

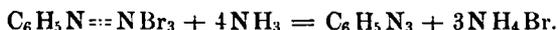
70. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[XII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

I. Ueber einige Umsetzungen des Diazobenzolimid und ähnlicher Verbindungen mit Mineralsäuren.

Das Diazobenzolimid, dessen Constitution nach dem Vorschlage Kekulé's nunmehr durch die Formel $C_6H_5N \begin{matrix} \nearrow N \\ \vdots \\ \searrow N \end{matrix}$ ausgedrückt wird, habe ich schon vor mehr als 20 Jahren durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Perbromid des Diazobenzols erhalten nach folgender Gleichung:

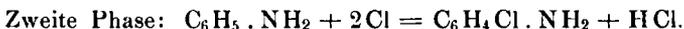


Leider habe ich mich damals mit einer nur sehr flüchtigen Untersuchung desselben begnügen müssen, und namentlich, was seine Umsetzungen anbelangt, so war es nur sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, durch welchen es in Anilin und Ammoniak verwandelt wird, welches ich zur angegebenen Zeit genauer studiren konnte. Neuerdings habe ich jedoch Gelegenheit gehabt, das Studium der Zersetzungserscheinungen dieser Verbindung wieder aufnehmen zu können, und ich möchte mir erlauben, die dabei bis jetzt erhaltenen Resultate hier kurz mitzuthellen.

a) Zersetzung des Diazobenzolimid mit Salzsäure.

In der Kälte wird das Diazobenzolimid selbst von sehr starker Salzsäure durchaus nicht angegriffen. Erhitzt man dasselbe aber mit gewöhnlicher, starker Salzsäure am Rückflusskühler, so wird es nach und nach unter Stickgasentwicklung vollständig gelöst und dabei vollständig in eine Mischung von Ortho- und Parachloranilin übergeführt. Verdampft man nach beendigter Reaction die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade, so hinterbleiben diese Basen, in Form ihrer salzsauren Salze, im Rückstande, aus welchem sie nach bekannten Methoden im freien Zustande erhalten werden können. Ich bemerke übrigens, dass ich mich vorläufig damit begnügt habe, aus dieser Mischung nur das Parachloranilin, welches ich in den bekannten scharf ausgebildeten, rhombischen Prismen erhielt, vollständig rein abzuscheiden, wogegen ich die Gegenwart des Orthochloranilins nur durch qualitative Reactionen nachgewiesen habe.

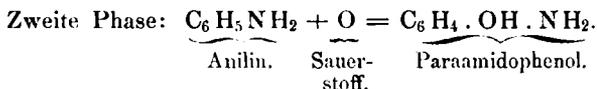
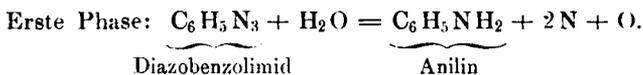
Was den näheren Verlauf der soeben beschriebenen Reaction anbelangt, so ist bei Berücksichtigung der Constitution des Diazobenzolimid und derjenigen des Chloranilins von selbst verständlich, dass diese nicht in einer einfachen Vertretung von 2 Atomen Stickstoff des Diazobenzolimid durch 1 Atom Salzsäure bestehen kann, sondern es scheint mir vielmehr sicher zu sein, dass sich dieselbe in zwei auf einander folgenden Phasen vollzieht, wie durch folgende Gleichungen versinnlicht wird.



b) Zersetzung des Diazobenzolimid mit Schwefelsäure.

Diazobenzolimid und gewöhnliche, starke Schwefelsäure wirken schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander ein. weshalb man, zur Erzielung einer ruhigen Umsetzung, genöthigt ist. eine mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure in Anwendung zu bringen. Wird das Diazobenzolimid mit etwa 5 Theilen einer so verdünnten Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so wird es nach und nach unter Stickgasentwicklung vollständig in Paraamidophenol. $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{NH}_2 & (4) \end{matrix}$ übergeführt, welches in Lösung geht und daraus, nach genügender Concentration, durch Zusatz von Ammoniak in Freiheit gesetzt werden kann. Nach vollständiger Reinigung wurde dasselbe mit dem aus Paranitrophenol erhaltenen Paraamidophenol direct verglichen, wobei sich beide Verbindungen als identisch erwiesen.

Auch diese Umsetzung kann in ähnlicher Weise wie die zuvor beschriebene, als in zwei auf einander folgenden Phasen sich vollziehend, gedacht werden, nämlich:



Ich habe es mir angelegen sein lassen, auch noch einige andere dem Diazobenzolimid ähnlich constituirte Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Säuren zu prüfen und dabei den obigen ganz entsprechende Resultate erhalten, möchte mich jedoch hier darauf beschränken, nur noch eine einzige der untersuchten Umsetzungen genauer zu erwähnen.

c) Zersetzung des Metadiazobenzoësäureimids
mit Salzsäure.

