

(s. d.), durch Oxydation mit Eisenchlorid in ein Diamidophenazin (s. d.) übergeführt. Vgl. B. 23, 841. Ein *p*-Diamidohexamethylen ist bekannt (B. 22, 2168).

2. Das *o-p*-Toluyldiamin,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1:2:4) ist als *m*-Diamin leicht durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 355) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenroth etc. Das *m-p*-Toluyldiamin,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1:3:4), ist das am leichtesten zugängliche *o*-Diamin (aus Acet-*p*-toluid durch Nitriren, Verseifung und Reduction).

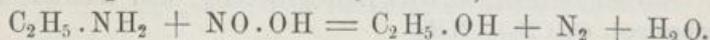
3. Homolog sind die Xylyldiamine,  $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$ .

4. Tetramidobenzole,  $C_6H_2(NH_2)_4$ , siehe S. 364; B. 20, 328; 22, 1648; 23, 2815; 25, 283, und Pentamidobenzol,  $C_6H(NH_2)_5$ , siehe B. 26, 2304, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

## XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine und Hydroxylamine.

### A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne dass ein Zwischenproduct entstände (s. S. 124):



Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 375) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisirte Zwischenproducte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von *P. Griess* (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. 121, 257; 137, 39).

**Bildung.** Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether schöne, lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol,  $(C_6H_5N_2) \cdot NO_3$ , gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu explodiren. Die zugehörige Base, das Diazo-

benzol (S. 377), scheint die Formel  $(C_6H_5 \cdot N_2) \cdot OH$  zu besitzen (so wie dem Salz  $KNO_3$  die Base  $KOH$  entspricht).

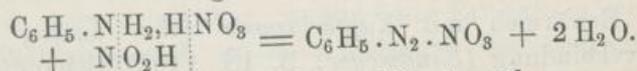
In ähnlicher Weise entstehen aus salzsaurem, schwefelsaurem etc. Anilin bei Gegenwart freier Säure andere Salze des Diazobenzols, z. B. salzsaures Diazobenzol,  $C_6H_5N_2 \cdot Cl$ , schwefelsaures Diazobenzol,  $(C_6H_5N_2) \cdot SO_4H$ . Auch  $PtCl_4$ -,  $AuCl_3$ - etc. Doppelsalze existiren. Die Homologen des Anilins, ferner manche Diamine zeigen ein gleiches Verhalten; z. B. giebt das p-Toluidin salzsaures (etc.) Diazotoluol,  $C_6H_4(CH_3)N_2 \cdot Cl$  etc.

Die Diazoverbindungen werden meist wegen ihrer Unbeständigkeit und Explodirbarkeit nicht in fester Form isolirt, sondern nur in Lösung dargestellt.

Man löst z. B. ein Mol. Anilin in zwei oder mehr Mol. Salzsäure und lässt unter Eiskühlung langsam die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzufliessen. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, und es darf keine nennenswerthe Stickstoffentwicklung eintreten.

Man behandelt auch wohl die Amidoverbindung, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure, oder lässt (in alkoholischer Lösung) Amyl- oder Aethylnitrit bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken.

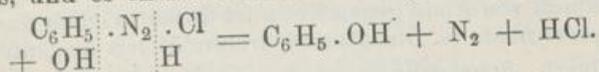
Die Diazoverbindungen entstehen nach folgender Gleichung:



salpetersaures Anilin      salpeters. Diazobenzol

Man nennt die Ueberführung von Amido- in Diazoverbindungen „Diazotiren“.

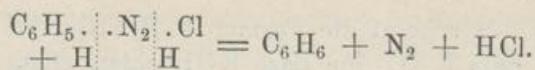
**Verhalten.** 1. Gegen *Wasser*. Eine (schwefelsaure) Lösung eines Diazosalzes scheidet beim Erwärmen allen Stickstoff gasförmig aus, und es entsteht ein Phenol (S. 390), z. B.:



Diese sehr allgemein anwendbare Reaction gestattet also, *Amid gegen Hydroxyl auszutauschen*.

Der Begriff des „Diazotirens“ wird zuweilen in dem erweiterten Sinn gebraucht, dass er ausser dem eigentlichen Diazotiren (s. v. S.) auch die sub 1. besprochene, wie die folgenden Reactionen mit einschliesst.

2. Gegen *Alkohol*. Werden Diazoverbindungen in fester Form (oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst) mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so wird die Diazogruppe meist durch Wasserstoff ersetzt. Der Alkohol giebt hierbei zwei Atome Wasserstoff ab und geht in Aldehyd über:



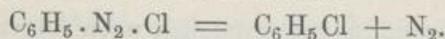
Auf diese Weise ist man im Stande, eine Diazogruppe, somit eine *Amidogruppe*, aus einem *Benzolderivat* zu eliminiren.

In mehreren Fällen tritt statt dieser Reaction ein Austausch der Diazogruppe gegen den Alkoholrest  $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ein unter Bildung von Aethyläthern von Phenolen; z. B. entstehen aus gechlorten Toluidinen statt Chlortoluolen gechlorte Kresoläthyläther (B. 17, 2703; 22, R. 658).

