

Salzen die betreffende Base mit der Säure bindet, d. h. an welche die Carboxylgruppen, die bei unsymmetrisch gebauten Säuren an Kohlenstoffe verschiedener Lagerung gebunden sind, das erste Atom einwerthiger Base sich anlegt. Durch Auffindung eines solchen Gesetzes würde viel Aufklärung auch in die physikalische Chemie der Kohlenstoffverbindungen, insbesondere aber in die neuerer Zeit sehr wichtig gewordene Frage der Isomorphie gebracht werden, da ja bekanntlich die Lagerung der physikalischen Moleküle in den Krystallen von der chemisch-physikalischen der Atome im Molekül wesentlich abhängt.

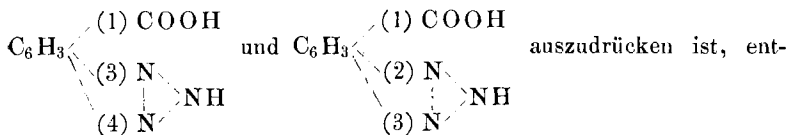
Wiesbaden, Schmitt's Laboratorium.

153. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

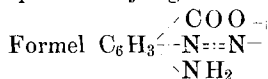
[X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

Unter dieser Bezeichnung möchte ich jetzt die Verbindung etwas genauer beschreiben, welche ich schon vor nahezu 12 Jahren durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Diamidobenzoësäure (α -Diamidobenzoësäure): $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$, erhalten habe¹⁾, jedoch damals nicht näher untersuchen konnte. Es hat sich seitdem ergeben, dass sie dieselbe empirische Zusammensetzung $C_7H_5N_3O_2$ hat, wie die beiden Azimidobenzoësäuren, welche auf gleiche, aus β - und γ -Diamidobenzoësäure, entstehen, obwohl sie ganz anders constituirt ist. Während nämlich, wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe, die Constitution der β - und γ -Azimidobenzoësäure durch die bezüglichlichen Formeln



spricht diejenige der in Rede stehenden Verbindung der rationellen



Bezüglich ihrer Darstellung habe ich meinen früher darüber gemachten Angaben²⁾ nur wenig hinzuzufügen. *p*-Diamidobenzoësäure

¹⁾ Diese Berichte V, 200.

²⁾ Diese Berichte XV, 1878.

wird mit einer zur Lösung derselben unzureichenden Menge ziemlich verdünnter kochender Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten von der ungelöst gebliebenen Diamidobenzoësäure abfiltrirt, und das Filtrat darauf auf einmal mit soviel einer kalten, concentrirten Lösung von salpétrigsaurem Natron versetzt, als nöthig ist, um das Auftreten eines schwachen Geruchs nach salpétriger Säure zu bewirken. Ist kein Ueberschuss von salpétriger Säure vorhanden, so wird stets sofort eine mehr oder minder grosse Menge einer braunen, amorphen Masse abgeschieden, wogegen anderenfalls die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, aber bald nachher zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Nachdem man die Krystalle auf einem Filter von der Mutterlauge befreit hat, werden sie zwischen Fliesspapier gepresst und dann, um sie vollständig rein zu erhalten, noch einmal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnene *p*-Amidodiazobenzoësäure bildet lange, feine Nadeln oder schmale, vierseitige Blättchen von messinggelber Farbe und stark bitterem Geschmack. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, wogegen sie von heissem Alkohol nur wenig und von Aether gar nicht aufgenommen wird. Wird ihre wässrige Lösung längere Zeit zum Kochen erhitzt, so tritt Zersetzung ein unter Bildung einer braunrothen Substanz. Im trockenen Zustande, für sich erhitzt, verpufft sie explosionsartig. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab die folgenden Zahlen:

Ber. für $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup COO \\ \cdot N \equiv N \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	Gefunden
C_7 51.54	51.49 pCt.
H_5 3.07	3.32 »
N_3 25.76	25.37 »
O_2 19.63	— »
100.00	

Die nur an der Luft getrocknete Substanz enthält noch 3 Moleküle Krystallwasser, das sie nach und nach schon über Schwefelsäure, sehr rasch aber im Wasserbade verliert und wobei sie eine grünlichgraue Farbe annimmt.

