

176. Peter Griess: Neue Untersuchungen über
Diazverbindungen.

(XIII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. März.)

Ueber das Verhalten der drei isomeren Diazobenzoë-
säuren gegen Alkohole.

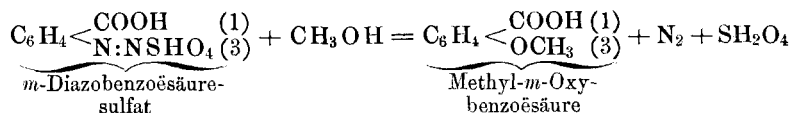
Die im Nachstehenden angeführten Beobachtungen sind einer grösseren, schon vor sehr langer Zeit begonnenen, aber immer noch nicht vollendeten Abhandlung über die Diazverbindungen der aromatischen Amidosäuren entnommen. Wenn ich dieselben hier auszugsweise vorläufig mittheile, so geschieht dieses deshalb, weil ich ersehen habe, dass neuerdings in ähnlicher Richtung auch wieder von anderer Seite gearbeitet wird ¹⁾ und ich gerne meinen betreffenden Fachgenossen eine etwaige unnöthige Wiederholung meiner Versuche ersparen möchte.

Ich habe bis jetzt nur das Verhalten der drei isomeren Diazobenzoësäuren gegen Methylalkohol, Aethylalkohol und Phenol einer genaueren Prüfung unterworfen. Bei Anwendung der beiden erst-erwähnten Alkohole geschah die Einwirkung einfach der Art, dass ein Theil der Diazobenzoësäure, in Form ihres schwefelsauren Salzes, mit etwa 10 Theilen sehr starkem Methyl- oder Aethylalkohol gemischt und die Mischung dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Darauf wurde der überschüssige Alkohol vollends abdestillirt und die im Rückstande verbleibenden Producte dann in zweckentsprechender Weise gereinigt. Etwas abweichend verfuhr man bei der Anwendung von Phenol. Von diesem wurden 2—3 Theile zum Schmelzen erhitzt, mit ihm dann ein Theil der betreffenden schwefelsauren Diazobenzoësäure zu einem Brei verrieben und das Ganze nun in einem geräumigen Kolben, unter Umschütteln, bis zum Eintreten der stets sehr stürmisch verlaufenden Reaction gelinde erwärmt. Nach Beendigung der letzteren wurde die syrupartige, stark röthlich gefärbte Masse zur Entfernung des überschüssigen Phenols längere Zeit mit Wasser zum Kochen erhitzt und die hinterbleibenden Producte dann, wie weiter unten angegeben, vollkommen rein gewonnen.

¹⁾ Vergl. Remsen und Orndorff, Amer. Chem. Journ. 9, 387.

I. Zersetzung der 3 isomeren schwefelsauren Diazobenzoösäuren mit Methylalkohol.

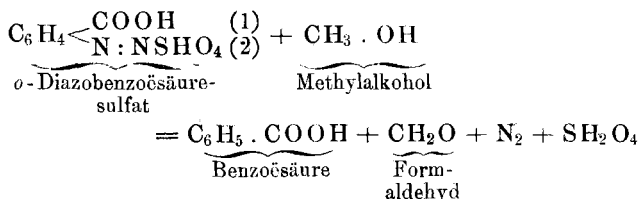
a) Meta-Diazobenzoösäuresulfat. Es wurde beim Kochen mit Methylalkohol vollständig in Methyl-*m*-Oxybenzoösäure übergeführt, nach folgender Gleichung:



Die entstandene Methyl-*m*-Oxybenzoösäure krystallisirte in weissen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, bei 107° schmelzenden Nadeln.

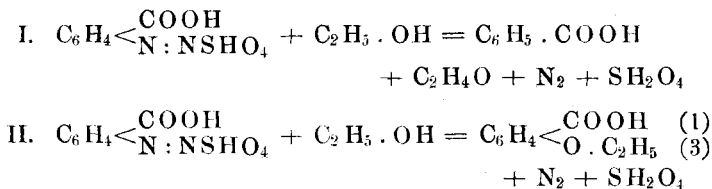
b) Para-Diazobenzoösäuresulfat. Dasselbe lieferte nur Methyl-*p*-Oxybenzoösäure (Anissäure), deren Schmelzpunkt bei 183 bis 184° gefunden wurde.