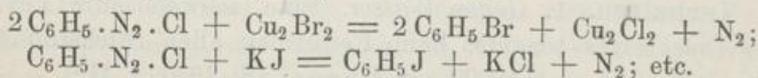
2<sup>a</sup>. In analoger Weise wirkt *Zinnchlorür* in alkalischer Lösung (vgl. hierzu B. 22, R. 741 und sub 8<sup>a</sup>).

Desgleichen kann man Amid durch Wasserstoff ersetzen, indem man aus einer Amidoverbindung zunächst ein Hydrazin darstellt und dieses mit Kupfersulfat zersetzt (*Baeyer*, B. 18, 89).

3. Beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit einer Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure tritt Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein (*Sandmeyer*, B. 17, 1633; vgl. a. B. 23, 1218, 1628; A. 272, 143) (desgleichen bei der Destillation des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung mit Soda, zuweilen auch schon beim Behandeln der Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure, oder mit Salzsäure bei Gegenwart von Kupferpulver):



4. Erwärmen mit *Kupferbromür* führt analog in eine Brom-Verbindung (*Sandmeyer*, B. 18, 1492), Behandlung mit Jodwasserstoff (Jodkalium) oft in eine Jodverbindung über; Anwendung von *Cyankupfer* gestattet einen Austausch der Amidogruppe gegen Cyan (B. 17, 2650):



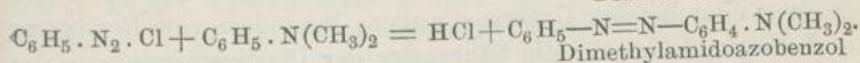
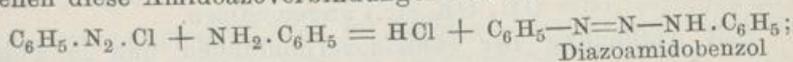
Austausch von Amid gegen Brom ist ferner möglich durch Kochen der Diazoperbromide (s. Diazobenzolperbromid) mit absolutem Alkohol.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus Diazobenzolchlorid Phenylsulfid (s. d. und B. 15, 1683); ferner bei Gegenwart von Kupferoxydul durch salpetrige Säure Nitrobenzol (s. S. 354), durch schweflige Säure Benzolsulfosäure, durch Rhodanwasserstoff Rhodanbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SCN}$ , durch Cyansäure Phenylcyanat, durch Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyl etc. (vgl. B. 23, 738, 1218, 1454, 1628; 25, 1086; 26, 1996).

Diese Reactionen, von welchen man Nr. 1 bis 4 unter dem Namen *Griess'sche Reaction* zusammenfasst, sind ein ausserordentlich wichtiges Mittel zum Austausch von Nitro- resp. Amidgruppen gegen OH, H, Cl, Br, J und CN, und im Laboratorium von *vielfachster Anwendung*.

Soweit sie, wie bei Nr. 3 bis 5, unter dem Einfluss von Kupferoxydul und dessen Salzen oder von Kupferpulver verlaufen, führen sie speciell auch den Namen „Sandmeyer'sche Reaction“.

6. Lässt man eine Diazoverbindung auf ein *primäres* oder *secundäres Amin* (oder salpetrige Säure auf dies Amin ohne Gegenwart von Säure) einwirken, so entstehen Diazoamidoverbindungen (S. 379), welche leicht in Amidoazoverbindungen (S. 383) übergehen. Mit *tertiären Aminen* entstehen diese Amidoazoverbindungen direct:



Auch mit den *m-Diaminen*, sowie mit *Phenolen* tritt analoge Reaction ein, in letzterem Falle entstehen Oxyazoverbindungen (siehe S. 383). Die bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf *m-Phenylendiamin* oder  $\beta$ -Naphtol (s. d.) eintretende Bildung von (orangerothem) Farbstoff ist eine sehr empfindliche Reaction auf erstere. Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe erst nach Mitwirkung von Essigsäure.

7. Durch starke Alkalien gehen viele Diazoverbindungen zunächst in Alkalisalze über, welche beim Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge sich in die Alkalisalze der isomeren Isodiazoverbindungen,  $\text{R}-\text{N}_2\text{OK}$  (*Nitrosamine*), umwandeln. Letztere Salze sind sehr beständig und zeigen nicht die sub 5. besprochene Azofarbstoffbildung mit Phenolen etc., werden aber durch Säuren in die Diazoverbindungen zurückverwandelt.

Gewisse Diazoverbindungen mit negativen Substituenten, z. B. diejenige des *p-Nitranilins*, werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien in Nitrosaminsalze übergeführt, welche mit schwachen Säuren zunächst in die freien Nitrosamine ( $\text{R}-\text{N}_2\text{OH}$ ) und dann in die Säure-Salze der Diazoverbindungen übergehen.

8. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung liefert Diazobenzol u. a. *Nitrosobenzol* (S. 356) und viel *Phenylnitramin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ . Glatte entsteht letzteres durch alkalische Oxydation des Phenylnitrosamins (s. o.) B. 26, 471 ff.; 27, 584, 915.

