⁾ Zeitschr. 1866, 684. Annalen CXL, 1.

²⁾ Zeitschr. 1866, 211.

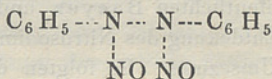
³⁾ Annalen CXLVII, 312.

ein fünffaches Ferrocyanatrium, in welchem 5 Na durch 5 NO und 3 Na durch 1 Fe vertreten sind



Dagegen vertheidigt Städeler¹⁾ die alte Gerhart'sche Formel $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5 \text{Na}_2$.

Soviel mochte über die Nitrosoverbindungen bekannt sein, als Baeyer²⁾ 1869 in einer Mitteilung über das neu entdeckte Nitrosoazobenzol

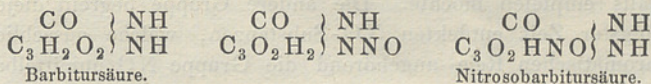


sich folgendermaassen über die Entstehung dieser Körper aussprach. „Die Bildung von Nitrosoverbindungen bei Einwirkung von salpetriger Säure auf stickstoffhaltige Körper scheint lediglich vom Vorhandensein einer Imidgruppe abhängig zu sein. Amidkörper geben mit demselben Reagens Diazoverbindungen (Griess).“ Zur Erklärung der vorliegenden Tatsachen führt er folgendes an:

1) Nur basische Imide geben NO-Verbindungen, andere z. B.: Succinimid und Isatin nicht.

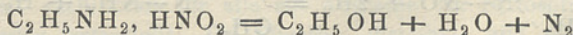
2) NO kann an N bleiben wie bei Nitroso-, diäthylamin, -coniin, -azobenzol.

3) NO verlässt N in zweiter Instanz wie bei Nitrosomalonsäure und Nitrosobarbitursäure:

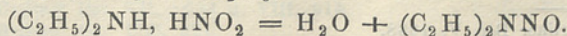
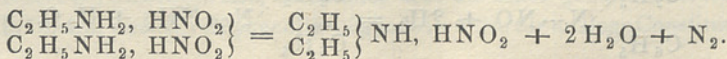


4. NO tritt erst bei N ein, und veranlasst, indem sie bleibt oder wandert, Entstehung von neuen Verbindungen.

In der Tat stimmt alles, was bis damals über NO-Verbindungen bekannt war, mit Baeyer's Ansichten überein. Die Bildung von Nitrosodiäthylamin aus salpetrigsaurem Monäthylamin spricht keineswegs dagegen. Denn das gleichzeitige Entstehen von Alcohol, Stickstoff und Wasser beweist, dass hier offenbar erst folgende Reaction stattfindet:



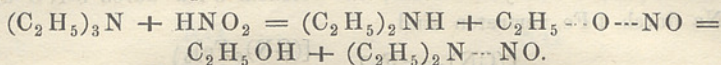
und dann:



¹⁾ Annalen CLI, 1.

²⁾ Berliner Ber. II, 682.

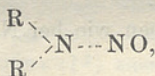
Auch die Bildung aus tertiärem Amin ist auf ähnliche Weise zu erklären:



Alle diese Nitrosokörper, welche von Imidkörpern abstammen, liessen sich nicht in die entsprechenden Nitro- oder Amidoverbindungen überführen. Die Gruppe NO konnte nur dann zu NO₂ oxydirt, zu NH₂ reducirt werden, wenn sie unmittelbar an C sass.

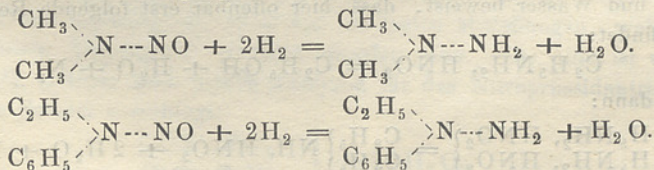
Mit all diesen Hypothesen sind die nun folgenden Entdeckungen von Nitrosoäthylamidobenzoësäure¹⁾ und Nitrosoäthylanilin²⁾ durch Griess vollständig im Einklang.

Bald darauf veröffentlichten Baeyer und Caro³⁾ ihre ersten Mittheilungen über die Entdeckung des Nitrosodimethylanilins und seiner höchst interessanten Umsetzung. Es folgten den eben genannten in kurzen Zwischenräumen eine Anzahl neuer analoger Verbindungen und man konnte nun zwei ganz verschiedene wolcharacteristische Gruppen von Nitrososubstanzen unterscheiden. Die eine umschliesst diejenigen meist schon lange bekannten Verbindungen, welche von Imidkörpern der fetten und aromatischen Reie abstammend den Complex NO an N enthalten, ein NO, welches durch Reductions- und Oxydationsmitteln nie in NH₂ oder NO₂ umgewandelt worden ist, Verbindungen von der allgemeinen Formel:



für welche ich den von Witt vorgeschlagenen Namen: „Nitrosamine“ ebenfalls empfehlen möchte. Die andere Gruppe begreift diejenigen in jüngster Zeit entdeckten NO-Substanzen, welche ausschliesslich der aromatischen Reie angehörend die Gruppe NO unmittelbar am Kolenstoff anlagern und leicht in Nitro- und Amidoverbindungen übergeführt werden können.

Diese Classification der Nitrosoverbindungen erleidet durch die neuesten Mittheilungen von E. Fischer⁴⁾ über seine zweifach substituirtten Hydrazine einige Veränderung. F. hat aus Nitroso-diäthylamin, -dimethylamin und aus Nitrosomonäthylanilin durch Reduction unter gewissen Bedingungen die entsprechenden Hydrazine erhalten:



1) Berliner Ber. V, 1038.

2) Berliner Ber. VII, 218.

3) Berliner Ber. VII, 809.

4) Berliner Ber. VIII, 1587 u. 1641.

Es sind also auch die Nitrosamine, welche NO an N enthalten, fähig den Sauerstoff der NO-Gruppe gegen zwei Wasserstoff auszu-tauschen, und damit fällt dieses eine Unterscheidungszeichen der zwei verschiedenen Gruppen der Nitrosokörper allerdings weg. Andererseits ist aber bis jetzt mit den Nitrosaminen nur die Reduction zu Hydrazinen gelungen, während die Baeyer'schen directen ($\equiv\text{C}---\text{NO}$) Nitrosoverbindungen mit bemerkenswerther Leichtigkeit in Amido-Nitro-Körper zum Teil sogar in Azo- und Diazoverbindungen übergeführt worden sind.

