

$ \begin{array}{c} \text{Berechnet} \\ \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \leftarrow \text{CO} - \text{C} \cdots \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \end{array} $	Gefunden
C 56.16	56.21 pCt.
H 3.82	4.13 »
N 5.95	6.11 »

Die Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure schmilzt bei 176°. Das Silbersalz wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum befreiten Lösung des Ammoniaksalzes als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_5\text{Ag}$	Gefunden
Ag 30.33	30.37 pCt.

Ausführlicher über diese Derivate der Paranitrobenzoylessigsäure beabsichtigen wir später in dem Journal of the chemical Society zu veröffentlichen.

187. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. — Kurze Notizen vermischten Inhalts.

[XI. Mittheilung.]

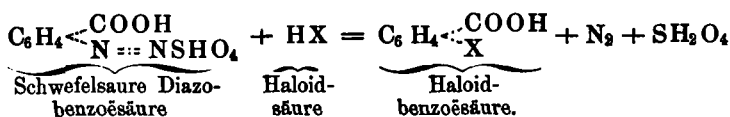
(Eingegangen am 27. März.)

1. Zweckmässige Bereitungsweise der Chlor-, Brom- und Fluorbenzoësäuren.

Zur Darstellung dieser Säuren bedient man sich vielfach einer von mir bereits vor 24 Jahren angegebenen Methode, welche auf der Umsetzung beruht, welche die Diazo-Amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffsäure erleiden. Ich habe seitdem gefunden, dass man diese substituirten Benzoësäuren viel vortheilhafter aus den schwefelsauren Diazobenzoësäuren ¹⁾ erhält, indem sich

¹⁾ Die schwefelsauren Diazobenzoësäuren gewinnt man sehr leicht aus den salpetersauren Diazobenzoësäuren, indem man die letzteren in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Theile englische Schwefelsäure und Wasser) löst, und die Lösung dann, aufeinanderfolgend, mit starkem Alkohol und Aether versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden werden.

diese letzteren beim Kochen mit den genannten Haloidsäuren geradeauf, und ohne Bildung von Nebenprodukten, nach folgender Gleichung zersetzen:



Man wendet auf 1 Theil schwefelsaurer Diazobenzoëssäure 3—5 Theile der betreffenden Haloidsäure an. Nach beendigter Reaktion erhält man einen weissen Krystallbrei von sofort nahezu ganz reiner Chlor-, Brom- oder Fluorbenzoëssäure.

Selbstverständlich kann dieses verbesserte Verfahren auch zur Herstellung anderer aromatischer Haloidsäuren Verwendung finden. So habe ich z. B. nach demselben Meta-Fluorhippursäure und Ortho-Fluorzimmtsäure mit Leichtigkeit bereiten können. Letztere Säure, welche nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Fl} \text{---} \text{CH} :: \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$ constituiert und über welche bisjetzt noch nichts bekannt geworden ist, bildet lange weisse glänzende Nadeln, die selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich sind und sich daraus beim Erkalten fast vollständig wieder abscheiden. Von Alkohol wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Sie kann ohne eine Zersetzung zu erleiden verflüchtigt werden.

Dass sich die schwefelsauren Diazosäuren auch mit Jodwasserstoffsäure in dem angegebenen Sinne umsetzen, geht schon aus früher von mir gemachten Beobachtungen hervor¹⁾. In diesem Falle vollzieht sich die Reaktion sogar ohne alle äussere Wärmezufuhr.

2. Verbindungen der Meta-Diazobenzoëssäure mit Nitromethan, Acetessigsäure und Malonsäure.

Azo-Nitromethan-Benzoëssäure,



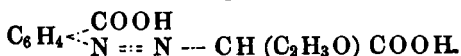
Die Darstellung dieser Säure ist auf Veranlassung von V. Meyer bereits von H. Wald versucht worden²⁾, jedoch ohne besonderen Erfolg, indem es ihm nicht möglich war, dieselbe ohne Zweifel rein zu erhalten. Da mir diese Beobachtung auffallend schien, so habe ich H. Wald's Versuch wiederholt, mich dabei aber der reinen salpetersauren Metadiazobenzoëssäure bedient. Vermischt man diese in wässriger Lösung mit einer ziemlich verdünnten, ebenfalls wässrigen Lösung

¹⁾ Diese Berichte I, 190.

