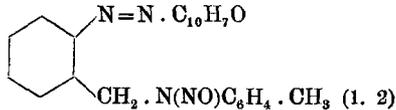


β -Naphtholazobenzyl-o-tolylnitrosamin,



Diese Verbindung gleicht in Farbe — die Nuance ist etwas dunkler — Krystallform und Löslichkeit sehr dem Phenyl-derivat; sie schmilzt bei 147° — 148° und spaltet unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls salpetrige Säure ab.

0,1467 Grm. Substanz gaben 17,9 Cem. N bei 15° u. 742 Mm. B.

	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$:	Gefunden:
N	14,14	13,94 %.

Ueber Azimido-, Aznitroso-, Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidoverbindungen;

von

C. Willgerodt.

Im Jahre 1860 stellte A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrophenylendiamin eine bei 211° schmelzende Säure der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ dar, deren Constitution jener Zeit nicht bekannt wurde.

1876 hat Ladenburg²⁾ das Verhalten der salpetrigen Säure zu Diaminen eingehender studirt; er unterwarf zwei Phenylendiamine, zwei Toluylendiamine und ein Nitrotoluylendiamin der Einwirkung jener Verbindung und stellte fest, dass sich die Orthoverbindungen die Amidogruppen nicht entziehen lassen, dass sich dieselben vielmehr wie das von Hofmann behandelte Nitrophenylendiamin verhalten. Das o-Phenylendiamin führte zu einem Körper der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, das Parametatoluylendiamin zu einem solchen der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$. Im Gegensatz zu dem Hofmann'schen Körper hatten diese beiden Verbindungen den Charakter von Basen. Aus diesem Grunde schlug Ladenburg für dieselben

¹⁾ Ann. Chem. 115, 249.

²⁾ Ber. 9, 219.

die Namen Amidoazophenylen und Amidoazotoluylen vor und sprach sich in Bezug auf die Constitution dieser Körper dahin aus, dass man zwei Ansichten aufstellen könne: entweder seien diese Substanzen Diazoamidverbindungen, ausgezeichnet durch

die Gruppe $\begin{array}{c} \leftarrow \text{N} \\ \leftarrow \text{HN} - \text{N} \end{array}$, oder es seien Amidodiazoverbindungen, welche die Amido- und Azogruppe enthalten. Letztere könnten durch eine isomere Verwandlung der ersteren entstehen, die ähnlich wie bei dem Uebergang des Diazoamidobenzols zu Amidoazobenzol stattfände. — Die erste Ansicht

Ladenburg's hat, wenn man die Entstehung dieser Körper aus den Orthodiaminen und salpetriger Säure, $\text{O}=\text{N}-\text{OH}$, verfolgt, sehr viel für sich. Es kann deshalb nicht Wunder nehmen, dass auch Kekulé seiner Zeit (Lehrbuch 2, 739) für die aus Orthophenylendiamin hervorgehende Verbindung die

erste Ladenburg'sche Formel, $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$, giebt.

1879 gewann Rudolph¹⁾ aus dem Orthoamidophenylurethan eine Substanz der Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, die er ebenfalls im Sinne der ersten Ladenburg'schen Ansicht folgender-

maassen construirt: $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Im Jahre 1882 bezeichnete Pet. Griess²⁾ diejenige Körpergruppe, deren einzelne Glieder bis dahin nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamidverbindungen erhalten worden waren, mit dem Namen Azimidverbindungen; er tritt auf S. 1880—1882 seiner Abhandlung den Beweis dafür an, dass in denselben die zweierthige Azimido-

gruppe $\begin{array}{c} \leftarrow \text{N} \\ \leftarrow \text{N} \end{array} \text{NH}$ enthalten ist. — Die sechs Azimidverbindungen, die bis dahin bekannt geworden waren, sind nach Peter Griess die folgenden:

1. Azimidobenzol, $\text{H}_4\text{C}_6 : \text{N}_3\text{H}$;
2. Azimidonitrobenzol, $(\text{NO}_2)\text{H}_3\text{C}_6 : \text{N}_3\text{H}$;
3. Azimidotoluol, $(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{C}_6 : \text{N}_3\text{H}$;
4. β -Azimidobenzoësäure, $(\text{HO}_2\text{C})\text{H}_3\text{C}_6 : \text{N}_3\text{H}$;
5. γ -Azimidobenzoë-

¹⁾ Ber. 12, 1296.

²⁾ Das. 15, 1878.

säure, $(\text{HO}_2\text{C})\text{H}_3\text{C}_6 : \text{N}_3\text{H}$ und 6. Azimidophenylurethan,
 $\text{H}_4\text{C}_6 : \text{N}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

1885 führte Zincke¹⁾ die Griess'sche Bezeichnung „Azimidverbindungen“ auch für diejenigen Körper mit zwei aromatischen Resten ein, die einmal durch Oxydation der aus β -Naphthylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen, und weiter durch Oxydation des o-Amidoazotoluols erhältlich sind. — Die von Lawson²⁾ und von Sachs³⁾ aus β -Naphthylamin und verschiedenen Diazosalzen dargestellten Körper fasste schon Meldola⁴⁾ als Verbindungen auf, denen die Formel $\text{H}_6\text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\} \text{NR}$ zukomme; Zincke bezeichnete dieselben aber erst mit dem Namen Hydrazimidverbindungen

und nahm in ihnen ein dreiwertiges Radical $\left\{ \begin{array}{c} \leftarrow \text{NH} \\ \text{N} \\ \leftarrow \text{NH} \end{array} \right\} \text{N} \rightarrow$

oder auch $\begin{array}{c} \leftarrow \text{N}-\text{H} \\ | \\ \leftarrow \text{N}-\text{NH} \rightarrow \end{array}$ an, das ihre beiden aromatischen

Kerne verschweisst. Durch diese Zincke'sche Annahme von Hydrazimidverbindungen wird es nun sehr verständlich, dass aus denselben durch Oxydation die Azimidverbindungen entstehen: in dem Momente der Aboxydation der beiden Hydrazimidwasserstoffatome müssen sich die drei Stickstoffatome ringförmig

mit einander verketteten, das Hydrazimidradical $\begin{array}{c} \leftarrow \text{NH} \\ \text{N} \\ \leftarrow \text{NH} \end{array} \text{N} \rightarrow$

muss in das Azimidradical $\begin{array}{c} \leftarrow \text{N} \\ | \\ \leftarrow \text{N} \end{array} \text{N} \rightarrow$ übergehen.

Die von Zincke im Jahre 1885 dargestellten Körper sind die folgenden:

1. α - β -Naphthylenzimidobenzol, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 (\alpha\text{-}\beta)$, vom Schmelzpt. 107° — 108° .