Die Entdeckung des ersten Repräsentanten dieser neuen Gruppe der Nitrosokohlenstoffverbindungen geschah unter Umständen, unter welchen man auf Bildung eines Nitrosamines hätte schliessen dürfen. Caro hatte schon längst durch Behandlung von Dimethylanilin mit HNO_2 eine Verbindung erhalten, welche jedoch mit den bis jetzt bekannten Nitrosaminen wenig Aehnlichkeit zeigte. Als dieselbe einer genauen Untersuchung unterworfen wurde, erwies sie sich bald als ein Nitrosodimethylanilin: $\text{C}_6\text{H}_4, \text{NO}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aus der Art und Weise ihrer Entstehung, noch mer aber aus ihrer Zersetzung war zu schliessen, dass hier die Gruppe NO direct an C sitzt. Kocht man nämlich die Basis mit verdünnten Alkalien, so findet folgende Reaction statt:



Es entsteht Dimethylamin und das Kaliumsalz des Nitrosophenols, eines Körpers, welcher ausser NO kein N enthält, in welchem also dieses NO nur unmittelbar an Kohlenstoff angelagert sein kann.

Zu diesen gesellten sich bald darauf Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin ebenfalls von Baeyer¹⁾, und die folgenden, welche unter Baeyer's Anleitung von seinen Schülern dargestellt und untersucht wurden:

Nitrosodiäthylanilin von Kopp²⁾, Nitrosonaphtol von Fuchs³⁾, Nitrosothymol von R. Schiff⁴⁾ und Binitrosoresorcin von Fitz⁵⁾, im Ganzen acht Repräsentanten dieser neuen Gruppe von Nitrosoverbindungen. Die Constitution aller dieser Körper ist mit Sicherheit festgestellt und durch folgendes begründet.

Die Existenz der Gruppe NO ist bei den meisten durch Reduction zu Amido- oder Oxydation zu Nitrokörpern nachgewiesen und damit ist auch schon für alle mit Ausnahme der Nitrosotriamine die Constitution festgestellt. Bei Nitroso-, dimethyl- und diäthyl-anilin liefert die Bildungsweise, vornemlich aber die schon genannte Zersetzung in Diamin und Nitrosophenol genügende Beweise für analoge Constitution.

¹⁾ Berliner Ber. VII, 1638 u. VIII, 614.

²⁾ Berliner Ber. VIII, 621.

³⁾ Berliner Ber. VIII, 623 u. 1022.

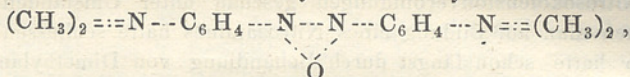
⁴⁾ Berliner Ber. VIII, 1500.

⁵⁾ Berliner Ber. VIII, 631.

Von ihren gemeinschaftlichen Eigenschaften und Reactionen verdienen namentlich Oxydation und Reduction im einzelnen angeführt zu werden, weil diese bei den substituirten Verbindungen mehrfach Andeutungen über die relative Stellung der Gruppe NO zu den anderen Substituierenden geben.

Nitrosobenzol, selbst noch nicht isolirt, ist durch Bildung von Anilin und Azobenzol erkannt worden. Vom Nitrosonaphtalin sind bis jetzt weder Oxydations- noch Reduktionsproducte bekannt.

Nitrosodimethylanilin gibt bei der Oxydation Nitrodimethylanilin, und bei der Reduction Tetramethyldiamidoazoxybenzol:



entsprechend dem Azoxybenzol und als Endproduct Phenylendimethyldiamin $\text{NH}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_2$, entsprechend dem Anilin.

Aus Nitrosodiäthylanilin ist Nitrodiäthylanilin und Phenylendiäthylamin dargestellt worden.

Nitrosophenol liefert bei der Oxydation nichtflüchtiges Isonitrophenol, bei der Reduction mit Sn und HCl das entsprechende Amidophenol. Entstehung von Hydrazophenol bei wässriger Reduction ist sehr wahrscheinlich. Azophenol ist von mir dargestellt und weiter unten beschrieben worden.

Schiff hat aus seinem Nitrosothymol ebenfalls Nitro- und Amidothymol erhalten.

Vom Binitrosoresorcin ist bis jetzt nur die Reduction zu Diamidoresorcin bekannt.

Aus seinen zwei isomeren Nitrosonaphtolen hat Fuchs auch die entsprechenden Nitronaphtole erhalten, das eine bei 127° schmelzend, das andere bei 164° , offenbar identisch mit dem von Andreoni und Biedermann und dem von Liebermann.

Aus diesen bis jetzt bekannten Tatsachen ist zu schliessen, dass Oxydation zu NO_2 und Reduction zu NH_2 allgemeine Reactionen sind. Sehr wahrscheinlich wird es auch gelingen aus jedem einzeln dieser Nitrosokörper durch vorsichtige Reduction alle möglichen Reduktionskörper: Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amido-Verbindung in successiver Reihenfolge darzustellen.

Ausser diesen allgemeinen Reductionen der ganzen Gruppe sind noch verschiedene höchst interessante Beziehungen zu bemerken, welche die einzelnen analogen Verbindungen unter sich gemein haben. So ist bei den Nitrosotriaminen die charakteristische Zersetzung in Diamin und Nitrosophenol, abgesehen von ihrer schon genannten Bedeutung für die Erklärung ihrer Constitution, wichtig als Darstellungsmethode für die Diamine der Fettreihe. Ausserdem bilden diese Verbindungen

mit grosser Leichtigkeit Additionsproducte mit Anilin und seinen Homologen.

Die Nitrosokolenwasserstoffe sind bis jetzt zu wenig bekannt, als dass man von ihnen allgemeine Eigenschaften aufzählen könnte. Dagegen verdienen die Nitrosophenole in dieser Hinsicht einige Beachtung. Von allen sind verschiedene Metallsalze, von einigen sogar Aether dargestellt und untersucht worden. So kennen wir von Nitrosophenol das K-, Na-, NH_4 -, Ba- und Ag-salz (Existenz eines Aethyläthers ist sehr wahrscheinlich). Von Nitrosothymol hat Schiff die Alkali-Verbindungen isolirt, mit Pb-, Ca-, Cu-, Zn-, Cd- und Ag-Lösungen charakteristische Niederschläge erhalten und Benzoyl-Aether dargestellt. Fuchs macht uns mit K-, Na-, NH_4 -, Ba-, Pb-, Ag-, Methyl- und Aethyl-Verbindungen seines gelben Nitrosonaphtoles bekannt. Bei Binitrosoresorcin erwähnt Fitz saure und neutrale Salze verschiedener Metalle. Eine höchst interessante Reaction, welche zwar bis jetzt nur mit Nitrosophenol und -thymol gelang, mit den Naphtol- und Resorcin-Verbindungen vergeblich versucht wurde, ist die Ueberführung in die entsprechenden Diazoverbindungen, welche weiter unten noch näher zu besprechen ist.

