

liche, prachtvoll krystallisirende Verbindung gebildet, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind noch zu lückenhaft, um ein sicheres Urtheil über die Constitution der Harnsäure zu gestatten. Ich hoffe jedoch, auf diesem Wege zum Ziele zu gelangen und verschiebe bis dahin die weitere Discussion der That-sachen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. H. Reisenegger für die werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

### 90. Peter Griess: Ueber die Einführung der Diazogruppe in s. g. aromatische Para-Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Februar.)

In zwei in der letzten Nummer dieser Berichte erschienenen Abhandlungen, nämlich in einer von Liebermann und St. v. Kostanecki: »Ueber *p*-Azokresol« (S. 130), und in einer anderen von Emilio Nölting und Otto N. Witt: »Ueber Orthoamidoazoverbindungen« (S. 77), befinden sich einige Angaben über obigen Gegenstand, welche mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen. In der zuerst erwähnten Abhandlung sagen die Herren Liebermann und v. Kostanecki »dass der eine von Ihnen, (Herr Liebermann), schon vor mehreren Monaten darauf aufmerksam gemacht habe, wie unrichtig die weitverbreitete Ansicht sei, dass die Azogruppe bei ihrem Eintritt in die Phenole immer die Parastellung zum Phenylhydroxyl aufsuche.« Ich möchte darauf hinweisen, dass auch ich die Irrigkeit dieser Ansicht, und zwar schon viel früher, nicht allein ausgesprochen, sondern auch experimentell bewiesen habe (diese Berichte XV, S. 2190).<sup>1)</sup> In der That habe ich derselben niemals beipflichten können. Gleich nachdem ich mich überzeugt hatte, dass von den drei isomeren Diamidobenzolen, und ihren Homologen, nur die Meta-Verbindungen fähig sind, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, fand ich mich naturgemäss dazu veranlasst, auch das Verhalten von solchen bisubstituirten Benzolen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, gegen verschiedene Diazoverbindungen zu untersuchen, um zu erfahren, ob auch hier eine ähnliche Gesetzmässigkeit statt findet. Ich überzeugte mich bald, dass dieses nicht der Fall ist, denn obwohl sich die erwähnte Regel beim Resorcin, Hydrochinon und Brenzkatechin noch geltend machte, zeigte sie sich als durchaus unanwendbar bei mehreren disub-

<sup>1)</sup> Ich verweise auch auf diesbezügliche Angaben von Richard Meyer (diese Berichte XVI, 1331).

stuirten Benzolderivaten in welchen nur eine Hydroxylgruppe enthalten ist. Besonders eingehend habe ich damals das Verhalten der drei isomeren Oxybenzoësäuren gegen *p*-Diazobenzolsulfosäure geprüft, wobei sich ergab, dass nicht allein die Meta- und Ortho-Oxybenzoësäure, sondern sogar auch die Para-Oxybenzoësäure fähig ist, sich mit der genannten Diazoverbindung zu einer gut charakterisirten Azosäure zu vereinigen. Trotzdem dass ich diese letztere, deren Zusammensetzung der Formel  $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_3(OH)(COOH)$  entspricht, schon im Jahre 1876 entdeckte, habe ich mich doch, aus verschiedenen Gründen, erst vor etwa 18 Monaten veranlasst gefunden, davon eine kurze Beschreibung zu geben.<sup>1)</sup> Es erscheint mir passend, obwohl ich dieses erst später zu thun beabsichtigte, hier nun auch diese Analyse aufzuführen, welche ich von dieser Säure, schon kurz nach ihrer Entdeckung gemacht habe.

0.309 g zwischen Fließpapier getrocknet, verloren bei 120° = 0.030 g Wasser.

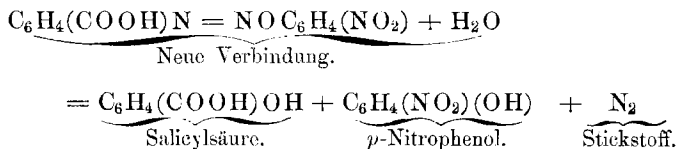
0.274 g bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0.4835 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

	Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_3(OH)(COOH) + 2H_2O$			
C <sub>13</sub>	156	48.45	48.12 pCt.
H <sub>10</sub>	10	3.10	3.36 »
N <sub>2</sub>	28	8.70	— »
S	32	9.94	— »
O <sub>6</sub>	96	29.81	— »
	322	100.00	— »
2H <sub>2</sub> O	36	10.06	10.68 »
	358		

Auch die Herren Emilio Nölting und O. N. Witt sagen in ihrer oben citirten Abhandlung, »dass man bisher stets angenommen habe, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole nur dann Amido- und Oxyazokörper entstehen könnten, wenn für den Eintritt der Azogruppe das Amin oder Phenol die Parastellung noch unbesetzt enthielt.« Ich irre mich wohl nicht, wenn ich annehme, dass Herr Witt an der Redaktion dieser Stelle keinen Antheil gehabt hat, denn sicher ist es ihm noch in Erinnerung geblieben, dass ich wenigstens diese Ansicht niemals getheilt, sondern dass ich sie ihm gegenüber, mündlich und brieflich, stets bekämpft habe, und ausserdem glaubte ich ihn auch durch den Augenschein von deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2190.