2. α - β -Naphthylenzimidooxybenzol,
 $\text{o}-(\text{HO})\text{H}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 (\alpha\beta)$, vom Schmelzpt. 140° .

¹⁾ Ber. 18, 3132 u. 3142.

²⁾ Das. S. 796 u. 2422.

³⁾ Das. S. 3125.

⁴⁾ Chem. Soc. 1884, 107.

3. α - β -Naphthylenazimido-p-oxybenzol,

vom Schmelzp. 198°—199°.

4. Toluylenazimidotoluol, $(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{C}_6 \cdot \text{N}_3 : \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$,

vom Schmelzp. 125°—126°.

Diese Verbindung stellte Zincke durch Oxydation des o-Amidoazotoluols dar.

1886 gelang es P. Boessneck¹⁾, Acetylorthotoluylendiamin durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Natriumnitrit in das bei 130,5° schmelzende Acetylazimidotoluol, $(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{C}_6 : \text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, überzuführen, woraus sich mit Leichtigkeit die Ladenburg'sche Base Azimidotoluol, $(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{C}_6 : \text{N}_3\text{H}$, darstellen liess.

1888 gewannen Gattermann und Wichmann²⁾ das einfachste Glied der Azimidverbindungen mit zwei aromatischen Kernen, nämlich das o-Phenylenazimidobenzol, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{N}_3 : \text{C}_6\text{H}_4$, vom Schmelzp. 109°.

Ganz ausserordentlich ist die Chemie der Azimidverbindungen durch die hochwichtigen und interessanten Arbeiten Zincke's und seiner Mitarbeiter gefördert worden, die vom Jahre 1886 bis zur Jetztzeit ausgeführt wurden. Vorzüglich Zincke's unermüdlicher Thätigkeit verdanken wir den Standpunkt, den wir augenblicklich auf diesem Gebiete der Chemie einnehmen.

1886 zeigten Zincke und Lawson³⁾, dass sich beim Erhitzen des Imids des o-Diazoazotoluols auf höhere Temperatur unter Stickstoffentwicklung dasselbe Toluylenazimidotoluol bildet, das bei der Oxydation des o-Amidoazotoluols entsteht:

$\text{C}_7\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}_3 \\ \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \right.$ geht in $\text{C}_7\text{H}_6 : \text{N}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 + \text{N}_2$ über.

1887 trugen auch die Arbeiten von Nölting und Abt⁴⁾ viel zur Aufklärung der Constitution der Azimidverbindungen bei. Ein von ihnen ausgeführter Versuch mit dem Aethyltoluylendiamin entschied zu Gunsten der Kekulé'schen Formel.

Weiter wurde auch festgestellt, dass das Azimidobenzol

¹⁾ Ber. 19, 1757.

²⁾ Das. 21, 1634.

³⁾ Das. 19, 1452—1463.

⁴⁾ Das. 20, 2999.

Ladenburg's nicht nur basischen, sondern auch schwach sauren Charakter hat.

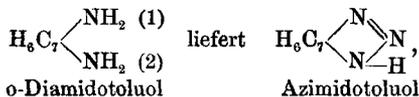
1887 zeigten dann auch Zincke und Lawson¹⁾, dass das bei 83°—84° schmelzende Azimidotoluol Metallsalze bildet, dass das Acetylderivat desselben in zwei Modificationen existirt, und dass Azoammoniumverbindungen gebildet werden, wenn man das Azimid mit Jodalkylen behandelt.

Schliesslich sei noch auf die folgenden Arbeiten verwiesen, die geeignet sind, Licht über die Struktur und den Charakter der verschiedenartigen Azimidokörper zu verbreiten: 1. Zincke-Lawson²⁾, 2. Zincke-Jaenke³⁾, 3. Zincke-Arzberger⁴⁾, 4. Zincke-Campbell⁵⁾, 5. Zincke⁶⁾, 6. Nietzki-Braunschweig⁷⁾, 7. Zincke⁸⁾, 8. Zincke-Helmert⁹⁾, 9. Zincke-Helmert¹⁰⁾, 10. Nietzki-Hagenbach¹¹⁾

Die Resultate der oben citirten Abhandlungen in Bezug auf die Azimidoverbindungen sind die, dass es zwei isomere Reihen von Azimiden giebt:

1. Eigentliche Azimide, ausgezeichnet durch die Gruppe $\begin{array}{c} \leftarrow \text{N} \\ \leftarrow \text{N} - \text{N} = \end{array}$, die der Auffassung von Kekulé entsprechen, und 2. Pseudoazimide, deren Kohlenwasserstoffradicale durch die Gruppe $\begin{array}{c} -\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} -$ zusammengehalten werden, die also der Griess'schen Anschauung gerecht werden.

Nach Zincke-Campbell entstehen die eigentlichen Azimide durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf o-Diamine:



¹⁾ Ann. Chem. **240**, 110—133 u. Ber. **20**, 568 c.

²⁾ Ber. **20**, 1167. 1887.

³⁾ Das. **21**, 540 a. 1888.

⁴⁾ Das. **22**, 139 c. 1889 u. Ann. Chem. **249**, 350—372.

⁵⁾ Ber. **23**, 105 c. 1890 u. Ann. Chem. **255**, 339—356.

⁶⁾ Ber. **23**, 1315. 1890.

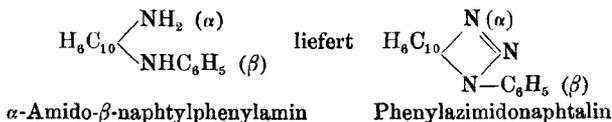
⁷⁾ Das. **27**, 3381. 1894.

⁸⁾ Das. **28**, 328 a. 1895.

⁹⁾ Das. **29**, 387 c. 1896 u. dies. Journ. [2] **53**, 91—99.

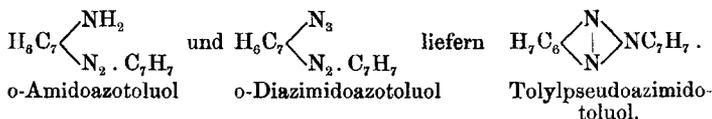
¹⁰⁾ Ber. **29**, 584 c. 1896 u. Ann. Chem. **291**, 313—342.

¹¹⁾ Ber. **30**, 539 a. 1897.



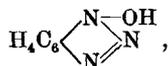
Diese eigentlichen Azimide sind einmal basischer Natur, weiter sind sie aber auch dadurch charakterisirt, dass sie ihr Imidwasserstoffatom durch Metalle, Säureradicale und Alkyle ersetzen lassen, und dass die Alkylverbindungen dann weiter Jodalkyle addiren und in Azoammoniumverbindungen übergehen.