Ber. für $C_7H_5N_3O_2$	Gefunden
$3H_2O$ 24.88	24.82 pCt.

Obwohl ich diese Verbindung mit dem Namen einer Säure belegt habe, so ist doch zu bemerken, dass sie auf Lackmuspapier keine saure Reaktion zeigt, und dass sie namentlich auch nicht fähig ist, sich mit Basen zu Salzen zu vereinigen. Uebrigens steht dieses Verhalten vollkommen in Einklang mit der für sie aufgestellten rationellen

Formel und erklärt zu gleicher Zeit auch, weshalb ich einen anderen Ausdruck für ihre Constitution, nämlich $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown N \\ \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$, welcher sich

anfänglich ebenfalls zur Beachtung darbot, verwerfen musste. Den Mineralsäuren gegenüber spielt sie die Rolle einer schwachen Base.

Salzsaure *p*-Amidodiazobenzoësäure, $(C_7H_5N_3O_2)_2HCl$.

Man erhält sie durch Auflösen der freien Verbindung in verdünnter warmer Salzsäure, aus welcher sie beim Erkalten in sechsseitigen Blättchen, von fast ganz weisser Farbe, auskrystallisirt.

Platindoppelsalz $[(C_7H_5N_3O_2)_2, HCl]_2, PtCl_4$.

Versetzt man die wässrige Lösung der vorigen Verbindung mit Platinchlorid, so scheidet sich dasselbe in kleinen, gelben rhombischen, in Wasser sehr schwer löslichen Blättchen aus.

Golddoppelsalz $(C_7H_5N_3O_2)_2, HCl, AuCl_3 \cdot 1)$

Es krystallisirt in dunkelgelben, in Wasser unlöslichen Nadeln.

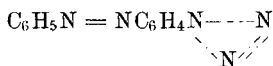
Perbromid.²⁾

Als solches betrachte ich den gelben krystallinischen Niederschlag, welcher entsteht, wenn der wässrigen Lösung der *p*-Amidodiazobenzoësäure eine Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zugefügt wird. Analysirt habe ich denselben noch nicht.

Dass die beschriebene Säure wirklich eine wahre Diazoverbindung ist, ergibt sich vor Allem auch aus ihrem Verhalten gegen aroma-

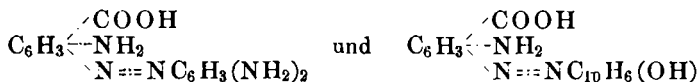
1) Die schon im Jahre 1872 von mir ausgeführte Goldbestimmung dieses Salzes ergab 29.73 pCt. Gold, wogegen obiger Formel 29.60 pCt. entsprechen. Nahezu denselben Goldgehalt verlangt auch die Formel $C_{14}H_{13}N_5O_4, HCl, AuCl_3$, nach welcher ich ursprünglich dieses Salz zusammengesetzt betrachtete.

2) Die Eigenschaft, Perbromide zu bilden, ist eine für alle Diazoverbindungen sehr charakteristische Eigenschaft, vorausgesetzt dass dieselben keine Sulfosäuren sind. Auch das Diazo-Azobenzol liefert noch ein solches Perbromid, das als braunrother krystallinischer Niederschlag erhalten wird, und welches sich mit Ammoniak sofort, in bekannter Weise, in Triazo-Azobenzol (Diazo-Azobenzolimid):



