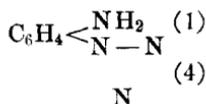


279. Peter Griess; Neue Untersuchungen über  
Diazverbindungen.

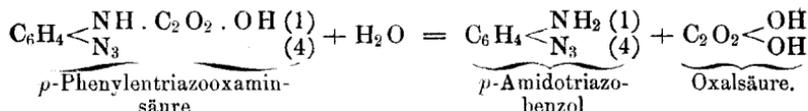
[XV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Mai.)

1. *p*-Amidotriazobenzol (*p*-Amidobenzolimid),



Diese Verbindung habe ich genau ebenso erhalten wie das früher von mir kurz beschriebene<sup>1)</sup>, mit ihm isomere *m*-Amidotriazobenzol. Ich habe nämlich *p*-Phenylenamidooxaminsäure<sup>2)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{<NH}_2 \text{ (1)} \\ \text{<NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \text{ (4)}$ , in ihre Diazverbindung übergeführt, diese in das Perbromid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{<N:NBr}_3 \text{ (1)} \\ \text{<NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \text{ (4)}$  verwandelt, letzteres mit Ammoniak zer setzt und die so entstehende, in Wasser schwer lösliche und daraus in kleinen weissen Wäzchen krystallisirende *p*-Phenylentriazooxamin säure dann mit Kalilauge gekocht, wobei sie, nach folgender Gleichung, in das gesuchte *p*-Amidotriazobenzol umgebildet wurde.



Wie bei dem *m*-Amidotriazobenzol ist es auch hier nöthig, die letztere Umsetzung in einer mit einem Kühlapparate verbundenen Retorte vorzunehmen und das sich zunächst ölig ausscheidende *p*-Amidotriazobenzol mit Anwendung eines Dampfstromes abzu destilliren, wobei es schon im Kühlrohre zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nachdem man es zwischen Fliesspapier gepresst hat, ist es ohne weiteres für fast alle Zwecke als genügend rein zu betrachten. Präparate, welche zur Analyse dienen sollen, müssen je doch vorher noch einmal aus möglichst wenig Aether umkrystallisirt werden.

Das *p*-Amidotriazobenzol bildet längliche, vierseitige, weisse, sich aber am Licht leicht etwas röthlich färbende Blättchen, die sowohl in Alkohol als auch in Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind, von Wasser aber, auch bei Siedhitze, nur sehr wenig aufgenommen werden. Es schmilzt im Haarröhrchen bei 65°, beim stärkeren Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 963.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2409.

hitzen im trockenen Zustande verpufft es. Auch schon durch längeres Kochen mit Wasser wird es allmählich vollständig zersetzt. Es hat einen aromatisch süßen Geschmack. Den Mineralsäuren gegenüber spielt es die Rolle einer einsäurigen Base.

Salzsaures *p*-Amidotriazobenzol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH_2 (1) \\ N_3 (4) \end{matrix} \right\rangle, HCl$ .

Es ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und wird daraus durch Zusatz von Salzsäure in weissen oder in der Regel etwas röthlich gefärbten Nadeln oder Blättchen abgeschieden. Beim öfteren Eindampfen seiner wässrigen Lösung verwandelt es sich in eine braune amorphe Substanz.

Platindoppelsalz,  $(C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH_2 (1) \\ N_3 (4) \end{matrix} \right\rangle, HCl)_2, PtCl_4$ .

Dasselbe krystallisirt in hellgelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

## 2. *p*-Diazotriazobenzol.

Wie fast alle aromatischen Amidverbindungen kann auch das zuvor beschriebene *p*-Amidotriazobenzol durch Behandlung seiner Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren leicht diazotirt werden, jedoch habe ich von dem so entstehenden Diazotriazobenzol bis jetzt nur dessen Platindoppelsalz und sein Perbromid im festen Zustande dargestellt.

Platindoppelsalz,  $(C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N_2Cl \\ N_3 \end{matrix} \right\rangle)_2, PtCl_4$ .