8<sup>a</sup>. Durch vorsichtige Reduction der Diazoverbindungen, z. B. mit Zinnchlorür, erhält man die *Hydrazine* (s. d.).

9. Mit Körpern, welche die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CO}$  enthalten (und einigen, diesen nahestehenden, B. 27, 147), verbindet sich Diazobenzol in alkalischer Lösung unter Wasseraustritt, indem *Hydrazone* entstehen; aus Aceton z. B. das Diphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  (B. 25, 2793).

Aus Malonsäure entsteht durch Diazobenzol sog. *Formazylwasserstoff*,  $C_6H_5N=N-CH=N-NHC_6H_5$ , gleichzeitig Azokörper und Hydrazon (B. 25, 3175, 3201; 27, 320, 1679).

10. Lichtempfindliche Diazoverbindungen sind zur Anwendung in der Photographie vorgeschlagen worden (B. 23, 3131).

**Constitution.** Für die Diazoverbindungen hat man auf Grund ihrer Reducirbarkeit zu Hydrazinen und ihres Ueberganges in Azofarbstoffe (von der Constitution  $R-N=N-R'$ , s. u.) bis vor Kurzem allgemein die *Kekulé'sche* Formel  $C_6H_5-N=N-X$  ( $X$  = Säurerest oder OH, OK etc.) angenommen.

Seit Auffindung der Isodiazoverbindungen und in Folge neuerer eingehenden Untersuchungen, besonders von *Bamberger* und *Hantzsch*, ist für die Säuresalze der Diazoverbindungen die ältere *Blomstrand'sche* Formel  $C_6H_5N\equiv N$  (vgl. B. 29, R. 93;

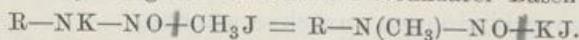
$\overset{X}{\vdots}$

$X$  = Säurerest bezw. Halogen) wieder in den Vordergrund gerückt.

Danach wären die normalen Diazosäuresalze zurückzuführen auf den *Diazoniumtypus*  $C_6H_5N\equiv N$ , dessen fünfwerthiges N-Atom die stark basische Natur dieser mit dem Säurerest verbundenen Gruppe und die neutrale Reaction der Salze erklären würde. Bei Annahme dieser Formel lassen sich die Reactionen 1 bis 5 (S. 375 u. 376) sehr befriedigend, diejenigen sub 6 (Bildung von Diazoamido- und Azoverbindungen) etwas weniger einfach erklären.

Die Nitrosamine oder Isodiazoverbindungen werden von *Schraube* und *Schmidt* (B. 27, 514) als nach der Formel ( $Me$  = Metall):  $C_6H_5-$  (oder  $R-$ )  $NH-NO$  resp.  $R-NMe-NO$  constituirt aufgefasst, da sie durch Alkyllirung die Nitrosamine secundärer Basen liefern:

plus



(Vgl. a. v. *Pechmann*, B. 27, 672; *Bamberger*, B. 27, 679.) Hingegen schreibt *Bamberger* ihnen die Formel  $R-N=N-OH$  (bezw.  $-OMe$ ) zu, da er sie synthetisch aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin darstellen konnte.

*Hantzsch* glaubt, dass die Alkalisalze (und Aether) der Diazoverbindungen (entgegen den Säuresalzen, denen auch er die Azoniumformel zuschreibt) die („normale“) *Kekulé'sche* Formel besitzen, und betrachtet die Isodiazoverbindungen als die den ersteren (als „*Syn*“-verbindungen) entsprechenden Stereoisomeren („*Anti*“-verbindungen.) Vgl. u. a. B. 28, 444, 1218, 1734, 2002.

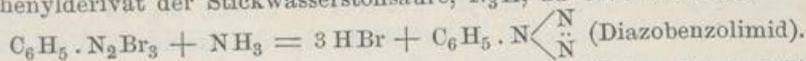
Die Salze der *Diazoverbindungen* sind farblose, oft gut krystallisirende Verbindungen, die sich an der Luft und beim Aufbewahren häufig unter heftiger Explosion zersetzen. Sie sind in Wasser meist leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich.

Diazobenzolchlorid,  $C_6H_5-N_2-Cl$ , bildet farblose Nadeln.

Diazobenzolnitrat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot (NO_3)$  (s. S. 374). Nadeln.

Diazobenzolsulfat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot (SO_4H)$ , ist eine syrupförmige, krystallinisch erstarrende Masse (Prismen). Explodiert bei  $160^\circ$ .

Diazobenzolperbromid,  $C_6H_5N_2 \cdot Br \cdot Br_2$ , entsteht aus Diazosalzen durch Zusatz von Bromwasserstoff und Bromwasser als dunkelbraunes, krystallinisch erstarrendes Öl. Gelbe Blättchen. Enthält zwei Atome Brom nur locker gebunden. Mit Ammoniak setzt es sich um zu dem ölförmigen Diazobenzolimid,  $C_6H_5 \cdot N_3$ , welches als Phenylderivat der Stickwasserstoffsäure,  $N_3H$ , zu betrachten ist:



Dem entsprechend wird Dinitrodiazobenzolimid (aus Dinitranilin) durch alkohol. Kali gespalten in Dinitrophenol und Stickwasserstoffsäure, ein Weg, um mittelst organischer Verbindungen zu dieser Substanz zu gelangen (s. S. 221, 286).