Mit dem Namen Metadiazobenzoësäureimid¹⁾ habe ich die Säure bezeichnet, welche ich zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf das Perbromid der Diazobenzoësäure dargestellt habe, und welche auch, wie ich mich später überzeigte, beim Zusammenbringen von Metahydrazinbenzoësäure mit salpetriger Säure entsteht. Ihre Constitution entspricht der Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ N_3 \end{array} \right.$. Wird dieselbe in der oben angegebenen Weise mit Salzsäure zum Kochen erhitzt, so verwandelt sie sich unter Stickgasentwicklung in zwei isomere Chloramidobenzoësäuren. Da diese letzteren ein ganz verschiedenes Verhalten gegen Essigsäure und auch eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser zeigen, so können sie leicht von einander getrennt werden. Man verdampft zu diesem Zwecke die überschüssige Salzsäure nahezu vollständig auf dem Wasserbade, löst darauf das hinterbleibende Gemisch der salzsauren Salze beider Amidosäuren in Wasser auf, wobei ein braunes, amorphes Nebenproduct ungelöst bleibt, filtrirt und neutralisirt mit Ammoniak. Vermischt man nun das Filtrat mit Essigsäure, so wird die vorhandene schwer lösliche Chloramidobenzoësäure sofort so gut wie vollständig ausgefällt, wogegen die leicht lösliche in der Mutterlauge verbleibt, aus welcher sie nach genügender Concentration durch Zusatz von verdünnter Salzsäure abgeschieden werden kann. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist genügend, um beide vollständig rein zu erhalten.

In kaltem Wasser schwerlösliche Chloramidobenzoësäure.

Sie krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die selbst von kochendem Wasser nur schwer aufgenommen werden, wogegen sie in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 212°. In höherer Temperatur ist sie ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar. Ihr Geschmack ist säuerlich bitter. Sie ist jedenfalls identisch mit der von Hübner und Biedermann²⁾ aus Parachlor-*m*-Nitrobenzoësäure erhaltenen Chloramidobenzoësäure und

hiernach der Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \quad (1) \\ NH_2 \quad (3) \\ Cl \quad (4) \end{array} \right.$ gemäss constituirt.

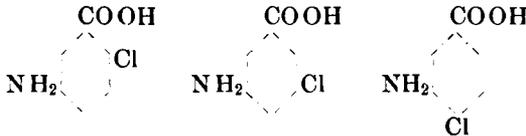
¹⁾ Vielleicht wäre es zweckmässiger, für diese Verbindung den Namen Triazobenzoësäure zu gebrauchen und in Uebereinstimmung hiermit das Diazobenzolimid als Triazobenzol zu bezeichnen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 257.

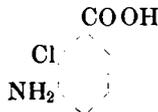
In kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Chloramidobenzoësäure.

Aus heissem Wasser, in welchem sie noch viel leichter löslich ist als in kaltem, schießt dieselbe in krystallwasserfreien 4—6seitigen weissen Täfelchen, oder auch in kleinen Prismen an, deren Schmelzpunkt bei 185° liegend gefunden wurde. Gegen Alkohol und Aether verhält sie sich wie die zuvor beschriebene Säure. Sie hat viel stärker ausgeprägte saure Eigenschaften als die letztere, was sich daraus ergibt, dass sie nicht wie diese aus ihren Verbindungen mit Basen durch Essigsäure in Freiheit gesetzt werden kann. Ihr Geschmack ist sauer. Besonders charakteristisch für diese Amidosäure ist die Eigenschaft derselben, sich beim längeren Erhitzen auf wenige Grade über ihren Schmelzpunkt in eine indigoblaue, bis jetzt nicht näher von mir untersuchte Substanz zu verwandeln.

Bezüglich der Constitution dieser bisher noch nicht beobachteten Chloramidobenzoësäure besteht zunächst wohl kein Zweifel, dass auch in ihr die Amidogruppe der Carboxylgruppe gegenüber sich in der Meta-Stellung befinden muss. Bedenkt man aber, dass nach der Kekulé'schen Theorie nur 4 solcher Chlor-*m*-amidobenzoësäuren existiren können, und dass davon 3 schon seit längerer Zeit bekannt sind, nämlich die den Figuren



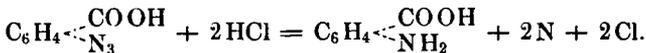
entsprechenden, so ist ohne Weiteres klar, dass diese neue Chloramidobenzoësäure nur nach dem noch nicht beanspruchten Bilde



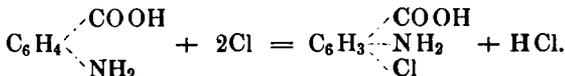
constituirt sein kann.