c) Ortho-Diazobenzoösäuresulfat. Bei seiner Zersetzung entstand keine Spur Methyl-*o*-Oxybenzoösäure sondern nur Benzoösäure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



II. Zersetzung der 3 isomeren schwefelsauren Diazobenzoösäuren mit Aethylalkohol.

a) Meta-Diazobenzoösäuresulfat. Bei seiner Umsetzung mit Aethylalkohol finden gleichzeitig zwei verschiedene Prozesse statt, als deren Resultat eine Mischung von Benzoösäure und Aethyl-*m*-Oxybenzoösäure erhalten wird, nämlich:



Die Trennung dieser beiden Säuren kann leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser bewerkstelligt werden, indem darin, in der Kälte, {die Benzoösäure ziemlich leicht, die Aethyl-*m*-oxybenzoösäure aber fast ganz unlöslich ist. Nach vollständiger Reinigung bildete die

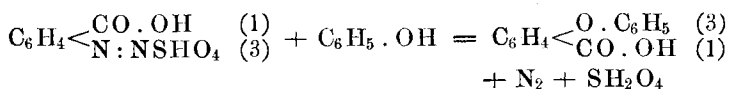
letztere weisse, gekrümmte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137° lag. Zu bemerken wäre noch, dass ihre hier beschriebene Bildungsweise früher auch schon von Fittica ¹⁾ beobachtet worden ist.

b) Para-Diazobenzoësäuresulfat. Auch bei ihm verläuft die Umsetzung gleichzeitig nach zwei verschiedenen Gleichungen, unter Bildung eines Gemisches von Benzoësäure und Aethyl-*p*-oxybenzoësäure, welche beiden Säuren, wie zuvor beschrieben, vermittelst Wasser ohne Schwierigkeit von einander getrennt werden können. Nach genügender Reinigung zeigten sie alle die ihnen zugehörigen Eigenschaften, so namentlich auch die richtigen Schmelzpunkte nämlich 121° und 107° beziehungsweise.

c) Ortho-Diazobenzoësäuresulfat. Es wird bei der in Rede stehenden Reaction genau so wie bei Anwendung von Methylalkohol vollständig in Benzoësäure übergeführt.

Zersetzung der drei isomeren schwefelsauren Diazobenzoësäuren mit Phenol.

a) Meta-Diazobenzoësäuresulfat. Es entsteht bei seiner Umsetzung mit Phenol die bis jetzt noch nicht bekannt gewordene Phenyl-*m*-oxybenzoësäure, die aber stets mit einer geringen Menge einer harzigen Substanz verunreinigt ist, welche letztere sich jedoch leicht durch Behandlung der rohen Säure mit etwas verdünntem Alkohol entfernen lässt. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:



Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, mit Anwendung von Thierkohle, vollständig gereinigte Phenyl-*m*-oxybenzoësäure bildet lange, weisse Nadeln, die auch in kochendem Wasser fast ganz unlöslich sind, von Alkohol und Aether aber schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden. Sie schmilzt bei 145° und ist, wenigstens in kleinen Quantitäten, ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar. Ihr Baryumsalz krystallisirt in kleinen, weissen undeutlichen Blättchen, deren Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande der Formel $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array})_2 \text{Ba} + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

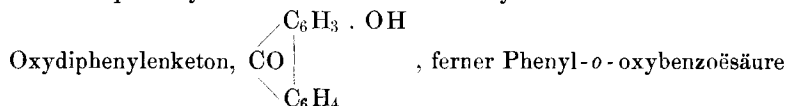
b) Para-Diazobenzoësäuresulfat. Es bildet sich daraus die Phenyl-*p*-oxybenzoësäure, welche bereits von Klepl²⁾ beschrieben und von ihm bei der Destillation des »Paraoxybenzids«, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$, erhalten

¹⁾ Diese Berichte XI, 1209.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 200.

wurde. Die nach meiner Methode dargestellte Säure stimmte mit der Klepl'schen in allen ihren Eigenschaften, einschliesslich ihres Schmelzpunktes, der bei 160° liegend gefunden wurde, auf's Genaueste überein.