Die Pseudoazimide entstehen: 1. durch Oxydation von Orthoamidoazokörpern, und 2. durch Spaltung der aus diesen darstellbaren Diazoimide:



Die Pseudoazimidverbindungen zeigen keinen basischen Charakter, verhalten sich nicht wie tertiäre Basen und vermögen keine Jodalkyle zu addiren.

Mit Recht zählt Nietzki sein Phenylazimidol,



das er mit Braunschweig aus dem o-Nitrophenylhydrazin darzustellen vermochte, zu den eigentlichen Azimiden: das Phenylazimidol lässt sich überführen in das Phenylendiäthyl-

azoammoniumjodid, $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{l} \swarrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J} \\ \searrow \text{N} \\ \text{N} \end{array}$

Nach dieser, die Entstehung und die Entwicklung der Azimidochemie klarlegenden Einleitung gebe ich in dem Folgenden einen geschichtlichen Ueberblick und eine Zusammenstellung der von mir und meinen Schülern seit dem Jahre 1886 dargestellten Pseudoazimide. — Wenn ich in meiner Abhandlung die Bezeichnung „Pseudo“ durchweg weggelassen habe, so geschah das einmal der Kürzung wegen, weiter aber auch deshalb, weil über kurz oder lang eine neue rationelle Nomenclatur für die Verbindungen mit ringförmig gebundenen

Stickstoffatomen — wie das zum Theil schon geschehen ist — geschaffen werden wird.

Im Jahre 1886 gewann ich¹⁾ durch Kochen des E. Fischer'schen Trinitrohydrazobenzols (Pikrylphenylhydrazin) mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Eisessig einen bei 246° schmelzenden Körper, den ich, da demselben auf Grund analytischer Belege die empirische Formel $C_{12}H_7N_6O_6$ zukam, als Nitroso-dinitroazobenzol ansprach. Im Laufe der Zeit ist bewiesen worden, dass die obige Formel richtig ist; für dieselbe sprechen die Stickstoffbestimmungen Ferko's²⁾, eine Verbrennung Willgerodt-Böhm's³⁾, die 47,6% C und 2,6% H, statt 47,84% C und 2,3% lieferte, und die Analysen des Herrn Freund.⁴⁾

Dass beim Kochen von aromatischen Nitrohydrazinen mit Eisessig selbst auch dann immer nur eine Nitrogruppe zu einem (NO)-Radical reducirt wird, wenn zwei Nitrogruppen Orthostellung zur Hydrazingruppe besitzen, ist mit vollständiger Sicherheit nicht nur durch meine eigenen, sondern auch durch diejenigen Arbeiten bewiesen, die ich mit den Herren Hermann, Böhm, Schulz und Ellon ausgeführt habe.

Bis zum Jahre 1892 wurden die Körper dieser Klasse, die aus Mono-, Di- und Trinitroverbindungen bestimmter Art durch Kochen mit Eisessig, mit Alkohol und mit Jodkalium-Eisessiglösung hervorgingen, Mono-, Di- und Trinitrosoverbindungen genannt. Diese Bezeichnungsart lag am nächsten; sie musste aber aufgegeben werden, sobald stichhaltige Beweise geführt wurden, die für Atomverkettungen sprachen, welche andere Namen bedingten. — Von vornherein war es auffällig, dass die von mir entdeckten Nitrosokörper nicht durch die Liebermann'sche Nitrosoreaction gekennzeichnet wurden, und dass sich die Nitrosogruppen dieser Substanzen nicht zu Nitrogruppen oxydiren liessen. Diese Thatsachen veranlassten mich

wennleich auch angenommen werden konnte, dass gerade dieser Unterschied zwischen meinen und den bis dahin bekannt gewordenen Nitrosoverbindungen dafür spreche, dass die meinigen

¹⁾ Tagebl. d. 59. Versamml. d. Naturf. u. Aerzte zu Berlin, S. 268.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 347.

³⁾ Böhm, Inaug.-Dissert. S. 7. Freib. i. B. 1891.

⁴⁾ Ber. 22, 1663.

durch die wahre Nitrosogruppe $\leftarrow\text{N}=\text{O}$ ausgezeichnet seien, deren Beständigkeit die gedachten Reactionen nicht zulasse — schon im Jahre 1889¹⁾ für die Di- und Mononitrosoverbindungen Formeln zu entwerfen, die mit den Formeln harmonirten, die Zincke für seine Pseudoazimidverbindungen gegeben hat.

Um die verwandtschaftlichen Beziehungen festzustellen, die zwischen meinen Nitrosokörpern und den Azimidverbindungen bestehen, habe ich im Jahre 1892²⁾ Phenylazimidobenzol, Dinitrosoazobenzol und Nitrodinitrosoazobenzol mit Salpeterschwefelsäure nitriert und habe gefunden, dass alle genannten Ausgangsmaterialien ein und dieselbe Verbindung, nämlich das Tetranitrophenylazimidobenzol liefern. Das Resultat dieser Arbeit ist der Beweis dafür, dass die sogenannten Dinitrosoazoverbindungen keine wahre Nitroso-, sondern Nitroazimidverbindungen sind. Ausser der Nitrirung führt auch die Reduction des Dinitrosoazobenzols mit Zinnchlorür, die zuerst von Kehrman-Messinger³⁾ und darauf auch von mir⁴⁾ im Jahre 1892 ausgeführt wurde, zu demselben Schluss, weil durch diese Reduction Amido-o-phenylenazimidobenzol erhalten wird.

Nach der Beweisführung, dass Dinitrosoazoverbindungen nicht existiren, kann es kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass auch die Mononitrosoverbindungen keine wahre Nitroso-, sondern „Aznitrosoverbindungen“ sind, deren dreiwertige Nitrosogruppe fünfwerthigen Stickstoff enthält. Ein vollständig befriedigender Beweis für diese Annahme ist allerdings noch nicht geführt worden, es spricht aber für dieselbe die Reduction der Mononitrosoazoverbindungen zu Azimidverbindungen und weiter die Thatsache, dass sich diese Mononitrosoverbindungen weder durch Chromsäure noch durch Salpetersäure zu Nitroverbindungen oxydiren lassen: behandelt man Nitronitroso- oder auch Dinitromononitrosoazobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure, so erhält man „Tetranitrophenylaznitrosobenzol“, eine Verbindung, welche die empirische Formel des Tetranitromononitrosoazobenzols besitzt.⁵⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 267.

²⁾ Ber. 25, 2661.