Die Bildung der beiden beschriebenen Chloramidobenzoësäuren erfolgt, in Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, wahrscheinlich noch folgenden Gleichungen:

Erste Phase:



Zweite Phase:



Metaamidobenzoësäure

Isomere Chloramidobenzoësäuren.

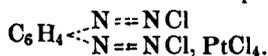
II. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf aromatische Diamidverbindungen.

Gelegentlich einiger Bemerkungen über das verschiedene Verhalten der aromatischen Diamidverbindungen gegen salpetrige Säure ¹⁾ habe ich auch angegeben, dass solche Diamidoderivate, in welchen sich die beiden Amidogruppen gegenseitig in der Metastellung befinden, nicht in Diazverbindungen überführbar seien, sondern dass sie durch die salpetrige Säure sofort in Körper vom Typus des Triamidoazobenzols verwandelt würden. Diese Angabe bedarf, worauf mich auch schon vergangenen Sommer Hr. Caro aufmerksam gemacht hat, einer Berichtigung. Sieht man nämlich darauf, dass die salpetrige Säure stets nur in einem sehr grossen Ueberschusse und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen der Metadimidverbindungen zusammentrifft, so lassen sich, wie in dem Nachfolgenden gezeigt werden soll, auch die letzteren, ganz ebenso wie die entsprechenden Paraderivate, ohne Schwierigkeit in diazotirte Körper verwandeln.

Meta-Bidiazobenzolverbindungen (Tetrazobenzolverbindungen).

Zur Darstellung dieser Verbindungen bereitet man sich zunächst eine etwa zweiprocentige Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin, und dann eine andere von reinem salpetrigsaurem Natron, von beiläufig 1.1 spec. Gew. Man fügt nun zu der letzteren ein gleiches Volumen verdünnte Salzsäure von 1.15 spec. Gew. und lässt dann in die Mischung, unter starkem Umrühren, so lange von der Phenylen-diaminlösung in einem dünnen Strahle einfliessen, bis das Gemisch eine dunkelgelbe Farbe anzunehmen beginnt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so ist die Reaction als beendet zu betrachten. Leider ist es mir, in Folge seiner leichten Zersetzbarkeit, noch nicht gelungen, das sich nun in der Lösung befindende salzsaure Metatetrazobenzol im festen Zustande zu erhalten, und ich habe mich deshalb vorläufig mit der Untersuchung seiner Platin- und Golddoppelverbindung begnügen müssen.

Salzsaures Metatetrazobenzolplatinchlorid,

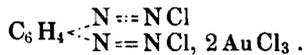


Versetzt man die wie oben bereitete Lösung von salzsaurem Tetrazobenzol mit Platinchlorid, so scheidet sich dieses Doppelsalz in gelben, rundlichen, sehr kleinen Blättchen ab, die in kaltem Wasser

¹⁾ Diese Berichte XVII, 607.

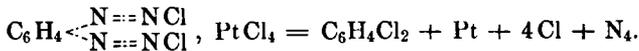
und Alkohol nahezu ganz unlöslich sind und sich beim Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten unter Stickgasentwicklung zersetzen. Im trockenen Zustande für sich erhitzt, verläuft es mit grosser Heftigkeit.

Salzsaures Metatetrazobenzolgoldchlorid.



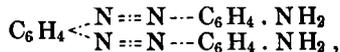
Es wird in derselben Weise wie das vorige Salz dargestellt und bildet einen explosiven, aus mikroskopisch kleinen, gelben Nadelchen bestehenden Niederschlag.

Was die Umsetzungserscheinungen der Metatetrazobenzolverbindungen anbelangt, so gleichen sie darin sehr den einfachen Diazoverbindungen. Erhitzt man beispielsweise das vorhin beschriebene Platindoppelsalz mit trockener Soda, so zersetzt es sich in ähnlicher Weise wie das Platinsalz des Diazobenzols nach der Gleichung:

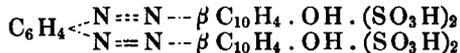


Metadichlorbenzol.

Auch in ihrer Fähigkeit, sich mit gewissen Aminen und Phenolen zu Azoverbindungen zu vereinigen, stimmen sie mit den gewöhnlichen Diazoverbindungen vollkommen überein. So entsteht zum Beispiel, wenn man das erwähnte Platindoppelsalz mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin zusammenbringt, eine schwarzbraune, neutrale, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, kaum krystallinische Substanz von der höchst wahrscheinlichen Formel

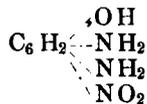


wogegen dasselbe bei seiner Einwirkung auf β -Naphtholdisulfosäure einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen Farbstoff liefert, der wohl ohne Zweifel nach der Formel



zusammengesetzt ist.