Diazobenzolkalium,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot (OK)$  (Griess; Schraube-Schmidt), bildet weisse, perlmutterglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen, aus deren wässriger Lösung man durch Metallsalze andere Metallverbindungen, z. B. Diazobenzolsilber, darstellen kann.

p-Nitrodiazobenzolchlorid,  $C_6H_4(NO_2)N_2Cl$ , in Wasser leicht löslich, geht durch Aetznatron über in p-Nitrophenylnitrosamin-natrium,  $C_6H_4(NO_2) \cdot NNa \cdot NO$  (?), gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich und als „Nitrosaminroth“ zur Darstellung des rothen Azofarbstoffes mit  $\beta$ -Naphthol technisch wichtig.

Phenylnitramin, Diazobenzolsäure, nach (8) oder aus Anilin und  $N_2O_5$  darstellbar (Krystalle, Sm.-P.  $46^\circ$ , S.-P.  $98^\circ$ ), geht durch Einwirkung von Säuren in o-(und etwas p-)Nitranilin über. Durch (saure) Reduction entsteht Diazobenzol, dann Phenylhydrazin.

Azimidobenzol,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown NH \end{array}$ , entsteht aus o-Phenylendiamin und salpetriger Säure. Weisse Nadeln, Sm.-P.  $98^\circ$ . Von schwach basischem Charakter. Es ist als inneres Anhydrid des einseitig diazotierten Orthodiamins aufzufassen. Die isomere Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{array} NH$  liegt dem hypothetischen „Pseudoazimidobenzol“ zu Grunde, von welchem Derivate bekannt sind (vgl. Zincke, A. 255, 339).

## B. Diazoamidverbindungen.

Die Diazoamidverbindungen sind (z. Th. schwach) gelb gefärbte, krystallisierte, luftbeständige Verbindungen, die sich nicht mit Säuren verbinden.

Bildung s. S. 377.

Verhalten. 1. Die Diazoamidverbindungen sind in ihrem Verhalten den Diazoverbindungen ganz ähnlich, indem sie meist

zunächst in ihre Componenten, Diazobenzol(salz) und Amin, gespalten werden, welches erstere dann in Reaction tritt.

Das Diazoamidobenzol liefert z. B. beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure unter Stickstoff-Entwicklung Phenol (und Anilin); mit Bromwasserstoff giebt es Brombenzol und Anilin.

2. Durch erneute Einwirkung von *salpetriger Säure* in saurer Lösung werden sie völlig in Diazoverbindungen übergeführt, z. B.:  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + NO_2H + 2HCl = 2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2O$ .

3. Sie lagern sich meist leicht in die isomeren Amid-azoverbindungen um (*Kekulé*).

Diese Umlagerung tritt besonders leicht bei Gegenwart von etwas salzsaurer Aminbase ein. Man erklärt sie durch Einwirkung der letzteren auf die Diazoamidoverbindung nach folgender Reaction:

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5$ , bei welcher das Anilin (Amin) stets regenerirt wird, so dass eine geringe Menge desselben zur Umsetzung ausreicht (anderer Erklärungsversuch B. 25, 1376). *Der Stickstoff desamins nimmt hierbei der Azogruppe (—N=N—) gegenüber die Parastellung ein.*

Diese Umwandlung tritt bei den Diazoamidoverbindungen des Anilins, sowie des o- und m-Toluidins sehr leicht ein, während sie bei der p-Verbindung schwieriger vor sich geht: die p-Stellung ist beim p-Toluidin bereits durch  $CH_3$  besetzt, so dass hier eine andere (die Ortho-)Stellung eingenommen werden muss. Weiteres s. S. 383.

4. Der Imidwasserstoff der Diazoamidoverbindungen ist gegen Silber etc., auch Kalium, ersetzbar.

5. Erneute Einwirkung von Diazobenzolchlorid führt einzelne Diazoamido- in Bis-diazoamidoverbindungen über.

Constitution: Vergl. u. A. B. 19, 3239; 20, 3004; 21, 548, 1016, 2557; J. Chem. Soc. (1889) I, 412, 610 etc.

**Diazoamidobenzol**,  $C_6H_5-N=N-NHC_6H_5$  (*Griess*).

Darstellung durch Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) und Versetzen mit Natriumacetat (B. 17, 641).

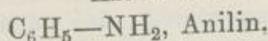
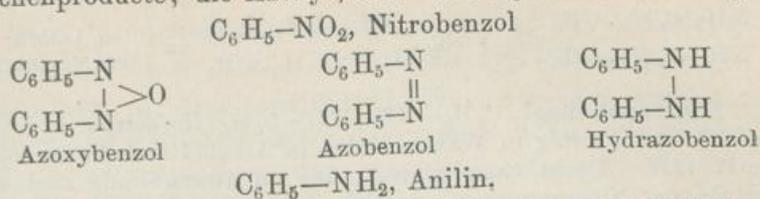
Hellgelbe, glänzende Blättchen oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Sm.-P. 98°. Weit beständiger als Diazobenzolchlorid etc.