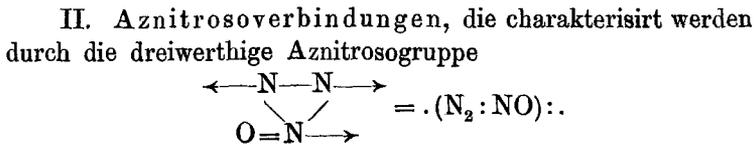
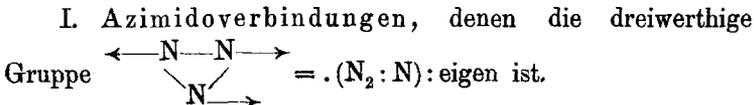
³⁾ Das. S. 898.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 46, 128.

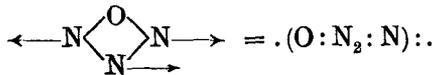
⁵⁾ Ber. 25, 2664.

Auf Grund dieser Erkenntniss ist es unerlässlich, die bisher als Di- und Mononitrosoazoverbindungen bezeichneten Körper mit neuen Namen und Formeln zu belegen, die den ihnen isomeren Azimidverbindungen gerecht werden. — Ueberdies scheint es mir auch jetzt schon an der Zeit zu sein, die oxydirten „Nitrosoazoverbindungen“, sowie die „Trinitrosoazoverbindungen“ von diesem neuen Standpunkte unserer Wissenschaft aus zu betrachten und dieselben bis auf weiteres als Oxazimido-, Oxaznitroso- und Nitrosazimidverbindungen aufzufassen und zu bezeichnen.

Um sich auf diesem Gebiete zurechtfinden und die bis jetzt von mir und meinen Schülern dargestellten Verbindungen überblicken zu können, sollen dieselben bei der weiter unten folgenden Zusammenstellung eingetheilt werden in:



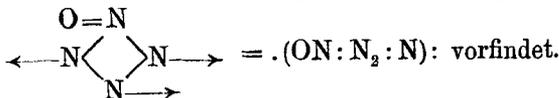
III. Oxazimidverbindungen, die gekennzeichnet werden durch die dreiwertige Oxazimidgruppe



IV. Oxaznitrosoverbindungen, die ausgezeichnet sind durch die dreiwertige Oxaznitrosogruppe



V. Nitrosazimidverbindungen, in denen sich wahrscheinlich die dreiwertige Nitrosazimidgruppe



Wenngleich zugestanden werden muss, dass die Constitution der Oxazimido-, der Oxaznitroso- und der Nitrosazimido-

verbindungen nicht mit Sicherheit festgestellt ist, so kann man es sich doch nicht verhehlen, dass Vieles für die Annahme der gegebenen Formeln spricht. Nehmen die Azimidoverbindungen bei ihrer Oxydation ein Sauerstoffatom auf, so entsteht

keine Aznitrosoverbindung, die Gruppe $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N—} \end{array}$ geht also

nicht in die Gruppe $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O=N—} \end{array}$ über, sondern es entstehen

Körper, die isomer sind mit den Aznitrosoverbindungen. Gelingt es, die Aznitrosoverbindungen bei ihrer Oxydation um ein Sauerstoffatom zu bereichern, so entstehen nicht Nitro-

azoverbindungen, es wird also die Aznitrosogruppe $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O=N—} \end{array}$

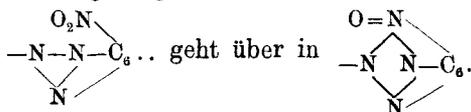
nicht in eine Azo- und Nitrogruppe ($\leftarrow \text{N}=\text{N} \rightarrow + \leftarrow \text{NO}_2$) verwandelt, sondern es bilden sich isomere Körper, die ich mit dem Namen Oxaznitrosoverbindungen bezeichne. — Durch die bis jetzt ausgeführten Oxydationen der Azimido- und Aznitrosoverbindungen ist somit nachgewiesen, dass der in sie eintretende Sauerstoff sich nicht mit dem Imidstickstoff oder der Nitrosogruppe $\equiv \text{N}=\text{O}$ verbindet; unzulässig ist aber auch die Annahme, dass sich das Sauerstoffatom zwischen Kohlenstoff und Stickstoff einschleibt; wäre dies der Fall, so müssten die Verbindungen durch fortgesetzte Oxydation gespalten werden.

Gegen eine Oxydation der Kohlenwasserstoffreste sprechen unsere Erfahrungen, die wir über die Oxydation des Benzols und seiner Derivate besitzen. — Es hat somit diejenige Annahme am meisten für sich, dass bei der Oxydation der in Rede stehenden Verbindungen das Sauerstoffatom zwischen die beiden Azinstickstoffatome eingelagert wird, wodurch ein viergliedriger Ring gebildet werden würde, der ein Sauerstoff- und drei Stickstoffatome enthielte. — Mit einer solchen Function des eintretenden Sauerstoffatoms, wie sie durch das Radical

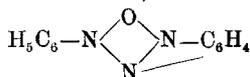
$\begin{array}{c} \text{—N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{—} \end{array}$ zum Ausdruck gelangt, harmonirt meine jetzige

Auffassung von der Verkettung der Nitrosogruppe mit den zu ihr orthogelagerten Azinstickstoffatomen in dem von mir dargestellten „s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol“, das nun-

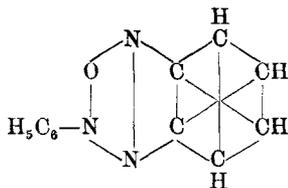
mehr als eine Nitro-nitrosazimido- und nicht als eine wahre Nitroso-nitroazimidoverbindung betrachtet werden muss. Ich nehme also an, dass sich die bei der Reduction der Nitrogruppe entstehende Nitrosogruppe im Entstehungszustande mit den beiden Azinstickstoffatomen verbindet, indem zwischen diesen die Bindung aufgehoben wird:



Eine andere Anlagerung der zu den Azinstickstoffatomen orthogestellten Nitrosogruppe ist in einem solchen Falle gar nicht denkbar; weiter muss aber auch zugegeben werden, dass eine gewisse Analogie zwischen den Nitrosazimido- und den Oxazimidverbindungen nicht zu verkennen ist. Betrachtet man nun die Oxazimidverbindungen in diesem Lichte, so braucht man sich über ihre grosse Beständigkeit nicht mehr zu wundern, käme doch dem einfachsten Körper dieser Art, dem o-Phenylen-oxazimidobenzol, die Formel



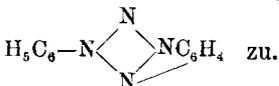
zu, die man, um die Stabilität der Verbindung noch mehr in die Augen springen zu lassen, folgendermassen wiedergeben könnte:



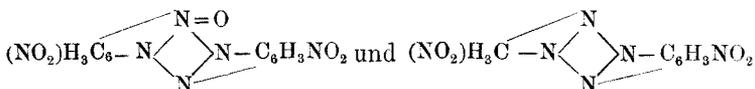
Sobald es meine Zeit zulässt, werde ich das Studium dieser Verbindungen wieder aufnehmen, um die Structur derselben endgültig festzustellen. Ist meine Auffassung der Nitrosazimidverbindungen die richtige, so müssen sie sich durch weitere geeignete Reduction in Azdiimidverbindungen überführen lassen, in denen die beiden aromatischen Reste

durch die vierwerthige Gruppe $-\text{N} \begin{array}{c} \diagdown \text{N} \diagup \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{array} -$ zusammengehalten

werden. Dem Phenyl-azdiimidobenzol käme die Formel

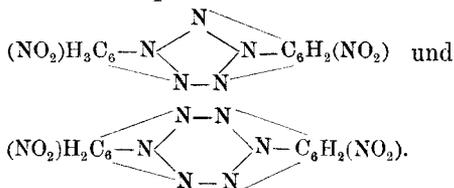


Die Bildung des p-Bromphenyl-nitrosazimido-nitrobenzols durch Reduction des Pikryl-p-bromphenylhydrazins, des Trinitrophenyl-p-bromazobenzols, des Dinitrophenylen-aznitroso-p-brombenzols und des Dinitrophenylenazimido-p-brombenzols gestattet nun aber auch noch einen weiteren Ausblick auf dies Gebiet der Chemie; sie führt auf den Gedanken, dass sich höchstwahrscheinlich alle Nitrogruppen, die Orthostellung zu einer Hydrazin-, Azo-, Azimido-, Azdiimidogruppe etc. einnehmen, an diese Gruppen anlagern lassen werden. — Es ist also die Hoffnung berechtigt, von dem p-Nitro-o-phenylen-aznitroso-o-p-dinitrobenzol, $(\text{NO}_2)_4(\text{NO}_2)_2\text{H}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$, das ich im Verein mit dem Herrn Dr. Hermann dargestellt habe, durch Reduction zu dem p-Nitro-o-phenylen-nitrosazimido-p-nitrobenzol und weiter zu dem p-Nitro-o-phenylen-azdiimido-p-nitrobenzol zu gelangen, denen die Formeln



zukommen würden.

Durch weitere Nitration der vorstehenden Azdiimidoverbindung und darauf folgende geeignete Reduction der nitrirten Substanzen müssten dann schliesslich Körper entstehen, die 5- und 6atomige Stickstoffringe aufzuweisen hätten und die den folgenden Formeln entsprechen würden:

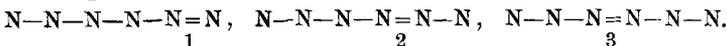


Anmerkung. In den letzten Decennien ist eine Reihe neuer Stickstoffverbindungen aufgefunden worden, und es lässt sich voraussehen, dass die Zahl derselben durch die rastlose Thätigkeit der Chemiker rasch vermehrt werden wird. Aus diesem Grunde ist es uner-

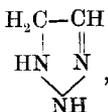
lässlich, sobald als möglich eine durchgreifende, rationelle Nomenclatur für die Stickstoffverbindungen einzuführen, bei der man sich die Bezeichnung der organischen Verbindungen zum Muster nehmen könnte. Mit Freuden ist es zu begrüßen, dass in dieser Hinsicht bereits von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden sind, so von Widmann¹⁾, von Kehrman-Messinger²⁾ und von v. Pechmann.³⁾

Nach meiner Auffassung muss bei der Schöpfung einer rationellen Nomenclatur ebensowohl die Art, die Zahl und die gegenseitige Lagerung der Atome, als auch die Art und der Ort einer charakteristischen Bindung im Moleküle angegeben werden. — Die Art der Atome werde wie immer bezeichnet durch den Namen des Elementes, die Zahl der Atome werde, wie bisher gebräuchlich, durch lateinische oder griechische Namen wiedergegeben, und die gegenseitige Lagerung der Atome möge man durch diejenigen Ausdrücke und Symbole kennzeichnen, die man in der Kohlenstoffchemie verwendet, wie das bereits von Kehrman-Messinger geschehen ist. — Um die Art der Bindung durch Sprache und Schrift hervorzuheben, will ich die Namen aller Verbindungen mit offen kettenförmiger Bindung der mehrwerthigen Kernatome auf „n“, die mit ringförmiger Bindung dagegen auf „r“ endigen lassen. — Die einfachste Bindung einer Verbindung werde in ihrem Namen durch „a“, einmalige Doppelbindung durch „e“, zweimalige Doppelbindung durch „i“ etc. vor dem Endconsonanten angedeutet. — Der Ort mehrfacher Bindung in einer Verbindung könnte bei offen kettenförmiger Bindung der Kernatome durch Zahlen unter der Doppelbindung, bei Ringbindung durch die Silben „en“ und „in“ inmitten des Namens der Verbindung, weiter aber auch durch je zwei Zahlen zum Ausdruck gebracht werden, welche die Atome andeuten, zwischen denen Doppelbindung vorhanden ist. — Eine Doppelbindung zwischen dem ersten und zweiten Stickstoffatome offener Ketten werde mit 1, eine solche zwischen dem zweiten und dritten Atome mit 2 bezeichnet u. s. f. — In Verbindungen mit Ringbindung soll die Silbe „en“ eine, „in“ dagegen zwei Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung andeuten. Bei zwei Doppelbindungen kann die Silbe „en“ auch wiederholt werden. Die die Lagerung der Doppelbindung charakterisirenden Silben werden entweder an die nothwendig werdende Bezeichnung des Stickstoffs oder des Kohlenstoffs angehängt.

Beispiele zur Erläuterung des Vorstehenden:

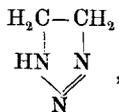


(1) Hexazekern



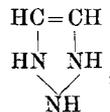
v-Triazalendicarbal

(2) Hexazekern



v-Triazeldicarbal

(3) Hexazekern

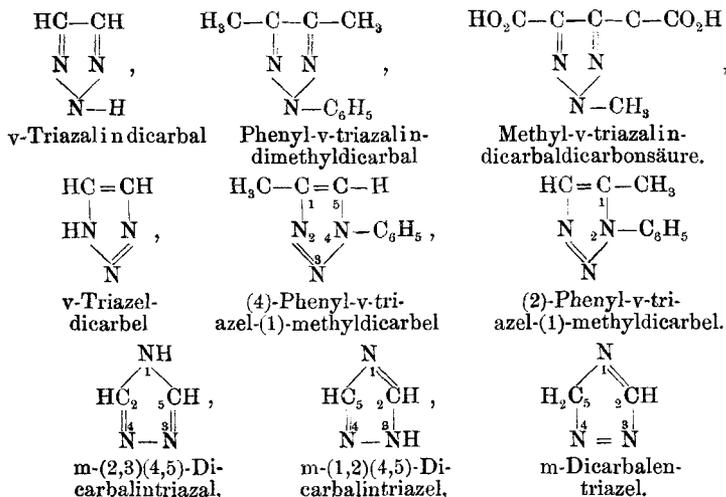


v-Triazaldicarbal

¹⁾ Dies. Journ. [2] 38, 186.