Die Nitrosophenole zeichnen sich überhaupt vor allen andern Nitrosoprodukten durch grosse Reactionsfähigkeit aus und sind deshalb auch bis jetzt genauer als alle anderen untersucht worden. Und unter diesen ist es wiederum das Nitrosophenol, welches am genauesten von allen bekannt heute noch gewissermaassen als Typus der directen Nitrosoverbindungen dasteht. Es sind übrigens nicht bloss diese zufälligen äusserlichen Verhältnisse, denen das Nitrosophenol seine Bedeutung verdankt, es ist vielmehr der Umstand, dass es weit leichter als alle andern verwandten Nitrosokörper alle möglichen Verbindungen und Zerseetzungen eingeht. Seit Baeyer und Caro im Juni 1874 ihre erste Mittheilung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin und über das Nitrosophenol veröffentlichten, wurde fortwährend und nicht ohne Erfolg an diesem Thema gearbeitet. Erst wurde die Darstellungsmethode soweit verbessert, dass man ohne Mühe binnen wenigen Tagen einige 100 Grammes reiner Substanz erhalten konnte, und dann wurde die genauere Untersuchung dieses Körpers begonnen. Bald zeigte uns Baeyer die Oxydation zu Isonitrophenol, und Reduction zu Amidophenol, die Liebermann'sche Reaction und die directe Darstellung aus Phenol und KNO_2 . Darauf übernahm ter Meer die weitere Ausarbeitung und machte uns namentlich mit den Salzen des Nitrosophenols genauer bekannt. Nach ihm übernahm ich die weitere Bearbeitung dieses Themas, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

Das Nitrosophenol, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, wurde ganz genau nach den Angaben von Baeyer und

Caro¹⁾ und ter Meer²⁾ dargestellt. Ich halte es für unnötig diese Darstellung und die Eigenschaften des Präparates hier noch einmal zu beschreiben. Sie dürften aus den betreffenden Publicationen genügend bekannt sein. Hingegen will ich es nicht versäumen, denjenigen, welche mich bei der Darstellung meines Roh-Materials in anerkennenswerter Weise unterstützten, meinem Freunde C. Kimich und unserm verehrten Herrn Kamps, damaligem Oberinspector am chemischen Laboratorium der Universität Strassburg, hier meinen besten Dank auszusprechen.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol.

Unter allen Reactionen des Nitrosophenols, welche zu der Zeit, da ich die weitere Untersuchung dieses Körpers von ter Meer übernahm, noch zu studiren waren, schien die Einwirkung der Salzsäure vorerst die interessantesten Resultate zu versprechen. Schon in seiner ersten Mitteilung über das Nitrosophenol³⁾ erwähnt Baeyer, dass Salzsäure sehr heftig darauf einwirke, und dass Aether aus der Reactionsmasse eine krystallisirende Substanz extrahire, welche stark nach Chlorphenol rieche und zum Theil in schönen farblosen Blättern sublimire. Ter Meer ist im Verlaufe seiner Untersuchungen dieser Reaction weiter nachgegangen und macht darüber folgende Mitteilung⁴⁾:

Kalte verdünnte HCl löst Nitrosophenol mit gelbgrüner Farbe unter starker Tingirung der Gefässwände auf, ohne es zu zersezzen. Erst beim Erhitzen tritt Reaction ein, die Lösung wird braun, tingirt die Glaswandungen nicht mehr, und gibt beim Uebersättigen mit KOH an Aether wenig krystallinische Substanz ab nebst vielen schmierigen Nebenproducten, welche intensiv nach Chlorphenol riechen. Salzsäuregas in alcoholische Lösung von Nitrosophenol eingeleitet, erhitzt dieselbe bald zum Sieden und liefert so ebenfalls zu viel Schmierien. Am besten übergiesst man wenig (1 Gr.) Nitrosophenol mit (5—7 Ccm.) gut abgekühlter gesättigter Lösung von HCl in Alcohol und rührt unter sorgfältiger Abkühlung mit einem Glasstabe um, damit sich die Substanz möglichst rasch löst.

Bald scheidet sich eine Menge kleiner weisser Krystalle ab, das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Basis, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei, welcher, wenn man mit genügender Sorgfalt gearbeitet hat, fast keine schmierigen Nebenproducte enthält und auf Zusatz von etwas Aether fast farblos wird. Man wäscht mit möglichst wenig von einem abgekühlten Gemenge von Alcohol und Aether, bis Alles farblos, bringt die gereinigte Masse in ein Kochfläschchen, setzt

¹⁾ Berliner Ber. VII, 809.

²⁾ Berliner Ber. VIII, 822.

³⁾ Berliner Ber. VII, 811.

⁴⁾ Dessen Inaug. Dissert.

etwas KOH und viel Wasser zu und destillirt so mit Wasserdämpfen. Es get ein Oel über, welches im Anfang fast ganz, später immer schwerer zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Was flüssig geblieben ist, kann man durch starkes Pressen zwischen Filtrirpapier einigermassen entfernen. Die weisse Krystallmasse wird nun in heissem Alcohol gelöst und der Lösung Wasser zugesetzt, bis eine dauernde Trübung entset, worauf beim völligen Erkalten die Basis in zolllangen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Diese Substanz hat ter Meer nach mermaligem Umkrystallisiren und Troknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen, welche jedoch von verschiedenen Präparaten noch etwas abweichende Resultate gab, woraus er damals noch keine Schlüsse auf die wirkliche Zusammensetzung dieser Substanz ziehen konnte. Doch stimmte eine seiner Analysen schon ziemlich genau auf die Formel, welche ich später für diesen Körper bestimmte. Noch gibt er den Schmelzpunct seiner Basis zu 46° und den Siedepunct zu circa 275° an, ferner dass sie schon bei 100° zu sublimiren anfängt, in heissem Wasser etwas löslich ist und daraus beim Erkalten sich erst ölförmig abscheidet und dann krystallinisch erstarrt, dass sie in Alcohol und Aether leicht löslich, mit Säuren schön krystallisirende Salze bildet, welche zum Theil schon beim Erhizen der wässerigen Lösung sich zersezzen, lauter Eigenschaften, welche mit denjenigen einer von mir weiter unten beschriebenen analogen Verbindung vollständgt übereinstimmen. So weit war ter Meer mit der Untersuchung dieser Verbindung gekommen, als er durch äussere Umstände gezwungen wurde, dieselbe aufzugeben und mir sie zur weiteren Bearbeitung überliess.