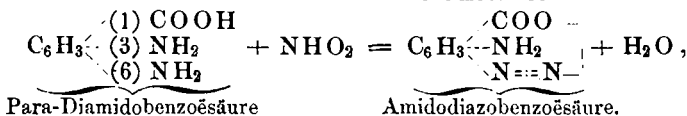
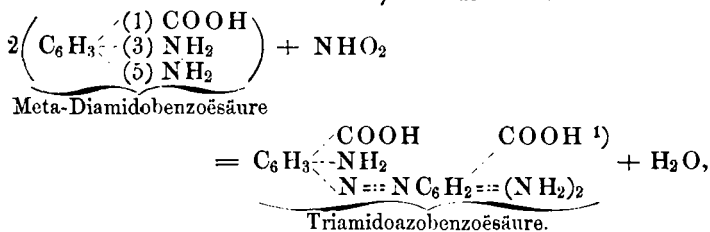
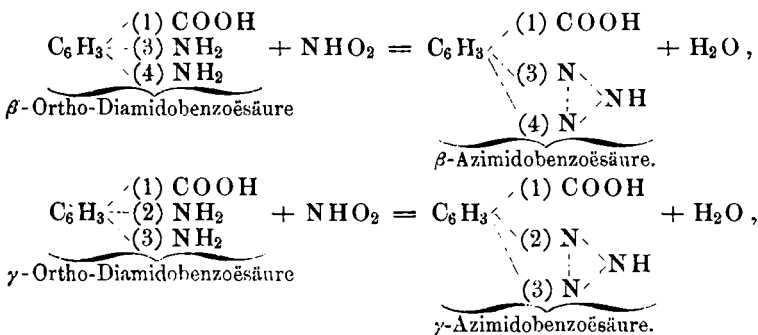
verwandelt. Letztere Verbindung krystallisirt in hellgelben, explosiven Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Ich gedenke auf dieselbe, sowie auch auf einige andere ähnliche Verbindungen, später noch einmal ausführlicher zurückzukommen.

tische Amide und Phenole, mit welchen sie direkt zu Azoverbindungen zusammentritt. So liefert sie z. B. mit *m*-Phenyldiamin eine solche, die in schwarzbraunen, in Wasser unlöslichen, aber sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge leicht löslichen Körnchen krystallisiert, und eine dieser sehr ähnlichen Azoverbindung, die jedoch stärker ausgeprägte, saure Eigenschaften hat, entsteht auch bei ihrer Einwirkung auf eine alkalische Lösung von β -Naphthol. Ich habe weder die eine noch die andere der Analyse unterworfen, doch zweifle ich nicht daran, dass sie im Sinne der bezüglichen Formeln:



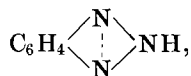
constituirt sind.

Ich finde es zweckmässig, die verschiedenen, nunmehr einigermaassen aufgeklärten Reaktionen, welche bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die 4 bekannten Diamidobenzoësäuren stattfinden, hier noch einmal übersichtlich zusammenzustellen.

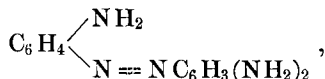


¹⁾ Aus dieser Verbindung besteht, wie ich mich überzeugt habe, der rothe Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man eine wässrige Lösung der Meta-Diamidobenzoësäure mit salpetriger Säure behandelt und welcher schon im Jahre 1856 von Voit beobachtet wurde. Ann. Chem. Pharm. 99, 100.

Ganz ebenso verschieden wie die Diamidobenzoësäuren verhalten sich auch die drei isomeren Phenylendiamine der salpetrigen Säure gegenüber. Während nämlich durch diese, wie Ladenburg ¹⁾ bereits gezeigt hat, das *o*-Phenylendiamin in Azimidobenzol:

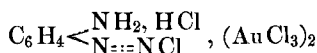


übergeführt wird, verwandelt sie das *m*-Phenylendiamin in Triamidoazobenzol (sog. Phenylenbraun):



und endlich entsteht vermittelt derselben aus *p*-Phenylendiamin eine Diazoverbindung, die, wie ich gefunden habe, bezüglich ihrer Constitution der oben beschriebenen Amidodiazobenzoësäure entspricht, und demgemäss als Amidodiazobenzol aufzufassen ist. Allerdings ist zu bemerken, dass es nicht gelingt, dieses Amidodiazobenzol im freien Zustande zu erhalten, jedoch ist dasselbe in seinen Salzen verhältnissmässig sehr beständig.