c) Ortho-Diazobenzoësäuresulfat. Seine Umsetzung mit Phenol ist viel verwickelter als diejenige der beiden ihm isomeren Sulfate, denn es werden dabei nicht weniger als 3 verschiedene Verbindungen gebildet, nämlich das von Richter ¹⁾ durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron erhaltene



und eine neue, wie es scheint, mit der letzteren isomere Säure, die ich jedoch noch nicht hinreichend genau untersucht habe. Die Trennung dieser Körper geschieht, indem man das von Phenol möglichst befreite, rohe Product der Reaction mit verdünnter Sodalösung digerirt, nach dem Erkalten von dem unlöslich bleibenden, anfangs öligen, allmählich aber krystallinisch erstarrenden Oxydiphenylenketon abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, durch welche die darin gelösten Säuren wieder ausgefällt werden. Um diese von einander zu scheiden, löst man sie in viel kochendem Wasser auf, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt, worauf sich beim nachherigen Erkalten des Filtrats die Phenyl-*o*-oxybenzoësäure nahezu vollständig abscheidet, wogegen die andere Säure in Lösung verbleibt und nach deren Eindampfen ebenfalls in Krystallen erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung müssen beide Säuren noch mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

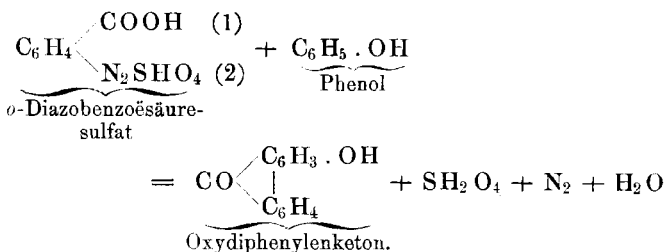
Folgendes sind die Eigenschaften der bei der in Rede stehenden Reaction gebildeten Verbindungen:



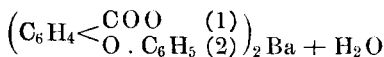
Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heissem Alkohol, und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren daraus leicht rein erhalten werden, in welchem Zustande es dann vollkommen weisse Nadeln bildet, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt und die ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar sind. Obgleich diese Schmelztemperatur um 5° höher ist als diejenige, welche Richter für das von ihm dargestellte Oxydiphenylenketon gefunden hat, so nehme ich doch keinen Anstand, es mit dem meinigen für identisch zu erklären.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 294.

Die Bildung des letzteren kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:



Phenyl-*o*-Oxybenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COOH (1)} \\ | \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (2)} \end{array}$. Dieselbe ist selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten nach vorhergegangener Trübung in glänzend weissen, rhombischen Blättchen so gut wie vollständig wieder aus. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Sie hat einen schwach süssen und zugleich etwas kratzenden Geschmack und schmilzt bei 113°. Es ergibt sich aus diesen Angaben, dass diese Säure, welche ich, beiläufig gesagt, schon seit mehreren Jahren in meinem Besitze habe, identisch ist mit der Phenylsalicylsäure, die Graebe auf andere Weise erhalten und in dem mir zuletzt zugekommenen Hefte dieser Berichte beschrieben hat. Ihr Baryumsalz krystallisirt in weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Warzen, die nach der Formel



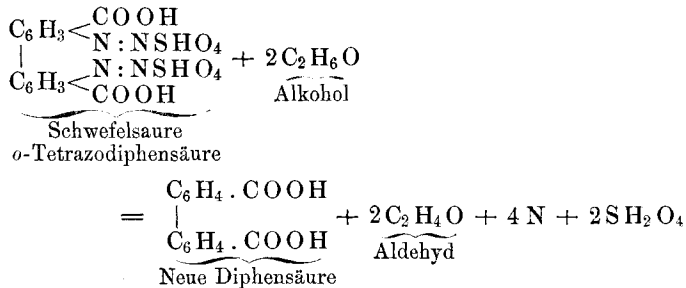
zusammengesetzt sind.

Neue Säure. Dieselbe bildet weisse glänzende Nadeln, oder auch kleine sechseitige Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 205° schmelzen. Wie bereits erwähnt, scheint diese Säure isomer zu sein mit der zuvor beschriebenen, welche Vermuthung jedoch noch sehr der Begründung bedarf.