Ich stellte mir zuerst genau nach seinen Angaben seine Substanz dar und unterwarf sie einer Analyse, welche mit der einen ter Meerschens ziemlich überein stimmte und auf eine chlorhaltige Basis von eigentümlicher Zusammensetzung hinwies. Daraus war aber immer noch keine Formel zu bestimmen. Doch konnte man aus dem verhältnissmässig hohen Wasserstoffgehalt schliessen, dass der Körper warscheinlich eine wasserstoffreiche Aethylgruppe enthalte, dass somit der als Verdünnungsmittel angewandte Alcohol mit in Reaction getreten sei. Um dieses zu constatiren wurden die Versuche wiederholt, indem ich an Stelle des gewöhnlichen Alcohols reinen Methylalcohol anwendete. Ausserdem wurde die obige Methode noch in folgenden Puncten mit Erfolg abgeändert.

Da man stets viel Substanz verliert, wenn man die erst erhaltene Krystallmasse mit Aether-Alcohol farblos waschen will, weil sie darin ziemlich löslich ist, destillirte ich Alcohol, Aether und Salzsäure one weiteres von der Reactionsmasse ab, bis der Rückstand ziemlich trocken war, behandelte denselben mit Natronlauge und destillirte mit Wasserdämpfen, wobei ich jedoch die erst übergehenden, leicht erstarrenden

Anteile von den letzten flüssigen trennte und einer nochmaligen Fractionirung mit Wasserdämpfen unterwarf. So bekam ich ein Product, welches nur noch wenige ölige Beimengungen enthielt. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier wurde es möglichst davon getrennt, darauf in heisser, stark verdünnter Salzsäure gelöst (worin die öligen Teile noch viel schwerer löslich zu sein scheinen). Aus dieser Lösung schied sich das salzsaure Salz in schönen, weissen Krystallnadelchen ab, welche wiederum mit Natronlauge zersetzt und mit Wasserdämpfen überdestillirt wurden. Das Destillat, welches nun von Anfang bis zu Ende im Kühlror gleich erstarrte und constant bei 71.5° schmolz, wurde der Analyse unterworfen, deren Resultate genau auf ein methy- lirtes Bichloramidophenol stimmten:

	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NH} \cdots \text{CH}_3 \end{cases}$	oder	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{O} \cdots \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	=
	berechnet		gefunden	
C	43.75	43.74	43.58	
H	3.65	3.65	3.62	
N	7.29	7.35	—	
Cl	36.98	36.90	37.51	
	(N volumetrisch bestimmt.)			

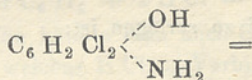
Aus diesem Ergebniss war nun auch zu schliessen, dass die Basis, die wir aus Nitrosophenol mit Salzsäure in Aethylalcohol erhalten, nur ein äthylirtes Bichloramidophenol sein konnte, worauf auch schon die eine von ter Meer's Analysen genau stimmt:

	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NH} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	oder	$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{O} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	=
	berechnet		gefunden	
C	46.6	46.57	—	
H	4.4	4.91	—	
N	6.8	8.7	9.01	
Cl	34.4	35.68	35.30.	

Die beiden Verbindungen unterscheiden sich äusserlich höchstens durch ihren Schmelzpunct. Alle andern Eigenschaften sind, so viel mir bekannt, ganz genau übereinstimmend. Ich übergehe hier eine Aufzählung derselben, da ich doch keine andern namhaft machen könnte als diejenigen, welche aus der Beschreibung der Darstellungsmethode hervorgehen. Auf ihre Constitution werde ich weiter unten beim einfachen Bichloramidophenol zurückkommen. Ueber die Nebenproducte, welche bei diesen Reactionen entstehen, ist weniger zu sagen. Chlorphenol war stets an seinem charakteristischen penetranten Geruche zu erkennen. Den oft genannten öligen Körper konnte ich nie in einer zur Analyse einladenden Form und Menge erhalten.

Nachdem auf diese Weise die Mitwirkung des Alcohols bei dieser Reaction constatirt war, musste es sich zunächst darum handeln, mit Umgehung des Alcohols das einfache Bichloramidophenol darzustellen. Es wurde zu diesem Zwecke HCl in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol eingeleitet. Der erste Versuch belerte mich, dass dazu nur ein absolut alkoholfreier Aether zu verwenden sei, denn ich erhielt aus einem nur mit Wasser flüchtig gewaschenen Aether noch das äthylirte Product. Weitere Versuche mit wirklich reinem über metallischem Natrium rectificirtem Aether waren von besserem Erfolg begleitet. Es scheidet sich aus dieser Lösung beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas ein krystallinischer Körper aus, welcher jedoch, als ich in wie die früher erhaltenen Salze weiter behandeln wollte, ganz andere Eigenschaften zeigte, und demnach auch andere Reinigungsmethoden erforderte. Erst wurde wie früher Aether und HCl abdestillirt, der Rückstand mit heisser verdünnter Natronlauge übergossen, wobei sich aber nur geringe Spuren einer öligen Substanz ausschieden, welche mit Wasserdämpfen überdestillirt nach dem Geruche zu schliessen zum grössten Teil Chlorphenol war, während die grösste Menge des entstandenen Productes in Lösung ging. Die Lösung wurde schwach angesäuert und mit Natriumcarbonat neutralisirt, worauf noch in der Wärme eine Menge kleiner brauner Krystallnadelchen sich abschied. Diese wurden aus viel heissem Wasser, worin sie noch ziemlich schwer löslich sind, mermals umkrystallisirt, hielten aber immer noch hartnäckig Alkali zurück. Darauf wurden sie in heissem absolutem Alcohol gelöst, mit Wasser wieder abgeschieden und diese Operation einige Male wiederholt, bis die zwei letzten Krystallisationen constanten Schmelzpunkt zeigten, und auf Platin ohne Rückstand verbrannten. Sie wurden analysirt und erwiesen sich als das gesuchte

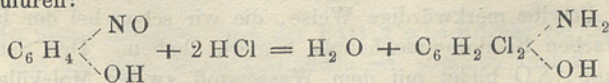
Bichloramidophenol.



	berechnet	gefunden
C	40.45	40.04
H	2.81	2.71
Cl	39.89	39.73

(N wurde gar nicht bestimmt, da der Procentgehalt an solchem zwischen einfachem und äthylirtem Bichloramidophenol nur um 1 pCt. differirt.)