**Bisdiazoamidobenzol**,  $(C_6H_5 \cdot N_2)_2N \cdot C_6H_5$  (s. sub. 5 u. B. 27, 702), bildet gelbe, leicht (bei 81°) verpuffende Blättchen.

### C. Azoverbindungen.

Während die Reduction der Nitroverbindungen in saurer Lösung zu den aromatischen Aminen führt, entstehen bei Anwendung alkalischer Reductionsmittel (Natriumamalgam, Zink-

staub und Natronlauge — auch Kali und Alkohol —) meist Zwischenproducte, die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:



Die wichtigsten unter diesen sind die Azoverbindungen.

Ueber Phenylhydroxylamin als Reductionsproduct in neutraler Lösung s. S. 387.

### 1. Azoxyverbindungen.

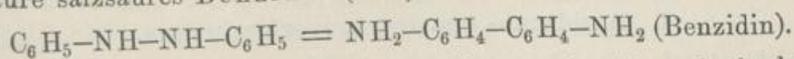
Die Azoxyverbindungen sind meist gelbe bis rothe, krystallisirte Substanzen neutraler Reaction, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder zumal Natriummethylat (B. 15, 865) aus den Nitroverbindungen resultiren. Manche sind auch durch Oxydation von Azoverbindungen erhalten worden. Bei der Reduction gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen etc. über.

**Azoxybenzol (Zinin)** bildet blassgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Wird durch concentrirte Schwefelsäure in das isomere p-Oxyazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , umgewandelt.

### 2. Hydrazoverbindungen.

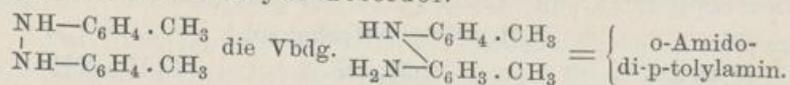
Die Hydrazoverbindungen sind farblose, krystallisirte Verbindungen von neutraler Reaction, welche wie die Azoxyverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind; so zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Sie entstehen durch Reduction von Azoverbindungen mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und Alkali. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen über, langsam schon an der Luft. Stärkere Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Amidoverbindungen.

Starke Säuren bewirken eigenthümliche *Umlagerungen*. Ist die Parastellung zur Imidgruppe frei, so entstehen isomere Diamidodiphenylverbindungen; so aus Hydrazobenzol durch Salzsäure salzsaures Benzidin (s. d.):



Ist jedoch die Parastellung zur Imidgruppe besetzt, so beobachtet man eine halbseitige derartige Umlagerung („Semidin“-Uml.), welche

zu Diphenylamin-Derivaten führt (B. 25, 992, 1013, 1019; 26, 681 ff.); z. B. liefert das Parahydratzotoluol:



Hydrazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$  (*Hofmann*), bildet farblose Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sm.-P. 131°. Riecht campherartig. Die Imidwasserstoffe sind durch Acetyl- oder Nitrosogruppen ersetzbar.

### 3. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen sind rothe oder gelbrothe, krystallisirte, indifferente Substanzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einzelne (z. B. Azobenzol) unzersetzt destillirbar. Oxydationsmittel bilden Azoxy-, Reductionsmittel Hydrazo- resp. Amidoverbindungen. Chlor und Brom substituiren.

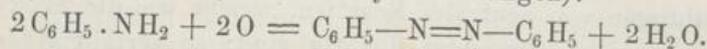
Auch sogenannte *gemischte* Azoverbindungen, welche ein Benzol- und ein Alkoholradical der Fettreihe enthalten, sind bekannt, z. B. das *Azophenyläthyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$  (hellgelbes Oel).

**Bildungsweisen.** 1. Aus *Nitro-* oder *Azoxyverbindungen* durch gelinde Reduction, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinnoxidul-Kali-lösung (B. 18, 2912) etc.

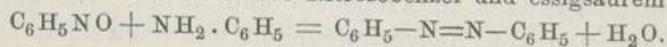
2. Beim Destilliren von Azoxybenzol mit Eisenfeile.

3. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation.

4. Aus *Amidoverbindungen* durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat (neben Azoxyverbindungen):



5. Azobenzol entsteht aus Nitrosobenzol und essigsauerm Anilin:



**Verhalten.** Durch Reduction in saurer Lösung entstehen die Amine, durch schwächere Reduction die Hydrazoverbindungen oder statt deren Benzidin bzw. Verwandte desselben.

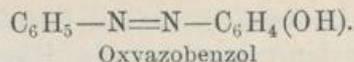
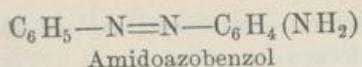
**Azobenzol** (Benzolazobenzol),  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  (*Mitscherlich* 1834), bildet rothe, grosse Tafeln, Sm.-P. 68°, S.-P. 293°.

Zur Constitution vgl. *Armstrong*, Chem. Proc. 1892, S. 189.

Azotoluole,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ , sind bekannt.