Anhangsweise sei hier noch eines Versuchs über die Einwirkung von Aethylalkohol auf schwefelsaure *o*-Tetrazodiphensäure erwähnt. Letztere Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man einen dicken, wässrigen Brei des schwefelsauren Salzes der früher von mir kurz beschriebenen¹⁾ *o*-Diamidodiphensäure unter guter Abkühlung so lange mit einem Strom salpetriger Säure behandelt, bis er vollständig gelöst ist, und die Lösung dann mit starkem Alkohol versetzt, durch welchen sie in kleinen, röthlichweissen, zu Sternchen vereinigten Blättchen ausgefällt wird. Erwärmt man dieselbe einige Zeit mit etwa der

¹⁾ Diese Berichte VII, 1612.

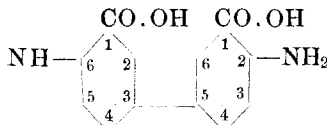
20fachen Menge Aethylalkohol auf dem Wasserbade, so wird sie allmählich vollständig nach folgender Gleichung zersetzt:



Der grösste Theil der gebildeten neuen Diphensäure scheidet sich, beim nachherigen Erkalten der Lösung, sofort krystallinisch ab. Man gewinnt sie vollständig rein, indem man sie in ihr Baryumsalz überführt, dieses aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und sie aus seiner heissen verdünnten wässrigen Lösung wieder ausfällt. In kaltem Wasser ist sie nahezu ganz unlöslich und auch nur sehr wenig in kochendem, wogegen sie von heissem Alkohol, Aether und Chloroform viel leichter aufgenommen wird. Beim Ausfällen aus ihrer verdünnten ammoniakalischen Auflösung erhält man sie in weissen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, aus kochendem Alkohol aber schießt sie in kleinen Blättchen an. Sie schmilzt erst über 340° zu einem fast farblosen Oel, das ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar ist. Ihr Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, krystallisirt daraus aber nur sehr allmählich und unvollständig wieder aus und zwar in Warzen

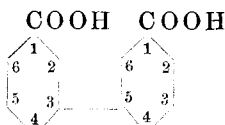
von der Zusammensetzung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \end{array} \right\} \text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Wird seine

wässrige Lösung kochend eingedampft, so scheidet es sich in Nadelchen ab, die nur 1½ Moleküle Krystallwasser enthalten. Der trocknen Destillation unterworfen liefert es bei 70° schmelzendes Diphenyl und kohlen-saures Baryum. Da die o-Diamidodiphensäure aus Orthonitrobenzoësäure entsteht und sich bei der Destillation ihres Baryumsalzes glatt in Kohlensäure und Benzidin zerlegt¹⁾, so ergibt sich daraus, dass ihre Constitution dem Bilde



¹⁾ Vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, I. Aufl., S. 775.

entsprechen muss, während diejenige der aus ihr, vermittelt ihrer Tetrazoverbindung, entstehenden neuen Diphensäure durch



auszudrücken ist.

177. Emil Fischer: Ueber die Hydrazone.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März.)

Die Verbindungen der Hydrazine mit den Aldehyden und Ketonen sind in neuerer Zeit so häufig Gegenstand des Versuchs und der Discussion gewesen, dass es zweckmässig scheint, dafür einen besonderen Klassennamen einzuführen. Die Nomenclatur der Hydrazine habe ich so viel mir möglich derjenigen der Amine nachgebildet.

So wurden die Verbindungen des Phenylhydrazins mit dem Aethyl- und Benzaldehyd als

Aethylidenphenylhydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und
Benzylidenphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

bezeichnet.

Für die entsprechenden Derivate der Ketone war diese Nomenclatur nicht anzuwenden; deshalb wurde hier einfach der Name des Ketons mit dem der Base verbunden, z. B.

Acetonphenylhydrazin, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{ und} \end{array}$

Phenylhydrazinbrenztraubensäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}_2\text{C} > \text{C} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$

Der einzelne Körper lässt sich so leicht bezeichnen; für die ganze Klasse blieb aber nur das schwerfällige Wort Hydrazinverbindung.

Offenbar aus Gründen der Bequemlichkeit haben deshalb verschiedene Fachgenossen diese Verbindungen Hydrazide genannt. Das Wort passt aber hier nicht.

Hydrazid entspricht dem Amid. Phenylhydrazid ist also die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2$. Acetylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, ist das Phenylhydrazid der Essigsäure, während die Phenylhydrazidoessigsäure als Analogon der Amidoessigsäure die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ hat.