²⁾ Diese Berichte IX, 393.

von Nitromethan in nicht zu viel überschüssiger Kalilauge, und fügt nach kurzer Zeit zu der sich alsbald stark rothgelb färbenden Mischung Salzsäure im Ueberschuss, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag, welcher in der That, wie ich vermuthete, aus reiner Azo-Nitromethan-Benzoësäure besteht. Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, aber sehr schwer löslich in kochendem Wasser, aus welchem sie in sternförmig gruppirten gelbrothen Blättchen krystallisirt. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verpufft dieselbe. Versetzt man ihre ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silber, so fällt ein tief roth gefärbtes, wie es scheint, ganz amorphes Silbersalz aus. Chlorbaryum bewirkt in dieser Lösung keinen Niederschlag.

Azo-Acetessig-Benzoësäure,



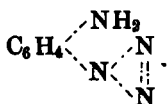
Diese Säure erhält man durch Einwirkung von schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure auf Acetessigsäureäther und zwar verfährt man bei deren Darstellung wie bei derjenigen der vorigen Verbindung. Aus ihrer alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, bildet sie ein aus mikroskopisch kleinen Kügelchen bestehenden, hellgelben Niederschlag. Sie ist selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, aus welchem sie in kleinen schmalen Blättchen oder Nadelchen krystallisirt. Ihr Geschmack ist bitter. Vorsichtig auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie zu einem gelblichen Oel, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt, sich aber in höherer Temperatur unter schwacher Verpuffung, und mit Hinterlassung von viel Kohle zersetzt. Ihr Silbersalz stellt einen hellgelben amorphen Niederschlag dar.

Azo-Malon-Benzoësäure,



Sie wird nach einer ähnlichen Reaction und unter denselben Bedingungen wie die zuvor beschriebene Säure aus salpetersaurer m-Diazobenzoësäure und Malonsäureaether erhalten, und zwar zunächst als feurig gelbrother amorpher Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, scheidet sie sich in mikroskopisch kleinen Nadelchen oder Blättchen aus, die in der Regel zu kleinen Klümpchen vereinigt sind. Auf dem Platinbleche erhitzt, zersetzt sie sich unter starkem Aufschäumen und Bildung von viel Kohle.

3. Meta-Amidodiazobenzolimid,

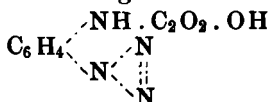


Diese interessante Base habe ich auf folgende Weise erhalten. Behandelt man die von Klusemann beschriebene¹⁾ *m*-Phenylenoxaminsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ in Gegenwart von überschüssiger

Salzsäure, mit salpétrigsaurem Kalium, so wird sie in eine Diazoverbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} \equiv \text{NCl} \end{array}$ über-

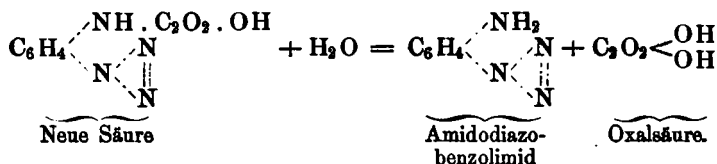
geführt, aus welcher sich leicht, nach bekannten Regeln, das entsprechende Perbromid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} \equiv \text{NBr}_3 \end{array}$ und aus diesem, durch

Einwirkung von Ammoniak, eine neue Säure von der Formel



darstellen lässt. Wird diese neue Säure,

welche aus kochendem Wasser in nahezu fast ganz weissen Nadeln krystallisiert, mit concentrirter Kalilauge zum Kochen erhitzt, so zersetzt sie sich nach folgender Gleichung:



Es ist zweckmässig die Umsetzung in einer mit einem Kühlapparat verbundenen Retorte vorzunehmen und die entstandene Base mit Hilfe von Wasserdampf abzudestilliren.