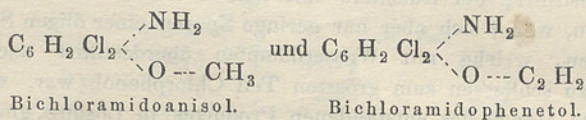
Die Bildung dieses Körpers ist demnach auf folgende Gleichung zurückzuführen:



und beruht auf der Wasser entziehenden Wirkung der HCl.

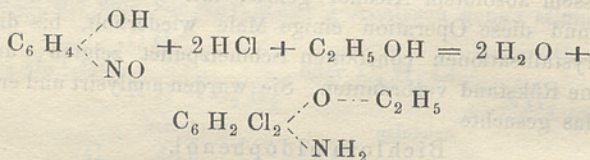
Das Bichloramidophenol besitzt keine ausgesprochen basische oder saure Eigenschaft. Es löst sich wol in Säuren und scheint damit krystallisirte Salze zu bilden, wird aber aus solchen Lösungen durch überschüssiges Alkali nicht gefällt. Dagegen lässt es sich aus saurer Lösung durch Neutralisiren mit Na_2CO_3 ausscheiden. Es ist leicht löslich in Alcohol, schwer in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Wasser, aus welchem es beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt. Es schmilzt bei 175° (uncor.) und sublimirt bei ganz vorsichtigem Erhizen in weissen Nadelchen, lässt sich aber kaum unzersezt destilliren.

Aus den neutralen Eigenschaften dieser Verbindung ist mit ziemlicher Sicherheit zu schliessen, dass bei seinen Alcoholabkömmlingen die Methyl- und Aethylgruppe nicht an der Stelle eines H in NH_2 sitzt, sondern in die Hydroxylgruppe substituierend eintritt und

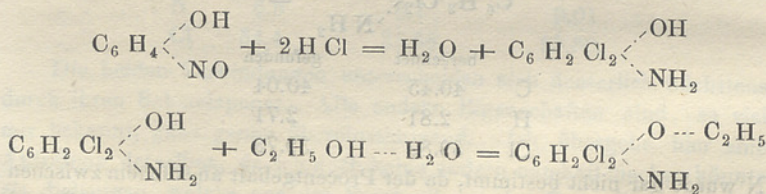


bildet, in dem durch die Phenolätherbildung die sauren Eigenschaften des Phenols ganz neutralisirt werden und die basischen der Gruppe NH_2 zur Geltung kommen lassen.

Damit sind wir nun auch im Stande eine rationelle Gleichung für die Bildung dieser Verbindungen festzustellen:



welche in folgende zwei zu zerlegen ist:



Die Salzsäure wirkt in Gegenwart von Alcohol zweimal Wasser entziehend, einmal wie gewöhnlich Aether bildend, das zweite Mal auf dieselbe merkwürdige Weise, die wir schon bei der Bildung des einfachen Bichloramidophenols bemerkt haben. Der Sauerstoff der Gruppe NO bildet mit dem Wasserstoff zweier Moleküle Salzsäure Wasser, die 2 Cl treten an den Benzolkern an die Stelle von

zwei H-Atomen, welche nun die freigewordenen Stellen am N be-
setzen und die Gruppe NH_2 vollenden. Oder es könnte auch erst ein

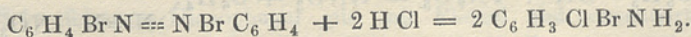
Zwischenproduct entstehen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N Cl}_2 \end{array}$, welches

durch moleculare Umlagerung in Bichloramidophenol überginge. Dass unser Körper gar nach der eben genannten Formel zusammengesetzt sei, ist kaum denkbar, zumal bei den entschieden basischen Eigenschaften seiner Alcoholderivate, welche entschieden auf das Vorhandensein einer Gruppe NH_2 hinweisen. Es müsste denn die besagte moleculare Umlagerung erst bei Gegenwart des Alcohols eintreten.

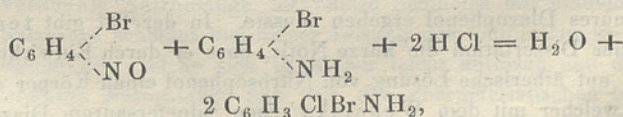
Die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol ist insofern noch besonders bemerkenswert, als sie über die Entstehung chlorhaltiger Basen, welche bei der Reduction von Nitrokörpern mit Sn und HCl neuerdings mehrfach beobachtet worden ist, vielleicht einigen Aufschluss geben könnte.

Fittig¹⁾ hat vor Kurzem bei der Reduction von Parabromnitrobenzol mit Zinn und Salzsäure eine chlorhaltige Basis bekommen, aus deren Analyse er die Formel: $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrClN}$ oder $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrClN}$ ableitet. Wenn Fittig uns erlauben würde von dieser letzten Formel noch ein H wegzunehmen, (Wie leicht findet man nicht bei so wasserstoffarmen Verbindungen etwas zu viel H. $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrClN}$ verlangt 3.3 pCt. H, $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrClN}$ 2.9 pCt. und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrClN}$ 2.4 pCt. H.) so hätten wir hier ein Chlorbromanilin vor uns, dessen Entstehung ich aus folgender Gleichung herleiten möchte:

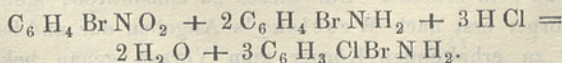
$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2 + 4\text{H} + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{ClBrNH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
welche zu zerlegen wäre in Reduction des Nitrobrombenzols zu dem entsprechenden Azobrombenzol und nunmehrige Einwirkung der Salzsäure nach der Formel:



Statt dieser Reaction könnte man auch Bildung von Nitrosobrombenzol annehmen, auf welches HCl in Verbindung mit schon fertig gebildetem Bromanilin auf folgende Weise einwirken würde:



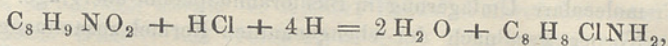
oder endlich:



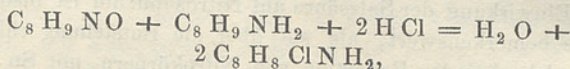
Mit dieser Annahme, dass der Fittig'sche Körper ein Chlorbromanilin und auf diese Weise entstanden sei, stimmen auch die Angaben

¹⁾ Berliner B. VIII, 15.