²⁾ Ber. 25, 901.

³⁾ Das. 21, 2751 u. Ann. Chem. 262, 256.



Die eingeklammerten Zahlen hinter m deuten die Lagerung der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen an.

Classification und neue Benennung der Stickstoffwasserstoffe etc.

A. Stickstoffwasserstoffe mit offen kettenförmiger Stickstoffbindung.

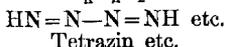
I. Azane der Formel N_nH_{n+2} :



II. Azene der Formel N_nH_n :



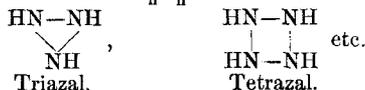
III. Azine der Formel N_nH_{n-2} :



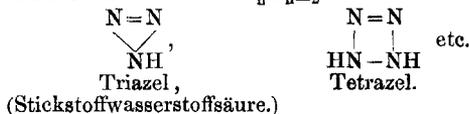
B. Stickstoffwasserstoffe mit ringförmiger Stickstoffbindung.

aa) Isocyclische Stickstoffwasserstoffe.

I. Azale der Formel N_nH_n :



II. Azele der Formel N_nH_{n-2} :



III. Azile der Formel N_nH_{n-4} :

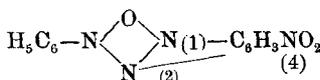
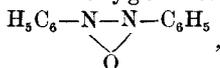


bb) Heterocyklische Stickstoffverbindungen.

Verbindungen mit Stickstoff-Sauerstoffkernen.

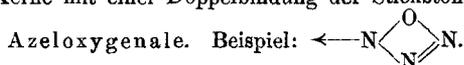
I. Kerne mit einfacher Atombindung:

Azoxygenale:



Diphenyldiazoxygenal, Phenyl-as-nitro-o-phenylen-triazoxygenal.

II. Kerne mit einer Doppelbindung der Stickstoffatome.



etc. Triazeloxygenalkern.

Verbindungen mit Stickstoff-Kohlenstoffkernen.

Zur Kenntniss der Namen dieser Verbindungen siehe die bereits oben angegebenen Beispiele.

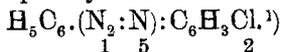
Zusammenstellung der aus den o-Nitrohydrazinen, o-Nitroazoverbindungen und o-Nitro-azimiden dargestellten Verbindungen.

Um die Namen und Formeln der Verbindungen, deren Radicale sich oft wiederholen, vereinfachen zu können, sei bemerkt, dass später für o-Phenylen meist nur Phenylen geschrieben werden wird, und dass dann auch die Zahlen, welche die Stellung der Radicale in den Molekülen andeuten, weggelassen werden sollen. — Zur besseren Orientirung wird von jeder Verbindung der Schmelzpunkt und die Litteratur angegeben und der frühere Name eingeklammert hinzugefügt werden.

A. Verbindungen mit 2 aromatischen Kernen.

I. Azimidverbindungen.

1. m-Chlor-o-phenylenazimidobenzol,



¹⁾ Klein, Inaug.-Dissert., Bern 1896. S. 14.

2. p-Nitro-o-phenylen-azimidobenzol (Dinitrosoazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzp. 178° .¹⁾

3. p-Amido-o-phenylenazimidobenzol,
 $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$.

Schmelzp. 183° .²⁾

4. o-p-Dinitro-o-phenylenazimidobenzol (Dinitrosnitrobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{NO}_2$. Schmelzp. $219^\circ - 220^\circ$.³⁾

5. p-Nitro-o-phenylen-azimido-o-p-dinitrobenzol (Dinitrodinitrosoazobenzol), $\text{NO}_2\text{NO}_2\text{H}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$.

Schmelzp. 238° .⁴⁾

6. p-Nitrophenylenazimido-p-chlorbenzol (o-p-Dinitrosophenyl-p-chlorazobenzol), $\text{ClH}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzp. $126^\circ - 127^\circ$.⁵⁾

7. Dinitrophenylenazimido-p-chlorbenzol (Dinitrosnitrosophenyl-p-chlorazobenzol), $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzp. 200° .⁶⁾

8. p-Nitrophenylenazimido-m-chlorbenzol (Dinitrosophenyl-m-chlorazobenzol), $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzp. 159° .⁷⁾

9. Dinitrophenylenazimido-m-chlorbenzol (Dinitrosnitrosophenyl-m-chlorazobenzol). Schmelzp. 184° .⁸⁾

10. p-Nitrophenylenazimido-p-brombenzol (Dinitrosophenyl-p-bromazobenzol), $\text{BrH}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzp. 222° .⁹⁾

11. Dinitrophenylenazimido-p-brombenzol (Dinitrosnitrosophenyl-p-bromazobenzol), $\text{BrH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzp. 241° .¹⁰⁾

12. o-Nitro-p-chlor-o-phenylenazimidobenzol (Dinitroschlorazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)$. Schmelzp. $199^\circ - 200^\circ$.¹¹⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] **40**, 252. 1889.

²⁾ Ber. **25**, 898. 1892 u. dies. Journ. [2] **46**, 128. 1892.

³⁾ Dies. Journ. [2] **40**, 266. ⁴⁾ Das. **42**, 130. ⁵⁾ Das. **43**, 491.

⁶⁾ Das. S. 487.

⁷⁾ Das. **44**, 459.

⁸⁾ Das. S. 454.

⁹⁾ Das. S. 73.

¹⁰⁾ Das. S. 71.

¹¹⁾ Walter, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 15.