Das Amidodiazobenzolimid bildet ein gelblich gefärbtes, schwach bittermandelartig riechendes Oel, das, wie erwähnt, mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, sich aber beim Erhitzen für sich explosionsartig zersetzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen anfangs zuckersüßen, hintennach aber äusserst stark beissenden Geschmack. Seine Salze sind durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Das salzsaure Salz, welches die Formel

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \parallel \\ \quad \quad \text{N} \end{array}, \text{HCl}$ besitzt, krystallisiert aus heissem Wasser in

¹⁾ Diese Berichte VII, 1261.

schönen weissen, spitzen, rhombischen Blättchen. Aus seiner selbst sehr verdünnten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid ein aus fahlgelben Nadelchen bestehendes Platindoppelsalz aus.

Was die übrigen Eigenschaften dieser Base anbelangt, so zeigt sie eine grosse Uebereinstimmung mit Anilin. Dieselbe lässt sich durch Behandlung ihrer salzsauren Auflösung mit salpetriger Säure aufs Neue diazotiren und die so entstehende Diazoverbindung, welcher

ohne Zweifel die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N=NCl \\ | \\ N \\ | \\ N \end{array}$ zukommt, liefert mit Phenolen

und Aminen, in bekannter Weise, farbstoffartige Azoverbindungen, die mitunter durch sehr bemerkenswerthe Eigenschaften ausgezeichnet sind.

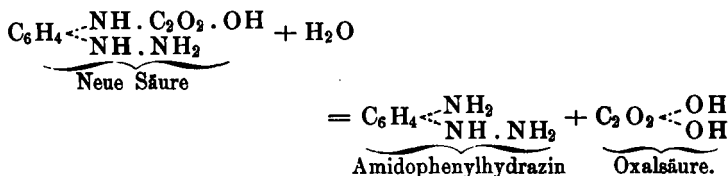
4. Meta-Amidohydrodiazobenzol (Amidophenylhydrazin),



Aus einer wässrigen Lösung der in der vorigen Notiz erwähnten Diazoverbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \cdot C_2O_2 \cdot OH \\ | \\ N=NCl \end{array}$, scheidet sich, auf Zusatz

von salzsäurehaltigem Zinnchlorür, alsbald eine neue Säure von ausgesprochener Hydrazinnatur ab. Dieselbe bildet sehr kleine, weisse, krystallinische Körnchen, die sowohl in kochendem Wasser als auch in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich sind, und deren Zusammensetzung wohl mit Sicherheit der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \cdot C_2O_2 \cdot OH \\ | \\ NH \cdot NH_2 \end{array}$ ent-

sprechend angenommen werden kann. Kocht man diese Säure, im trockenen Zustande, mit gewöhnlicher starker Salzsäure, so wird sie allmählich gelöst und dabei nach folgender Gleichung zersetzt:



Um das so entstehende Amidophenylhydrazin im freien Zustande zu erhalten, wird die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade nahezu zur Trockene eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit starker Kalilauge versetzt, wodurch die Base als dickes Oel abgeschieden wird. Man reinigt sie durch Auflösen in Aether, Entfernung des letzteren durch Destillation auf dem Wasserbade und noch einmaliges Wiederholen dieser Operationen.

Das Amidophenylhydrazin scheint nicht krystallisirbar zu sein. Im trockenen Zustande bildet es, bei gewöhnlicher Temperatur, eine

etwas bräunlich gefärbte, firnissartige Masse, die sich beim Erwärmen in ein Oel verwandelt, das fast ganz geruchlos ist und einen stark bitteren Geschmack besitzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, aber sehr schwer in Wasser und wird, wenn man es für sich der Destillation unterwirft, fast vollständig zersetzt. Wie die andern Hydrazine ist es ausserordentlich empfindlich gegen Oxydationsmittel und namentlich zersetzt es sich mit Fehling'scher Lösung sofort unter Gasentwicklung und Ausscheidung vom Kupferoxydul.

Mit Mineralsäuren verbindet es sich zu gut krystallisirenden Salzen. Sein salzsaures Salz scheidet sich aus seiner sehr concentrirten wässrigen Lösung durch starke Chlorwasserstoffsäure in zarten spitzen Blättchen ab. Platinchlorid und Goldchlorid werden davon sofort reducirt.