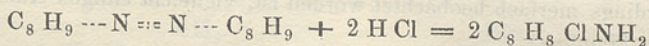
von Janasch¹⁾ über ein gechlortes Xylidin $C_8H_8ClNH_2$, welches er bei der Reduction von Nitroxylol mit Zinn und Salzsäure neben Xylidin erhalten hat, völlig überein. Dieser Körper entsteht ebenfalls durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff und Salzsäure nach der summarischen Formel:



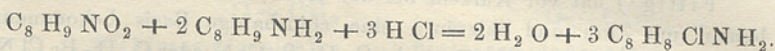
welche wie obige wieder zu zerlegen wäre in Bildung von Nitroso-, Azo- oder Amidoxylol und darauf folgende Einwirkung der Salzsäure auf 1 Nitroso- und 1 Amidoxylol, oder auf Azoxylol allein oder auf 1 Nitro- und 2 Amidoxylol:



oder:

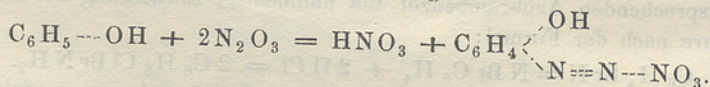


oder:



Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrosophenol.

Weselsky²⁾ hat vor Kurzem durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol neben Ortho- und Metanitrophenol salpetersaures Diazophenol erhalten nach der Gleichung:

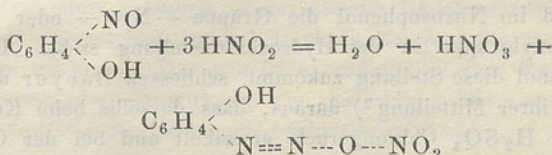


Es war deshalb voraus zu sehen, dass das Nitrosophenol, das man durch gemässigte Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol darstellt, bei weiterer Behandlung mit diesem Reagens ebenfalls salpetersaures Diazophenol ergeben musste. In der Tat gibt ter Meer in seiner Dissertation die kurze Notiz, dass er durch Einwirkung von N_2O_3 auf ätherische Lösung von Nitrosophenol einen Körper erhalten habe, welcher mit dem Weselsky'schen salpetersauren Diazophenol identisch zu sein scheine. Um dieses zu constatiren, stellte ich mir diesen Körper erst nach Weselsky's Angaben dar und begann nun, mit dem zu erhaltenden Körper zum Voraus genau bekannt, die Untersuchung der genannten Reaction.

¹⁾ Annalen CLXXVI, 55.

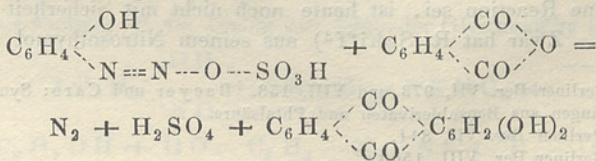
²⁾ Berliner Ber. VIII, 98.

Leitet man die Dämpfe von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol, so scheiden sich bald lange, bräunlich gefärbte Krystalle aus, welche leicht als das Weselsky'sche salpetersaure Diazophenol zu erkennen sind. Sie entstehen offenbar nach der Gleichung:



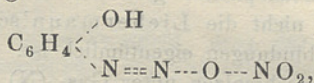
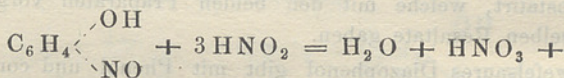
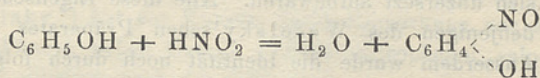
Der Körper wird durch Lösen in lauwarmem Alcohol und Fällen mit Aether gereinigt, ist aber so nur schwer ganz farblos zu erhalten. Leichter gewinnt man das schwefelsaure Salz in ganz reinem Zustande. Man löst zu diesem Zwecke das salpetersaure Salz in möglichst wenig lauwarmem Alcohol, welchem eine der Salzmasse entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure beigemengt ist, fällt mit Aether und wiederholt diese Operation mit weniger, zuletzt mit gar keiner Schwefelsäure mer so lange, bis die ausgeschiedenen Kryställchen ganz farblos sind, was meist schon nach der zweiten Krystallisation der Fall ist. Sie werden durch Waschen mit Aether von der anhängenden Säure befreit, zwischen Filtrirpapier gepresst und können nun ohne Gefahr bei 100° getrocknet werden. An der Luft, namentlich aber am Lichte werden sie bald rot. Vor Lichtzutritt geschützt lassen sie sich unzersezt aufbewahren. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denjenigen des Weselsky'schen Präparates vollständig überein. Ausserdem wurde die Identität noch durch folgende Versuche constatirt, welche mit den beiden Präparaten vorgenommen stets dieselben Resultate gaben.

Schwefelsaures Diazophenol gibt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure erhitzt nicht die Liebermann'sche Reaction, welche sonst allen Diazoverbindungen eigentümlich ist. Dagegen gibt es mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen unter Gas- (N) Entwicklung Chinizarin. Verdünnte Natronlauge löst diese Schmelze mit blauvioletter Farbe. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung das Chinizarin in roten Floken wieder ab, welche sich in Aether leicht auflösen und daraus durch verdünnte Natronlauge nun mit der charakteristischen blauen Färbung aufgenommen werden. Diese Reaction entspricht offenbar folgender Gleichung:

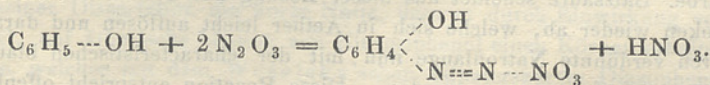


Da man sonst das Chinizarin auf ganz analoge Weise erhält durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure und Hydrochinon oder mit all denjenigen 2fach substituirten Benzolabkömmlingen, welche mit Schwefelsäure allein Hydrochinonsulfosäure geben ¹⁾, so kann man daraus den Schluss ziehen, dass in den Diazophenolsalzen und im Nitrosophenol die Gruppe ---N=== oder ---NO zu der Hydroxylgruppe in der Hydrochinonstellung steht. Dass dem Nitrosophenol diese Stellung zukommt, schliessen Baeyer und Caro schon in ihrer Mitteilung ²⁾ daraus, dass dasselbe beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 Chinongeruch entwickelt und bei der Oxydation in Isonitrophenol übergeht.