Um dasselbe aus seiner ursprünglichen Lösung, die sauer reagiren und überschüssige salpetrige Säure enthalten muss, abzusecheiden, bedient man sich am besten seiner in Wasser ganz unlöslichen Gold-doppelverbindung, welche nach der Formel

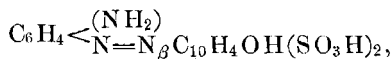


zusammengesetzt ist und aus welcher sich ohne Schwierigkeit alle seine übrigen Salze darstellen lassen. Was das vor einigen Wochen von Ladenburg erwähnte braune Pulver, von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ anbelangt, welches er beim Zusammenbringen von salpetriger Säure mit Para-Phenylendiamin erhielt, so lässt sich leicht zeigen, dass dieses nur als ein Zersetzungsprodukt des Amidodiazobenzols zu betrachten ist. Ich behalte mir vor, bei einer späteren Gelegenheit genauer auf die letztere Verbindung zurückzukommen. Hier habe ich nur noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Thatsache, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Para-Phenylendiamin eine Diazoverbindung entsteht, auch von Hrn. Caro beobachtet worden ist. In der That hat mich derselbe schon vor zwei Jahren mit einer Reihe von Farbstoffen bekannt gemacht, welche er durch Vereinigung derselben mit verschiedenen Phenolen erhalten hatte.

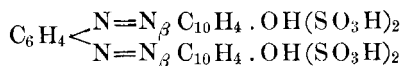
Ferner hat Herr Caro auch schon damals hervorgehoben, dass die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe identisch seien mit gleich-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 149.

zusammengesetzten Körpern, die er erhielt, indem er *p*-Diazonitrobenzol mit Phenolen combinirte und die so entstandenen Nitro-Azoverbindungen dann der Reduktion mit Schwefelammonium unterwarf. Speciell erwähnte er auch die Verbindung



und er führte an, dass diese sich weiter diazotiren und dann wiederum mit β -Naphtholdisulphosäure verbinden lasse, wobei er denselben schön blauen, aber sehr unbeständigen Farbstoff



erhielt, welcher ganz kürzlich auch von Nietzki¹⁾ erwähnt worden ist.

154. Albert Maassen: Zur Kenntniss der Amidokresole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. März.)

Vor einiger Zeit hat Wallach gezeigt, dass beim Acetyliren des Metatolylendiamins die Acetylgruppe in die Parastellung zur Methylgruppe tritt, und dass man durch diese Acetylverbindung hierdurch zu einem neuen Amidokresol vom Schmelzpunkt 159—161° kommt,

welches isomer mit dem aus dem Nitrotoluidin $\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \ 1 \\ \text{NO}_2 \ 2 \\ \text{NH}_2 \ 4 \end{array} \right.$ ge-

wonnenen $\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \ 1 \\ \text{NH}_2 \ 2 \\ \text{OH} \ 4 \end{array} \right.$ ist.

Da das letztere nicht gut völlig rein erhalten werden kann und leicht einen wechselnden Schmelzpunkt zeigt, so schien es angebracht die Verschiedenheit der auf verschiedenem Wege gewonnenen Amidokresole noch sicherer zu erweisen, und Hr. Prof. Wallach veranlasste mich in Folge dessen folgende Versuche anzustellen.

In der von Wallach beschriebenen Weise wurde aus dem Nitrotoluidin das freie Amidokresol dargestellt, und sein Schmelzpunkt, je nach der Art der Darstellung und Reinigung, zu 136 bis zu 148—150° gefunden. Dies Amidokresol wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Man gelangt dabei je nach der Dauer der Einwirkung zu verschiedenen

1) Diese Berichte XVII, 344.