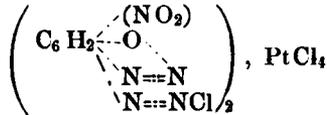
Nach der angegebenen Methode ist es mir leicht gelungen, auch noch einige andere Metadiamidverbindungen, wie das Metadiamidotoluol (Schmelzpunkt 99°) und das Metadiamidonitrophenol¹⁾,



in entsprechende Tetrazoverbindungen überzuführen, jedoch liegt es

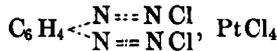
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 202.

nicht in meiner Absicht, hier näher auf dieselben einzugehen. Bemerkten möchte ich nur noch, dass dem Platindoppelsalz des Metatetrazonitrophenols, das in sehr gut ausgebildeten, gelben, sechsseitigen Täfelchen oder Prismen krystallisirt, die Formel



zukommt.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über die Diazotirung des Paraphenyldiamins. Führt man diese nach der gewöhnlichen Methode aus, so entsteht, wie ich bereits früher gezeigt habe¹⁾, vorzugsweise Paraamidodiazobenzol, welchem jedoch, den Untersuchungen²⁾ von Nietzki gemäss, mehr oder minder grosse Mengen von Paratetrazobenzol beigemischt sein können³⁾. Ganz anders verhält es sich, wenn man die Diazotirung des Paraphenyldiamins der oben gegebenen Vorschrift gemäss bewirkt, indem es dann vollständig in Paratetrazobenzol verwandelt wird. Ich habe das letztere in seine Platindoppelverbindung übergeführt, welche einen explosiven, gelben, krystallinischen Niederschlag bildet, und dieselbe genau nach der Formel



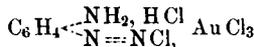
zusammengesetzt gefunden. Mit Soda erhitzt, liefert es vollkommen reines Paradichlorbenzol, dessen Schmelzpunkt bei 54° liegend sich ergab.

Wie das Diazobenzol, so liefert auch das Paratetrazobenzol ein Perbromid, welches in rothgelben, krystallinischen Körnern erhalten

¹⁾ Diese Berichte XVII, 607.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1350.

³⁾ Handelt es sich darum, aus einem Gemisch von Paraamidodiazobenzol und Paratetrazobenzol das erstere im reinen Zustande abzuscheiden, so führt man beide in ihre Golddoppelsalze über und zersetzt diese dann, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff, durch welche Behandlung die letztgenannte Verbindung sich fast vollständig in flüchtige Producte verwandelt, während das Paraamidodiazobenzol in ein salzsaures Salz übergeführt wird, das beim vorsichtigen Eindampfen seiner Lösung in weissen Nadeln krystallisirt erhalten wird. — Ich möchte diese Gelegenheit auch noch benutzen, darauf aufmerksam zu machen, dass in meiner zuvor citirten Abhandlung eine unrichtige Formel für das Golddoppelsalz des Paraamidodiazobenzols gegeben ist. Dieselbe sollte nämlich



sein, und nicht



wird, und welches beim Eintragen in wässriges Ammoniak in eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, sehr explosive, narkotisch riechende, neutrale Substanz verwandelt wird, die unlöslich ist in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, aus welchem sie in schwach gelblich gefärbten, 4—6seitigen Tafeln oder Prismen krystallisirt, und die ohne Zweifel das dem Diazobenzolimid entsprechende Parabidiazobenzolimid (Hexazobenzol) von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N_3 \\ \diagdown \\ N_3 \end{matrix}$ darstellt. Näheres über diese interessante Substanz werde ich später mittheilen.

71. S. Eliasberg: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der Maassanalyse.

[Aus dem unorganischen Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 12. Februar.)

Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie haben seiner Zeit A. Classen und O. Bauer in diesen Berichten¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht. Dieselben beobachteten die Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefelsäure in alkalischem Wasserstoffsperoxyd und gründeten unter Anderem hierauf eine Methode zur Bestimmung des Schwefels in allen denjenigen Schwefelmetallen, welche durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas sich auflösen. Diese Methode, welche in letzter Linie auf eine gewichtsanalytische Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure hinausläuft, verlangt infolge dessen ein schwefelsäurefreies Wasserstoffsperoxyd, welches heute noch einen relativ hohen Handelspreis hat. Erwägt man, dass bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffes mit Natriumhydroxyd enthaltendem Wasserstoffsperoxyd schwefelsaures Natrium entsteht, und dass zur Bildung des letzteren eine bestimmte Menge von Natriumhydroxyd erfordert wird, so kommt man leicht zu dem Schlusse, dass die gewichtsanalytische Methode sich in eine maassanalytische umgestalten lässt. Hierzu braucht man nur das genau neutralisirte Wasserstoffsperoxyd mit einer gemessenen Menge von Alkali zu versetzen und nach erfolgter Oxydation des Schwefelwasserstoffes den Rest des nicht

¹⁾ Diese Berichte VI, 1061.