Weselsky findet in der Flüssigkeit, aus der er sein salpetersaures Diazophenol abgeschieden hat, Ortho- und Metanitrophenol in solchen Mengen, welche der Bildung von je einem Molecül dieser Körper auf ein Molecül salpetersaures Diazophenol entsprechen, um diese Reaction ebenso ser für Darstellung dieser beiden Producte zu empfehlen. Unsere ätherischen Mutterlaugen enthielten nur geringe Spuren von Nitrophenolen, welche offenbar von Beimengungen des zu dieser Reaction verwandten nicht ganz reinen Nitrosophenols herrührten. Die Bildung des salpetersauren Diazophenols aus Nitrosophenol verläuft demnach in ganz glatter Reaction, ein neuer Beweis für die Warscheinlichkeit von Baeyer's Ansicht, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol erst Nitrosophenol entstehe und daraus erst in secundärer Reaction salpetersaures Diazophenol:



welches Weselsky mit folgender Gleichung für directe Bildung be-
streitet:



Ob die Ueberführung der Nitroso- in Diazoverbindungen eine ganz allgemeine Reaction sei, ist heute noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Zwar hat R. Schiff ³⁾ aus seinem Nitrosothymol auf die-

¹⁾ Berliner Ber. VII, 973 und VIII, 153. Baeyer und Caro: Synthese von Abkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

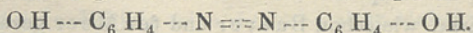
²⁾ Berliner Ber. VII, 811.

³⁾ Berliner Ber. VIII, 1500.

selbe Weise salpetersaures Diazothymol erhalten. Die Bemerkung, dass Amidothymol sich gegen salpetrige Säure genau ebenso verhält wie Nitrosothymol, spricht zu Gunsten meiner obigen Behauptung, dass bei der Bildung von salpetersaurem Diazobenzol aus salpetersaurem Anilin als Zwischenproduct Nitrosoanilin entstehen könne. Dass es Fitz nicht gelungen ist aus seinem Bi-nitrosoresorcin einen Diazokörper darzustellen, ist wol durch die Existenz der zwei Nitrosogruppen zu erklären. Dagegen ist es auffallend, dass Fuchs unter den Producten der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrosophtol keine Diazoverbindungen nachweisen konnte.

Kalischmelze von Nitrosophenol.

Da Nitrosophenol selbst bei langsamem vorsichtigem Erhitzen schon bei 120° verpufft, so kann man es nicht in geschmolzenes Kalihydrat eintragen, one durch diese Verpuffung grosse Verluste zu erleiden und unangenehme Nebenproducte mit in die Schmelze zu bekommen. Man löst deshalb am besten das Nitrosophenol in concentrirter Kalilauge, dampft ein und erhitzt auf die nötige Temperatur, in diesem Falle etwa eine Stunde lang auf 180°. Der Gang der Reaction ist leicht zu beobachten. Die Lösung des Nitrosophenolkaliums ist braunrot, beim Troknen wird das Salz grün und später durch die wirkliche Einwirkung des KOH braun. Die Schmelze wird, wenn nicht zu grosser Ueberschuss von KOH vorhanden, fest, wenn die Umwandlung beendet ist. Man löst sie in Wasser, und fällt mit Salzsäure einen graubraunen Niederschlag, den man aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren kann. Da er aber so hartnäckig Alkali zurückhält, kann man in nur dann vollständig rein erhalten, wenn man denselben in heissem absolutem Alkohol löst, die Lösung filtrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und bis zur Krystallisation eindampft. Es scheiden sich kleine bräunliche Nadelchen aus, welche so lange umkrystallisirt werden, bis sie constanten Schmelzpunkt haben. Die Analyse eines solchen Präparates ergab Zalen, welche auf Azophenol stimmen:

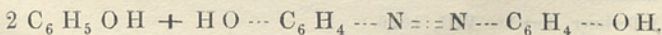
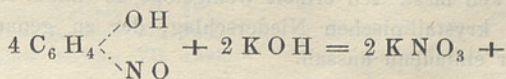


berechnet:

gefunden:

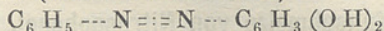
C	67.48	67.0	67.49	67.42
H	4.7	4.9	4.9	5.2
N	13.08	13.02	—	—

Seine Bildung ist am besten aus folgender Gleichung zu erklären:



Das Azophenol scheint ein ziemlich beständiger Körper zu sein. Es schmilzt bei 214° (uncorr.), lässt sich aber nicht unzersezt destilliren. Es ist leicht löslich in Alcohol und alkalischen Flüssigkeiten, weniger in heissem Wasser und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroin etc. Die Constitution dieser Verbindung ist schon mit der Analyse festgestellt. Ueber die Stellung der Azogruppe zu den Hydroxylen ist vorläufig noch nichts zu sagen. Wenn die Kalischmelze nicht eine Umlagerung veranlasst hat, so muss es Parazophenol sein.

Ein wirkliches Azophenol war meines Wissens bis jetzt noch nicht bekannt. Eine isomere Verbindung mit ziemlich ähnlichen Eigenschaften das Dioxyazobenzol (Diazobenzol-Resorcin)



habe ich bei meiner ersten Arbeit aus allen meinen Diazobenzolamiden erhalten. Ein Monoxy-azobenzol hat Kimich¹⁾ aus Nitrosophenol und Anilin dargestellt (ein neuer Fall der Bildung von $\text{--- N} \text{ === N ---}$ aus NO und NH_2). Hingegen haben Baeyer und ter Meer sich vergeblich bemüht, Azo- und Azoxy-phenol aus Nitrosophenol mittelst alkoholischer Kalilauge und anderer Reductionsmittel zu erhalten, während man es durch Kalischmelze so leicht gewinnt. Die weitere Untersuchung dieses Körpers, an der ich durch Eintritt der Ferien verhindert wurde, wird gegenwärtig in München im Laboratorium des Herrn Professor Baeyer fortgeführt.