Obwohl ich, was ich zu bemerken nicht vergessen möchte, das Amidophenylhydrazin bis jetzt noch nicht analysirt habe, so zweifle ich doch, eingedenk seiner Bildungsweise und seiner Eigenschaften, keinen Augenblick an der Richtigkeit der dafür aufgestellten Formel. Ich beabsichtige dasselbe, sowie auch die in der vorigen Notiz beschriebene Base, nebst deren Isomeren und Homologen, genauer zu untersuchen.

5. Salzsaures Diazobenzol-Zinnchlorid, (C₆H₅N₂Cl)₂, SnCl₄.

Dieses neue Doppelsalz entsteht, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem Diazobenzol zunächst mit einem etwa gleichen Volumen gewöhnlicher starker Salzsäure und dann mit Zinnchloridlösung vermischt wird, wobei es sich sofort nahezu vollständig in weissen undeutlichen Blättchen ausscheidet. Nachdem man es von der Mutterlauge getrennt und tüchtig mit Salzsäure gewaschen hat, ist es als vollständig rein zu betrachten. Findet man es rathsam, dasselbe umzukrystallisiren, so muss man es in möglichst wenig lauwarmem Wasser lösen, von dem es ziemlich leicht aufgenommen wird, und es dann durch Zusatz von viel sehr starker Salzsäure wieder abscheiden. In Alkohol und namentlich in Aether ist es nur äusserst wenig löslich. Im trockenem Zustande für sich erhitzt zersetzt es sich unter lebhaftem Geräusch, jedoch ohne eigentliche Explosion und Bildung von Chlorbenzol. Mit Wasser gekocht, liefert es unter Stickgasentwicklung Phenol. Längere Zeit an der Luft aufbewahrt, erleidet es eine spontane Umsetzung, wobei es, wie es scheint, zum grössten-

theile in Para-Diphenol, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{matrix}$, verwandelt wird.

Eine Chlorbestimmung desselben lieferte die folgenden Resultate:

0.574 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.898 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5N=NCl)_2, SnCl_4$		
Cl ₆	39.39	38.65 pCt.

188. C. Liebermann: Ueber das Verhalten von Benzo- und α -Naphtochinon gegen Schwefelsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Anlass zu nachstehenden Versuchen gab eine Beobachtung, welche ich beim Uebertreiben von α -Naphtochinon mit Wasserdampf machte. Diese Art der Reinigung giebt nur bei kleinen¹⁾ Mengen Naphtochinons befriedigende Ausbeute. Destillirt man grössere Mengen α -Naphtochinons mit Wasserdampf, so beobachtet man leicht, dass eine Reduktion des Chinons eintritt, wobei die Flüssigkeit sich zuerst milchig trübt, und weiterhin die Ausscheidung nachdunkelnder flockiger Substanz stattfindet, die ihrer Nichtflüchtigkeit wegen in der Retorte zurückbleibt. Desshalb schrieb ich schon früher für diese Operation den der Reduktion entgegenwirkenden Zusatz von etwas Chromsäure und Schwefelsäure (um das gebildete Chromoxyd in Lösung zu halten) vor. Lässt man hierbei die Schwefelsäure etwas concentrirter werden, so bemerkt man von Neuem das Auftreten oft beträchtlicher Mengen grauvioletter nichtflüchtiger Substanz, in welche man bei genügender Concentration der Säure schliesslich das ganze Chinon umwandeln kann.

Diese Erfahrungen machten mir ein weiteres Studium der Reaction erwünscht, da sie mir in naher Beziehung zu derjenigen zu stehen schien, durch welche Stenhouse & Groves²⁾ vom β -Naphtochinon zum Dinaphtyldichinhydrin gelangten.

¹⁾ Grössere Mengen α -Naphtochinons reinigt man, indem man die Lösung desselben in möglichst wenig Eisessig unter Abkühlung mit einem Ueberschuss an Chromsäure versetzt, und nach einigem Stehen das Chinon mit Wasser ausfällt.

²⁾ Annalen d. Chemie, Bd. 194, 205.