13. o-Nitro-p-brom-o-phenylenazimidobenzol
(Dinitrosobromazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2\text{BrNO}_2$. Schmelzpt.
210°—211°. ¹⁾

14. Nitro(4)dichlor(3,6)-o-phenylenazimidobenzol
(Dinitrosodichlorazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{HClClNO}_2$. Schmelzpt.
164°—165°. ²⁾

15. o-Phenylenazimido-p-toluol,
 $(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_4$. Schmelzpt. 114°. ³⁾

16. p-Nitrophenylenazimido-p-toluol (p-Tolyldi-
nitrosoazobenzol), $(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzpt. 166°. ⁴⁾

17. p-Amidophenylenazimido-p-toluol,
 $(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$.
Schmelzpt. 212—213°. ⁵⁾

18. Dinitrophenylenazimido-p-toluol (p-Tolyl-dinitro-
sonitrosoazobenzol), $(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzpt. 185°. ⁶⁾

19. Dinitrophenylenazimido-o-toluol,
 $(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$.
Schmelzpt. 194°.

20. p-Nitrophenylenazimido-as-m-xylol,
 $(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$.
Schmelzpt. 138°. ⁷⁾

21. o-p-Dinitrophenylenazimido-as-m-xylol,
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{H}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$.
Schmelzpt. 125°. ⁸⁾

22 p.-Nitrophenylen- α -azimidonaphtalin (o-p-Di-
nitrosophenyl- α -azonaphtalin), $(\alpha)\text{H}_7\text{C}_{10} \cdot (\text{N}_2:\text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$.
Schmelzpt. 162°. ⁹⁾

¹⁾ Walter, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 21—23.

²⁾ Walter, das. S. 27—31.

³⁾ Klein, Inaug.-Dissert. Bern 1896, S. 53.

⁴⁾ Mayer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 33—34. Klein,
Dissert. Bern 1896, S. 41.

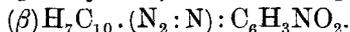
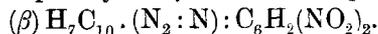
⁵⁾ Klein, Dissert. S. 44.

⁶⁾ Mayer, Dissert. 1889, S. 24—29.

⁷⁾ Klein, Inaug.-Dissert. S. 37.

⁸⁾ Klein, das. S. 25—28.

⁹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 188.

23. p-Nitrophenylen- β -azimidonaphtalin,Schmelzp. 178^{0. 1)}24. Dinitrophenylen- α -azimidonaphtalin (Dinitrophenyl- α -azonaphtalin), (α) $\text{H}_7\text{C}_{10} \cdot (\text{N}_2 : \text{N}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$.Schmelzp. 210^{0. 2)}25. Dinitrophenylen- β -azimidonaphtalin,Schmelzp. 231^{0. 3)}

II. Aznitrosoverbindungen.

Die einfachste Verbindung dieser Art ist noch nicht bekannt geworden; ich hoffe aber, das o-Phenylenaznitrosobenzol, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_4$, durch geeignete Reduction des o-Nitroazobenzols darstellen zu können.

1. m-Chlor-o-phenylenaznitrosobenzol (o-Nitroso-m-chlorazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$. Schmelzp. 142,5⁰oder auch 136⁰—137^{0. 4)}

2. m-Brom-o-phenylenaznitrosobenzol,

Schmelzp. 124⁰.3. p-Nitrophenylenaznitrosobenzol (Nitronitrosoazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzp. 175^{0. 5)}4. Dinitrophenylenaznitrosobenzol (Dinitronitrosoazobenzol), $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzp. 249⁰—250^{0. 6)}5. p-Nitrophenylenaznitroso-o-p-dinitrobenzol (Trinitronitrosoazobenzol), $\text{NO}_2\text{NO}_2\text{H}_3\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$.Schmelzp. 220^{0. 7)}6. p-Nitrophenylenaznitroso-p-chlorbenzol (Nitrosophenyl-p-chlorazobenzol), $\text{ClH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Schmelzp. 217⁰—218^{0. 8)}

1) Dies. Journ. [2] 43, 188. 2) Das. S. 183. 3) Das. S. 183—184.

4) Das. 37, 356 u. 44, 68.

5) Das. 40, 254.

6) Tageblatt d. 59. Vers. d. Nat. u. Aerzte. Berlin 1886; dies. Journ. [2] 37, 347; Ber. 22, 1664; Böhm, Inaug.-Dissert. Freiburg 1891, S. 7.

7) Dies. Journ. [2] 42, 129.

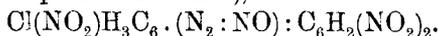
8) Das. 43, 490.

7. Dinitrophenylenaznitroso-p-Chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol),



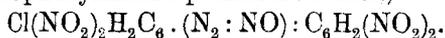
Schmelzp. 242°—243°. ¹⁾

8. Dinitrophenylenaznitroso-nitro-p-chlorbenzol (Trinitronitroso-p-chlorazobenzol),



Schmelzp. 180°—181°. ²⁾

9. Dinitrophenylenaznitrosodinitro-p-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyldinitro-p-chlorazobenzol),



Schmelzp. 160°—161°. ³⁾

10. p-Nitrophenylenaznitroso-m-chlorbenzol (Nitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol),



Schmelzp. 202°. ⁴⁾

11. Dinitrophenylenaznitroso-m-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-m-chlorazobenzol),



Schmelzp. 204°—205°. ⁵⁾

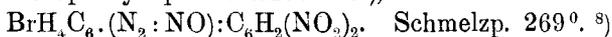
12. Dinitrophenylenaznitroso-nitro-m-chlorbenzol
 $\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2.$ Schmelzp. 194°. ⁶⁾

13. p-Nitrophenylenaznitroso-p-brombenzol (Nitronitrosophenyl-p-bromazobenzol),



Schmelzp. 242°. ⁷⁾

14. Dinitrophenylenaznitroso-p-brombenzol (Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol),



Schmelzp. 269°. ⁸⁾

15. Dinitrophenylenaznitroso-o-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-o-chlorazobenzol),



Schmelzp. 244°—245°. ⁹⁾

16. p-Nitrophenylenaznitroso-p-toluol,



Schmelzp. 181°. ¹⁰⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 486. ²⁾ Das. S. 488. ³⁾ Das. S. 489.

⁴⁾ Das. 44, 458. ⁵⁾ Das. S. 453. ⁶⁾ Das. S. 454. ⁷⁾ Das. S. 72.

⁸⁾ Das. S. 70.

⁹⁾ Ber. 24, 1662.

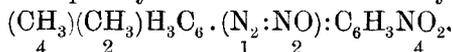
¹⁰⁾ Mayer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 35—36.

17. Dinitrophenylenaznitroso - p - toluol (Dinitro- nitrosophenyl-p-azotoluol), $(\text{CH}_3)_4\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 \cdot \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzp. 222°. ¹⁾

18. p-Nitrophenylenaznitroso-o-toluol (Nitronitro- sophenyl-o-azotoluol), $(\text{CH}_3)_4\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$. Schmelzp. 152°.