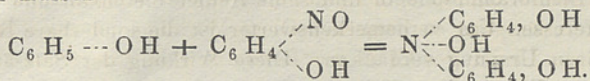
Einwirkung verschiedener Reagentien

auf Nitrosophenol, welche ich gelegentlich in kleinen Versuchen probirte und genauer zu untersuchen keine Zeit mer fand, erwähne ich hier nur, insofern die betreffenden Versuche für weiteres Studium einigen Erfolg zu versprechen schienen:

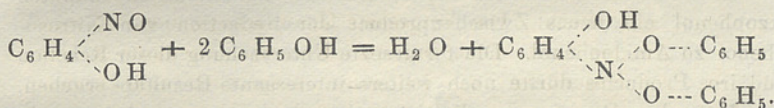
Brom wirkt, wie schon Baeyer und ter Meer gezeigt, sehr heftig auf Nitrosophenol ein. Dieselben erhielten Producte, welche stets stark nach Bromphenol rochen und in Folge zu heftiger Reaction mit vielen schmierigen Beimengungen verunreinigt waren. Nach meinen Versuchen scheint mir, dass man am besten zum Ziel gelangt, wenn man die beiden Substanzen in reinem trocknem Chloroform gelöst auf einander einwirken lässt. Ich erhielt wenigstens so einmal einen schönen fast weissen krystallinischen Niederschlag, der zu genauerer Untersuchung sehr einladend aussah.

¹⁾ Berliner Berichte VIII, 1026.

Die Liebermann'sche Reaction¹⁾ haben Baeyer und Caro²⁾ zuerst mit Nitrosodimethylanilin und bald darauf auch mit Nitrosophenol erhalten. Sie glaubten desshalb diesem blauen Farbstoff, den L. beim Schmelzen von Diazoverbindungen mit Phenol und Schwefelsäure stets als charakteristische Reaction erhalten hat, folgende Formel geben zu müssen:



Dieser Ansicht tritt Liebermann in einer zweiten Publication³⁾ mit analytischen Belegen entgegen, welche auf einen Körper von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ hindeuten, und beweist, dass derselbe sowie auch seine homologen Orcin- und Thymolfarbstoffe durch Vereinigung von je drei Molekülen der aromatischen Oxyverbindung entstehen. Ferner schliesst er aus dem Entstehen zweier ganz verschiedener Färbungen, dass sein Farbstoff bei seiner Darstellungsweise erst in zweiter Linie entstehe, dass erst Nitrosophenol als Zwischenproduct gebildet werde, und stellt deshalb folgende Gleichung und Formel als wahrscheinlich hin:



Ich habe es versucht, nach dieser Formel den Farbstoff durch Erhitzen von einem Molekül Nitrosophenol mit zwei Molekülen Phenol und Schwefelsäure darzustellen und in der Tat bei einem kleinen Versuch reichliche Mengen des gesuchten Körpers erhalten. Ich musste mich begnügen, daraus zu schliessen, dass man denselben auf diese Weise wahrscheinlich viel leichter rein gewinnen und so die Frage seiner Zusammensetzung und Constitution definitiv wird erledigen können.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrosophenol habe ich nur zu bemerken, dass dieselbe nicht immer so ruhig und glatt verläuft, wie ter Meer angibt. Einmal erhielt ich wie er beim vorsichtigen Erhitzen eine braune zuletzt violette Schmelze, aus welcher Wasser einen rotbraunen Niederschlag ausfällt, welcher in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe löslich ist. Ein anderes Mal trat unter scheinbar genau denselben Umständen bald Verkolung und Entwicklung von schwefliger Säure ein. Diese Reaction konnte ich leider ebenfalls nicht weiter verfolgen.

¹⁾ Berliner Berichte VII, 247.

²⁾ Berliner Berichte VII, 966.

³⁾ Berliner Berichte VII, 1098.

Auch diese Arbeit will ich nicht verlassen, one die Ergebnisse derselben noch einmal in kurzer Übersicht zusammen zu stellen, und freue mich, dass es mir gelungen, unsere Kenntnisse dieser neuen Nitrosoverbindungen um einige nicht uninteressante Reactionen zu vermerken.

Das Bichloramidophenol und seine Aether bieten an und für sich wenig Interesse. Um so bemerkenswerter ist die sonderbare Reaction, der sie ihren Ursprung verdanken. Diese Wirkung der Salzsäure, der unmittelbare Eintritt ihres Cl in den Benzolkern ist bis jetzt noch selten beobachtet worden. Es müsste dazu ganz aussergewöhnliche Veranlassung vorliegen. Ich suche diese in der grossen Reactionsfähigkeit des Sauerstoffs in NO , welche sogar im Stande ist, dem HCl Wasserstoff zu entreissen und Chlorentwicklung zu veranlassen.

Ebenso ist bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrosophenol die Art und Weise dieser Einwirkung weit wichtiger als das Product derselben. Die Bildung der Diazokörper aus Nitrosoverbindungen erklärt uns, warum diese letzteren auch die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Die Kalischmelze liefert uns in dem bis anhin noch unbekannten Azophenol ein neues Zwischenproduct der Reduction von Nitrosophenol zu Amidophenol. Die fortgesetzte Untersuchung dieser Reaction und ihres Productes dürfte noch weitere interessante Resultate ergeben.

Von den Reactionen, die ich zuletzt besprochen und kaum in kleinen Vorversuchen zu bearbeiten begonnen, möchte ich namentlich die Einwirkung von Brom und den Liebermann'schen Farbstoff zu genauerem Studium empfehlen, letzteren um so mehr, als derselbe schon längst eine grosse Rolle spielt als Erkennungszeichen der Diazoverbindungen, während man über seine Constitution immer noch nicht im Klaren ist. Ich bin gespannt auf die Ergebnisse dieser Untersuchung und wünsche meinem Nachfolger besten Erfolg.

Diese Arbeit wurde im Sommer-Semester 1875 im Universitäts-Laboratorium zu Strassburg i/E. ausgeführt und in den Berliner Berichten unter der Aufschrift: C. Jaeger: Ueber das Nitrosophenol. VIII, 894 und C. J.: Ueber das Azophenol. VIII, 1499 veröffentlicht.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Baeyer, welcher mir die Bearbeitung der vorliegenden Themata überliess, und mich bei der Ausführung derselben in lebenswürdigster Weise mit Rat und Tat unterstützte, dafür meinen besten Dank zu sagen.