### 4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

In das Azobenzol etc. können Amidogruppen oder Hydroxyle eintreten, wodurch Amido- und Oxyazobenzole entstehen, z. B.:



Die ersteren sind gleichzeitig Basen und Azoverbindungen, die letzteren sind Azokörper und gleichzeitig Phenole.

**Bildung.** 1. Amidoazobenzol bildet sich aus Azobenzol durch *Nitrirung* und *Reduction* des entstandenen Mononitroazobenzols.

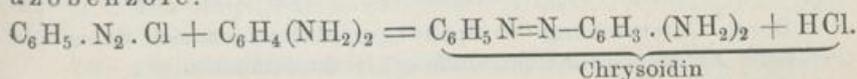
2. Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 381).

3. Amidoazoverbindungen entstehen durch *Umlagerung* der Diazoamidoverbindungen nach S. 379, also indirect durch Einwirkung von Diazobenzol etc. auf primäre oder secundäre Amine.

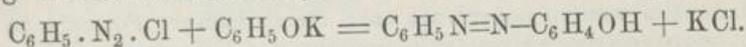
4. Entsprechende Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff substituiert ist, entstehen direct durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf („Paarung“, „Combination“ mit) *tertiäre(n) Amine(n)* (s. S. 377).

Hierbei tritt die Amidogruppe in die Para-Stellung zur Azogruppe. Ist diese Stellung bereits besetzt, so tritt eine Umlagerung von Diazoamido- in Amidoazoverbindungen wesentlich schwerer ein und es wird alsdann die Ortho-Stellung eingenommen. Die so entstehenden o-Amidoazoverbindungen unterscheiden sich von den Isomeren der Para-Reihe in wesentlichen Punkten.

Mit *m*-Diaminen geben die Diazoverbindungen Diamidoazobenzole:



Analog entstehen Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf *Phenole* bei Alkaligegegenwart:



(Der Rest des Diazobenzolchlorids tritt dabei also nicht an die Stelle, welche vorher das Kalium eingenommen hat.)

Besonders mit Resorcin (s. d.) und Phenolen der Naphthalinreihe (s. d.) treten diese Reactionen sehr leicht ein.

Die Amido- und Oxyazoverbindungen sind gelbe bis rothe oder braune, krystallisirende Verbindungen, in Alkohol ziemlich löslich, in Wasser meist unlöslich. Sie haben Farbstoffcharakter (Azofarbstoffe); durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen  $\text{NH}_2$  etc. oder  $\text{OH}$  ist der chromogene Charakter (S. 32) des Azobenzols entwickelt worden. So färben die schwach sauren Lösungen von Amidoazobenzol Wolle und Seide schön gelb

(„Anilingelb“), und das *Chrysoidin* ist ein orangerother Farbstoff. Hierhin gehört auch das Bismarckbraun, s. u.

Statt dieser Körper werden als *Farbstoffe* meistens ihre *Sulfosäuren* (s. S. 388) *verwendet*. S. u. „Echtgelb“.

Man bezeichnet die Farbstoffe, je nach ihrer Ableitung vom Amido- oder Oxyazobenzol, als *Chrysoidine* oder *Tropäoline*.

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azofarbstoffe, welche im Molecül einen Rest des Naphthalins enthalten (s. d.).

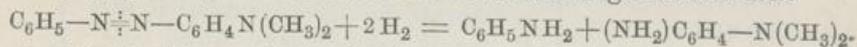
Im (p)-Amidoazobenzol ist die Amidogruppe nach wie vor diazotirbar. Die entstandene Diazoverbindung vermag nun wie salzsaures Diazobenzol wieder mit Aminen oder Phenolen Azoverbindungen zu geben, welche man *Dis-azo-(Tetrazo-)verbindungen* nennt (B. 15, 25), z. B.  $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4(OH)$  (B. 9, 628). Viele Azofarben (Biebricher Scharlach, Crocëin-Scharlach etc.) sind Abkömmlinge solcher Diazoverbindungen.

Auch *Tris-azoverbindungen* existiren (B. 16, 2028).

Bei der Bildung derartiger Azofarbstoffe tritt die Azogruppe, wenn möglich, stets in die *Parastellung* zum Amid oder Hydroxyl. Ist diese besetzt, so wird die *Orthostellung* eingenommen.

Dies ergibt sich aus der Untersuchung der bei der Reduktion entstehenden Spaltungsproducte (s. u.).

Durch Zinn und Salzsäure, wie durch Schwefelammonium werden die Azofarbstoffe meist an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, so dass zwei Amidoverbindungen entstehen:



Durch Untersuchung der Spaltungsproducte lässt sich daher die chemische Natur eines Azofarbstoffs oft leicht ermitteln.

Auf dieser Reaction beruht auch die S. 364 erwähnte Methode zur Einführung neuer Amidogruppen in Amine (und Phenole).