Unhaltbarkeit überzeugen zu können, indem ich ihm schon vor länger als 6 Jahren die zuvor erwähnte, durch Einwirkung von *p*-Diazobenzolsulfosäure auf *p*-Oxybenzoësäure erhaltene Azosäure zur Besichtigung übergab. Es liegt nicht in meiner Absicht an diesem Orte auch noch auf einige andere vermittelst der *p*-Oxybenzoësäure erhaltenen Azosäuren näher einzugehen, doch möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um noch auf das eigenthümliche Verhalten des *p*-Nitrophenols gegen Diazoverbindungen kurz aufmerksam zu machen. Dasselbe ist nämlich zwar ebenfalls fähig sich mit gewissen Diazoverbindungen direkt zu vereinigen, jedoch zeigen die so sich bildenden Körper keineswegs, wie es diejenigen thun, welche auf gleiche Weise aus *o*-Nitrophenol entstehen, den Charakter von Azoverbindungen, sondern es sind dieselben vielmehr noch als Diazoverbindungen zu betrachten, welche bezüglich ihrer näheren Constitution den Diazoamidverbindungen zur Seite gestellt werden können. Nur über die durch Vereinigung von *o*-Diazobenzoësäure mit *p*-Nitrophenol entstehende Verbindung, welcher die Formel  $C_6H_4(COOH)N = NOC_6H_4(NO_2)$  zukommt, mögen hier einige Angaben Platz finden. Ihre Darstellung geschieht, indem man *p*-Nitrophenol in kalter, möglichst concentrirter, schwach alkalischer Lösung, mit einer ihm äquivalenten Menge, in möglichst wenig Wasser gelöster, salpetersaurer *o*-Diazobenzoësäure zusammenbringt, und die Mischung hernach mit Essigsäure stark ansäuert, durch welche die neue Verbindung, zum grössten Theile, sofort krystallinisch ausgeschieden wird. Dieselbe ist in kaltem Alkohol, ohne eine Veränderung zu erleiden, ziemlich leicht löslich, und schießt beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösung in kleinen, fast ganz weissen Blättchen an, welche beim Erhitzen lebhaft explodiren. In Aether ist sie ganz unlöslich. Durch kochendes Wasser wird sie sofort, unter Stickgasentwicklung nach folgender Gleichung zersetzt:



Eine der eben beschriebenen analog constituirte, jedoch viel weniger beständige Verbindung, entsteht, wenn salpetersaures Diazobenzol in der angegebenen Weise mit *o*-Nitrophenol zusammengebracht wird, auf welche Thatsache mich Herr Caro schon vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht hat. Nähere Angaben über diese Verbindung werde ich, mit Erlaubniss des Herrn Caro, erst bei einer späteren Gelegenheit zu machen suchen, wo ich dann auch noch mehrere andere zu dieser Klasse gehörige Körper zu beschreiben

gedenke. Bemerken möchte ich nur noch, dass die *p*-Diazobenzolsulfosäure und mehrere andere Diazosulfosäuren, welche ich in dieser Richtung untersucht habe, sich in keiner Weise mit *p*-Nitrophenol direct zu vereinigen scheinen. Ueberhaupt möchte ich hier hervorheben, dass ich sogar sehr häufig beobachtet habe, dass verschiedene Diazoverbindungen gegen ein und dasselbe Phenol, oder gegen ein und dieselbe Amidverbindung ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. So ist z. B. auch die Para-Diazophenolsulfosäure nicht fähig, sich mit gewöhnlichem Phenol zu verbinden, obwohl letzteres mit fast allen anderen Diazoverbindungen mit der grössten Leichtigkeit Oxyazokörper zu liefern vermag. In wie weit diese Abweichungen auf die Verschiedenheit in der Constitution dieser Diazoverbindungen zurückzuführen sind, hoffe ich ebenfalls später näher erörtern zu können.

### 91. Jean Krutwig: Trennung von Jod und Chlor auf trockenem Wege.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Wir besitzen ausgezeichnete Methoden zur Erkennung und Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom. Ich erwähne hier: 1) die von Grange mittelst Untersalpetersäure<sup>1)</sup>; 2) die von Fresenius durch eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure<sup>2)</sup>; 3) die von Donath durch Chromsäurelösung<sup>3)</sup>; 4) die von Duflos durch Destillation mit Eisenchlorid; 5) die Fällung als Kupferjodür<sup>4)</sup>; 6) die Fällung als Palladiumjodür<sup>5)</sup> (Lassaigne); 7) die als Thalliumjodür<sup>6)</sup>. Jedoch haben die meisten dieser Methoden den Nachtheil, dass sie zur Ausführung ziemlich viel Zeit in Anspruch nehmen, entweder durch Aufstellung von Apparaten oder durch langsame Bildung der Niederschläge.

Deshalb glaube ich folgende Methode zur Trennung von Chlor und Jod empfehlen zu dürfen, da sie den Vortheil hat leicht und schnell ausführbar zu sein.

1) Grange, Journ. für prakt. Chemie 55 (167).

2) Fresenius, Quantitative chemische Analyse.

3) Donath, Zeitschrift für analytische Chemie 19 (19).

4) Mohr, Zeitschrift für analytische Chemie 12 (366); Rammelsberg, diese Berichte VII, (544).

5) Lassaigne, Journ. de chim. med. 11 (57).

6) Zeitschrift für analyt. Chemie 11 (397).