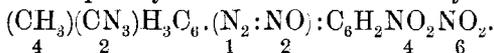
19. Dinitrophenylenaznitroso - o - toluol (Dinitro- nitrosophenyl-o-azotoluol), $(\text{CH}_3)_4\text{H}_4\text{C}_6 \cdot (\text{N}_2 : \text{NO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzp. 194°.

20. p-Nitrophenylenaznitroso-as-m-xylol



Schmelzp. 158°. ²⁾

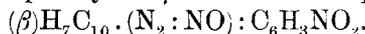
21. Dinitrophenylenaznitroso-as-m-xylol



Schmelzp. 192°. ³⁾

22. p-Nitrophenylen- α -aznitrosonaphtalin (Nitro- nitrosophenyl- α -azonaphtalin), $(\alpha)\text{H}_7\text{C}_{10} \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$. Schmelzp. 201°. ⁴⁾

23. p-Nitrophenylen- β -aznitrosonaphtalin,



Schmelzp. 225°. ⁵⁾

24. Dinitrophenylen- α -aznitrosonaphtalin (Dinitro- nitrosophenyl- α -azonaphtalin), $(\alpha)\text{H}_7\text{C}_{10} \cdot (\text{N}_2 : \text{NO}) : \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Schmelzp. 232°. ⁶⁾

25. Dinitrophenylen- β -aznitrosonaphtalin,



Schmelzp. 245°. ⁷⁾

III. Oxazimidoverbindungen.

1. p-Nitrophenylen-oxazimido-p-brombenzol (Di- nitrosophenyl-p-bromazoxybenzol), $\text{BrH}_4\text{C}_6 \cdot (\text{O} : \text{N}_2 : \text{N}) : \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$.

Schmelzp. 202°. ⁸⁾

¹⁾ Mayer, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 21—23

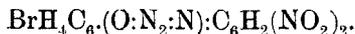
²⁾ Klein, Inaug.-Dissert. Bern 1896, S. 35—36.

³⁾ Klein, das. S. 23—24.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 43, 186. ⁵⁾ Das. S. 187. ⁶⁾ Das. S. 182.

⁷⁾ Das. 183. ⁸⁾ Das. 44, 77.

2. Dinitrophenylen-oxazimido-p-brombenzol (Dinitronitrosophenyl-p-bromazoxybenzol),



Schmelzp. 219⁰.¹⁾

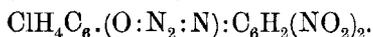
IV. Oxaznitrosoverbindungen.

1. p-Nitrophenylen-oxaznitroso-m-chlorbenzol (Nitronitrosophenyl-m-chlorazoxybenzol),



Schmelzp. 166⁰—167⁰.²⁾

2. Dinitrophenylen-oxaznitroso-p-chlorbenzol (Dinitronitrosophenyl-p-chlorazoxybenzol),

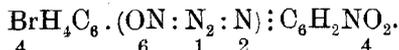


Schmelzp. 223⁰—224⁰.³⁾

3. Dinitrophenylen-oxaznitroso-p-brombenzol, $\text{BrH}_4\text{C}_6\text{.(O:N}_2\text{:N):C}_6\text{H}_2\text{(NO}_2\text{)}_2\text{.}$ Schmelzp. 257⁰.⁴⁾

V. Nitrosazimidoverbindungen.

1. as-Nitro-v-phenylin-nitrosazimido-p-brombenzol (s-Trinitrosophenyl-p-bromazobenzol),



Schmelzp. 215⁰.⁵⁾

2. as-Nitro-v-phenylin-nitrosazimido-as-m-xylol, $(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{C}_6\text{.(ON:N:N):C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{.}$ Schmelzp. 116⁰.⁶⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 76.

²⁾ Das. S. 459—460.

³⁾ Das. 43, 487.

⁴⁾ Das. 44, 76.

⁵⁾ Ber. 25, 1320.

⁶⁾ Klein, Inaug.-Dissert. Bern 1896, S. 28—30. — Anmerk.: Zum Verständniss der beiden vorstehenden Namen sei bemerkt, dass ich das dreiwertige Radical $(\text{C}_6\text{H}_3)^{\text{III}}$ aus dem Grunde mit dem Namen Phenylin bezeichnet habe, weil man das zweiwertige Radical $(\text{C}_6\text{H}_4)^{\text{II}}$ Phenylen benannt hat. Will man diesen Namen nicht annehmen, so kann man für: 1. p-Bromphenyl-as-nitrosazimidonitrobenzol und für 2. as-m-Xylyl-as-nitrosazimidonitrobenzol setzen.

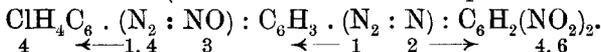
2. Dinitrophenylen-aznitroso-m-nitrophenyl-p-azo-p-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol), $\text{ClH}_4\text{C}_6\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{N}_2:\text{NO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Zersetzungsp. 217^0-218^0 .¹⁾

3. Dinitrophenylenaznitroso-m-nitrophenyl-p-azo-nitro-p-chlorbenzol (Trinitronitrosoazobenzol-nitro-p-chlorazobenzol),

$\text{ClH}_3(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{N}_2:\text{NO})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2$. Zersetzungsp. 189^0-190^0 .²⁾

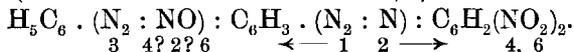
III. Azimido-aznitrosoverbindungen.

1. Dinitrophenylen-azimido-as-phenylen-aznitroso-p-chlorbenzol (Trinitrosonitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol)?



Zersetzungsp. 146^0-147^0 .³⁾

2. Dinitrophenylen-azimido-phenylenaznitrosobenzol (Mononitrotrinitrosodisazobenzol)?

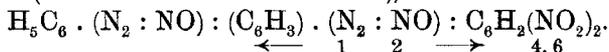


Zersetzungsp. 175^0-176^0 .⁴⁾

Anmerkung: Die unter III gegebenen Azimido-aznitrosoverbindungen sind aus dem Grunde mit einem Fragezeichen versehen, weil ihre Constitution mit Sicherheit nicht erwiesen ist; es wäre bei diesen Verbindungen auch denkbar, dass die Azimid- und Aznitroso-Gruppe vertauscht werden müssten. Weiter muss noch bemerkt werden, dass die Verbindung IV 2 auch ein Pikrylazobenzol-azimido-m-chlorbenzol sein könnte, wenngleich diese Annahme wenig für sich hat.

IV. Di-aznitrosoverbindungen.

1. Dinitrophenylen-aznitroso-phenylenaznitrosobenzol (Dinitrodinitroso-dis-azobenzol),



Zersetzungsp. 158^0 .⁵⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 494.

²⁾ Das. S. 495.

³⁾ Das. 494.

⁴⁾ Das. 44, 461.

⁵⁾ Das. S. 461.