An Stelle der gegebenen Formeln für Amido- und Oxyazoverbindungen werden neuerdings auch diesen isomere Formeln in Betracht gezogen (speciell bei Ortho-Stellung der  $NH_2$ - bzw.  $OH$ -gruppe zur Azogruppe), nach welchen die Amido- sowie die freien Oxyazoverbindungen als *Hydrazone von Chinonen* bzw. *Chinonimiden* erscheinen. Dem Oxyazobenzol käme hiernach die Formel

$C_6H_5NHN=C_6H_4=O$  zu, hingegen seinem Kaliumsalz die (tautomere) Formel  $C_6H_5-N=N-C_6H_4-OK$ . Zu Gunsten dieser Auffassung sprechen gewisse Erfahrungen bei der Reduktion derartiger Verbindungen (*H. Goldschmidt*, B. 24, 2300; 25, 1324; vgl. dagegen B. 24, 1592).

**Amidoazobenzol, Anilingelb**,  $C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$  (1863).  
Schöne, gelbe Blättchen oder Nadeln. Das salzsaure Salz, in Lösung roth, bildet dunkelviolette Nadeln.

**Amidoazobenzolmonosulfosäure** (s. S. 390), durch Sulfurieren des Amidoazobenzols dargestellt, ist fleischfarben, die Salze gelb. Die **Disulfosäure** bildet violett schimmernde Nadeln (Salze gelb). Das Gemisch der Natronsalze ist das „Echtgelb“ des Handels.

**Dimethylamidoazobenzol**,  $C_6H_5-N_2-C_6H_4.N(CH_3)_2$ . Goldgelbe Blättchen. Salzsaures Salz: violette Nadeln. Das Natriumsalz seiner **Monosulfosäure** (des sog. *Helianthins*),  $C_6H_4(SO_3Na)-N_2-C_6H_4.N(CH_3)_2$ , dient als „Methylorange“, „Orange III“, als empfindlicher Indicator bei der alkalimetrischen Titrirung an Stelle von Lackmus, da seine gelbe Lösung durch Spuren von Säure roth gefärbt wird; gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist sie unempfindlich (s. B. 18, 3290). Durch Reduction entstehen Amidodimethylanilin (S. 373) und Sulfanilsäure.

**Diamidoazobenzol**,  $C_6H_5-N=N-C_6H_3.(NH_2)_2$  (*Caro, Witt*, 1875; s. S. 383), bildet als salzsaures Salz, „*Chrysoidin*“, grosse, treppenförmig aufgebaute Octaëder.

**Triamidoazobenzol**,  $C_6H_4(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$  (*Caro, Griess*, 1866), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin, indem die Hälfte des letzteren halbseitig diazotirt wird zu  $C_6H_4(NH_2)-N=N.Cl$  und dann auf die andere Hälfte des Diamins nach S. 383 einwirkt. — Braungelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Chlorhydrat ist ein braunes Pulver.

Ist neben complicirteren Substanzen im *Bismarckbraun*, *Phenylbraun* oder *Vesuvian* enthalten.

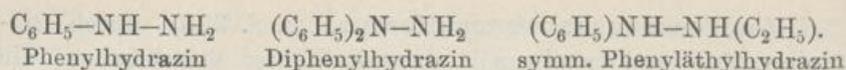
Das **Amidoazotoluol** aus p-Diazo-amidotoluol hat die Constitution  $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)(NH_2)$  (B. 17, 77), ist also eine Ortho-amidoazoverbindung. Orangerothe Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün.

**Oxyazobenzol**,  $C_6H_5-N=N-C_6H_4(OH)$  (*Griess* 1866), entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Phenol wie durch moleculare Umlagerung von Azoxybenzol (s. S. 381). Ziegelrothe, rhombische Prismen. Gelbrother Farbstoff.

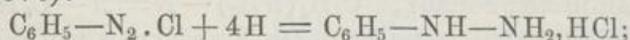
**Dioxyazobenzolsulfosäure**,  $C_6H_4(SO_3H)-N=N-C_6H_3(OH)_2$ , aus Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, bildet als Natriumsalz das *Chrysoin* oder *Tropäolin O*.

#### D. Hydrazine und Hydroxylamine.

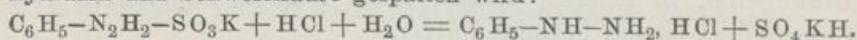
1. Die **Hydrazine** der Benzolreihe (*E. Fischer*) entsprechen völlig jenen der Fettreihe (s. S. 128):



Das **Phenylhydrazin**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ , eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei  $23^\circ$  zu einem farblosen, sich leicht durch Oxydation bräunenden Oel und siedet bei  $233^\circ$  unzer setzt. Bildet ein in Salzsäure schwer lösliches *salzsaures* Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3, \text{HCl}$  (Blättchen). Wie alle Hydrazine ist es ausgezeichnet durch starke Reduktionsfähigkeit; es reducirt *Fehling'sche* Lösung schon in der Kälte, ist leicht durch Oxydation zerstörbar, aber gegen Reduktionsmittel beständig. Gelinde Oxydation des Sulfats mittelst Quecksilberoxyd führt es in Diazobenzolsulfat über. Umgekehrt wird das Phenylhydrazin *dargestellt* a) durch Reduction von Diazobenzolchlorid mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure (*V. Meyer, Lecco, B. 16, 2976*):



b) durch Reduction des diazobenzolschwefligsauren Kalis,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{·SO}_3\text{K}$  (aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ) mit Zinkstaub und Essigsäure zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{H}_2\text{·SO}_3\text{K}$ , das dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten wird:



Einige substituirte Phenylhydrazine sind auch direct aus Benzolderivaten mittelst Hydrazinhydrat erhalten worden.

Im Phenylhydrazin ist das Imidwasserstoffatom durch Natrium, sowie mittelst Halogenalkyl durch Alkyl ersetzbar; durch weiteres Halogenalkyl entstehen sogleich Ammoniumverbindungen. Durch Säureradicale können ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzt werden. In ersterem Falle entstehen die Hydrazide (zwei Stellungsisomere bekannt,  $\alpha$ - und  $\beta$ -), welche den Säureamiden, Aniliden etc. entsprechen, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violettrothe Färbung geben und zur Isolirung leicht löslicher Säuren dienen können (*B. 22, 2728*).

Die Base ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen sie unter Wasseraustritt die Hydrazone bildet (s. S. 143 u. 152; *B. 17, 573*). Letztere sind meist krystallisirt und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Durch Reduction geben sie Amine (*B. 19, 1924*); über Oxydation s. *B. 26, 1045*. Mit Diketonen etc. giebt Phenylhydrazin Osazone (S. 230), desgleichen mit Zuckerarten; die Hydrazone und Osazone der letzteren sind für ihre Charakterisirung von grosser Wichtigkeit. Mit Acetessigester entsteht

Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylierung Antipyrin (S. 317). Es reagirt auch mit Lactonen (B. 20, 401; 26, 1271, 1377).

Durch Salzsäure wird Phenylhydrazin 1) bei Gegenwart von Kupfersulfat in Chlorbenzol, 2) beim Erhitzen auf 200° grösstentheils in p-Phenylendiamin (ähnlich der Umlagerung des Hydrazobenzols S. 381) übergeführt.

**Phenylhydrazinsulfosäure**,  $C_6H_4(SO_3H)-NH-NH_2$  (B. 18, 2193), entsteht aus Sulfanilsäure (s. d.) und bildet weisse Blättchen. Sie dient zur Darstellung von Tartrazin (S. 256).

**Diphenylhydrazin**,  $(C_6H_5)_2N-NH_2$ . Leicht flüssige, unzersetzt siedende Base (Sm.-P. 34°), wie das Phenylhydrazin sich leicht oxydierend, reducirt aber *Fehling'sche* Lösung erst beim Erwärmen. Entsteht aus Diphenylnitrosamin,  $(C_6H_5)_2N-NO$ , durch Reduction.

Als symmetrisches Diphenylhydrazin erscheint das Hydrazobenzol (S. 381). Ueber „Amidrazone“ oder Hydrazidine s. B. 26, 2789; 28, 1283; bezüglich Formazylverbindungen vgl. S. 378.

Den Alkylhydroxylaminen (S. 127) entsprechen die

2. **Phenylhydroxylamine**,  $R-NH.OH$ . Dieselben sind wieder in zwei structurisomeren Formen denkbar:  $NH_2.O.C_6H_5$  ( $\alpha$ ) und  $C_6H_5.NH.OH$  ( $\beta$ ), von welchen die letztere besonderes Interesse verdient.

$\beta$ -**Phenylhydroxylamin**,  $C_6H_5.NH.OH$ , farblose Krystalle, Sm.-P. 81°, von basischen Eigenschaften, entsteht bei vorsichtiger Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser oder besser mittelst Aluminiumamalgam. Wird durch Säuren leicht in p-Amidophenol umgelagert und giebt bei der Oxydation mittelst Luftsauerstoff Azoxybenzol, mittelst Bichromat Nitrosobenzol (B. 27, 1347, 1432, 1548).

#### Anhang. Phosphor- etc. -Verbindungen, Organometalle.

Den aliphatischen Phosphor- etc. -Verbindungen entsprechen die aromatischen, von *Michaelis* und seinen Schülern untersucht (A. 181, 188, 201, 212, 229; B. 28, 2205), z. B. **Phenylphosphin**,  $C_6H_5.PH_2$ ; **Phenylphosphinsäure**,  $C_6H_5.PO(OH)_2$ ; **Phosphinobenzol**,  $C_6H_5.PO_2$ , und **Phosphobenzol**,  $C_6H_5.P=P.C_6H_5$  (analog Nitro- und Azobenzol); **Phosphazobenzolchlorid**,  $C_6H_5.N:P.Cl$ . Dieselben sind minder flüchtig und stabiler als die analogen aliphatischen Phosphorverbindungen (soweit solche bekannt), und zum Theil fest.

**Phosphenylchlorid**,  $C_6H_5-PCl_2$ , entsteht u. a. beim Durchleiten von Benzol plus Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr (Phosphenylapparat). Fl., S.-P. 225°, von durchdringendem Geruch.

Auch Antimon, Wismuth, Bor, Silicium, und von Metallen Zinn, Blei, Quecksilber bilden Phenylvbdgn., z. B.

**Quecksilberdiphenyl**,  $Hg(C_6H_5)_2$ , ein Analogon des Quecksilberdiäthyls, aus Brombenzol und Quecksilber darstellbar. Flüssig.