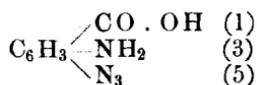
Versetzt man die mit salpetriger Säure behandelte Lösung des *p*-Amidotriazobenzols in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so scheidet sich dieses Doppelsalz, je nachdem die Lösung verdünnt oder concentrirt ist, entweder in dunkelgelben, langen, schmalen Blättchen, oder in heller gefärbten Nadeln ab, die im trockenen Zustande, in höherer Temperatur, lebhaft explodiren.

*p*-Diazotriazobenzolperbromid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N_2, Br_3 \\ N_3 \end{matrix} \right\rangle$

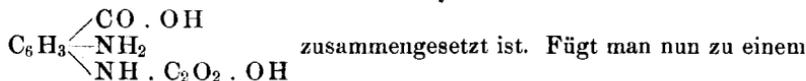
Auf Zusatz einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure zu einer wässrigen Lösung von bromwasserstoffsauerm *p*-Diazotriazobenzol fällt dasselbe anfänglich als schweres Oel nieder, das sich jedoch nach und nach zu rothgelben spiessigen Krystallen umwandelt. — Mit Phenolen und aromatischen Amidverbindungen verbindet sich das *p*-Diazotriazobenzol zu Farbstoffen, welche sich von den ihnen entsprechenden Azokörpern, die vermittelt des *m*-Diazotriazobenzols erhalten werden<sup>1)</sup>, namentlich dadurch auszeichnen, dass sie viel röthere Farbentöne liefern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 963.



4. *m*-Amidotriazobenzoësäure,

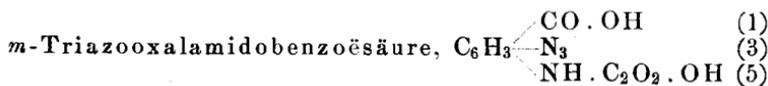
Auch die Darstellung dieser Verbindung beruht auf denselben Prinzipien wie diejenige des *p*- und *m*-Amidotriazobenzols, und zwar dient als Ausgangspunkt ihrer Bereitung die gewöhnliche 1, 3, 5-Diamidobenzoësäure. Diese wird zunächst durch längeres Kochen ihrer stark salzsauren Lösung, mit beiläufig der doppelten Menge Oxal-, säure, in Amidooxalamidobenzoësäure, übergeführt, die in weissen in Wasser fast unlöslichen Körnchen krystallisirt und nach der Formel



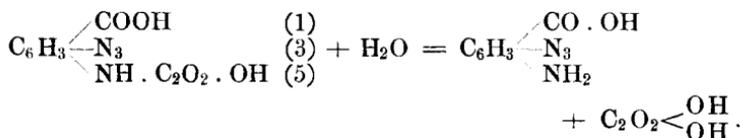
frisch bereiteten, viel überschüssige Salzsäure enthaltenden, wässrigen Brei dieser Säure eine genügende Menge salpetrigsaures Natron, so wird sie nach einiger Zeit unter Bildung ihrer Diazoverbindung gelöst,

deren Perbromid,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{N}_2\text{Br}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \end{cases}$ , auf Zusatz einer Mischung

von Brom und Bromwasserstoffsäure, als rothgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Letzterer wird in Ammoniak eingetragen, die Lösung concentrirt und dann durch Salzsäure die darin enthaltene



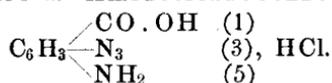
in Freiheit gesetzt. Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in gelblichweissen Wärcchen. Kocht man sie einige Zeit mit verdünnter Kalilauge, so liefert sie die gewünschte *m*-Amidotriazobenzoësäure nach folgender Gleichung:



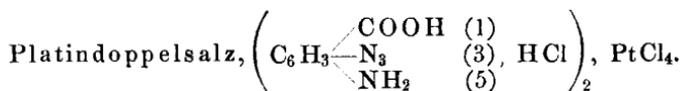
Man gewinnt die *m*-Amidotriazobenzoësäure im freien Zustande, wenn man deren alkalische Lösung stark concentrirt und dann mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, worauf sie nach einigem Stehen auskrystallisirt. Durch ferneres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie vollständig rein erhalten. Sie ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten daraus fast vollständig wieder aus, und zwar in weissen oder schwachröthlich gefärbten Nadeln. Von Alkohol und Aether wird sie schon

in der Kälte leicht aufgenommen. Sie schmeckt schwach säuerlich und zugleich etwas bitter und verpufft beim Erhitzen im trocknen Zustande. Sie ist fähig sowohl mit Mineralsäuren als auch mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden.

Salzsaure *m*-Amidotriazobenzoësäure,



Sie krystallisirt in kleinen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Nadelchen. Durch starke Salzsaure wird sie aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden.

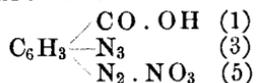


Es fällt in weissgelben Wärzchen aus, wenn die nicht zu verdünnte, wässrige Lösung des zuvor erwähnten Salzes mit Platinchlorid versetzt wird.

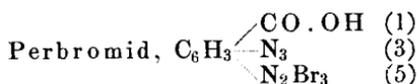
#### 5. *m*-Diazotriazobenzoësäure.

Im freien Zustande scheint diese Säure nicht zu existiren, doch habe ich mehrere salzartige Verbindungen derselben mit der grössten Leichtigkeit darstellen können.

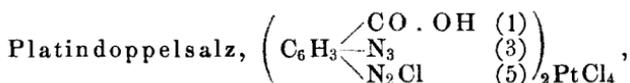
Salpetersaure *m*-Diazotriazobenzoësäure,



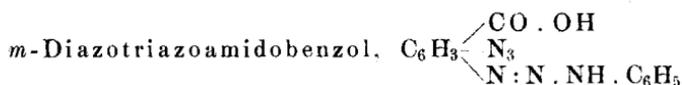
Sie scheidet sich in weissen, scharf ausgebildeten, schwerlöslichen Prismen aus, wenn eine kalte möglichst concentrirte Lösung von *m*-Amidotriazobenzoësäure mit salpetriger Säure behandelt wird. Durch kochendes Wasser wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt.



Auf Zusatz einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des vorigen Salzes wird es in gelben, schiffchenförmigen Krystallen erhalten.

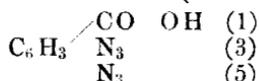


bildet in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe, krystallinische Körner.

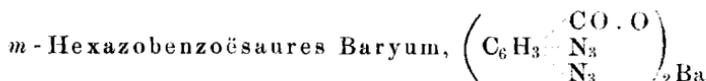


Dasselbe entsteht beim Vermischen einer wässrigen Lösung der salpetersauren *m*-Diazotriazobenzoësäure mit Anilin. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht in Aether, aus welchem es in intensiv gelben Wäzchen krystallisirt. Mit den Naphtylaminen und Phenolen verbindet sich die Diazotriazobenzoësäure, wie zu erwarten stand, zu Azofarbstoffen, die ich jedoch noch nicht genauer untersucht habe.

6. *m*-Ditriazobenzoësäure (Hexazobenzoësäure),



Diese Säure bildet sich aus dem oben erwähnten Perbromid der Diazotriazobenzoësäure durch Auflösen in wässrigem Ammoniak und wird durch Zusatz von Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung im freien Zustande erhalten. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Weingeist, mit Anwendung von Thierkohle. Sie krystallisirt in kleinen, weissen Nadelchen, die selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich sind, leicht aber in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether und einen kratzenden, bitteren Geschmack besitzen. Im Probirröhrchen erhitzt explodirt sie mit Feuererscheinung und Bildung eines schwarzen Rauchs, jedoch viel weniger heftig als das *p*-Hexazobenzol. Sie ist eine ziemlich starke Säure; ihre Salze sind sehr beständig und durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.



Auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer kochenden ammoniakalischen Lösung der Hexazobenzoësäure scheidet sich dieses Salz sofort in kleinen, weissen, in Wasser fast ganz unlöslichen Nadeln ab. Bei 100° getrocknet wurde seine Zusammensetzung obiger Formel entsprechend gefunden; nur an der Luft getrocknet enthält es noch Krystallwasser, dessen Menge ich jedoch noch nicht bestimmt habe.

7. Benzolazodiphenyldisulfosäure.



Ganz kürzlich hat Hr. M. Locher in diesen Berichten (XXI, S. 912) mitgetheilt, dass die Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2$  welche ich schon vor langer Zeit neben anderen Producten bei der Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol erhielt, bei der Re-

duction mit Zinn und Salzsäure in Anilin und Amidodiphenyl übergeführt werde, woraus er den Schluss zieht, dass derselben nicht die ihr von mir früher zugeschriebene Constitution:  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$  zukommen könne, sondern dass sie vielmehr als Benzolazodiphenyl:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 . \text{C}_6\text{H}_5$  zu betrachten sei. Vor etwa zwei Jahren habe ich selbst ebenfalls wiederum einige Versuche mit dieser Verbindung angestellt und dabei genau dieselben Beobachtungen wie Hr. Locher gemacht, weshalb ich auch mit seiner Ansicht bezüglich ihrer Constitution vollkommen übereinstimme. Auch das Verhalten dieser Verbindung gegen rauchende Schwefelsäure habe ich geprüft, wobei sich ergab, dass sie durch letztere mit grosser Leichtigkeit in eine Disulfosäure übergeführt wird, welche ich nach der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N} : \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 . \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})$  constituirt betrachtete und die ich in dem Nachfolgenden kurz beschreiben möchte.

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man 1 Theil Benzolazodiphenyl in die drei- bis vierfache Menge rauchender Schwefelsäure einträgt und die Mischung dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe derselben in heissem Wasser vollständig löslich erscheint. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so giesst man die gesammte Lösung in etwa die sechsfache Quantität kaltes Wasser und lässt sie erkalten, worauf das Ganze zu einem gelbrothen Krystallbrei erstarrt. Man bringt diesen auf ein leinenes Filter, wäscht ihn so lange mit Salzsäure, bis alle Schwefelsäure ausgezogen ist, und trocknet darauf den Rückstand bei 100°. Die ganz reine Säure bereitet man sich zweckmässig aus ihrem nachher zu beschreibenden Baryumsalz, indem man dieses in heissem Wasser suspendirt, mit einer gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene verdampft, wobei sie als rothbraune stark saure Masse hinterbleibt. Sie ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, wird daraus aber durch Zusatz von starker Salzsäure in dunkelrothen Körnchen wieder abgeschieden. Auch von Alkohol wird sie sehr leicht aufgenommen. Ihre Salze sind in der Regel gut krystallisirt und zum Theil durch sehr grosse Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Kaliumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K})\text{N} : \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 . \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K}) + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Es wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Kalilauge und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallbildung erhalten. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in heissem, aus welchem es in sehr schön ausgebildeten Prismen krystallisirt.



Versetzt man die selbst sehr verdünnte kochende wässrige Lösung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum, so fällt dasselbe sofort als ein weissgelber körnig krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird die neue Disulfosäure in eine in silberglänzenden schmalen Blättchen krystallisirende und selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Amidosäure verwandelt, und ganz dieselbe Amidosäure scheint auch bei ihrer Behandlung mit Schwefelammonium zu entstehen.

Einigermassen auffallend ist das Verhalten der Benzolazodiphenyldisulfosäure gegen Kalihydrat. Sie liefert nämlich beim Schmelzen damit, bis zum Aufhören der Gasentwicklung, neben etwas von einer braunen humusartigen Säure, eine phenolartige Substanz, die aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen Prismen krystallisirt, die vollkommen farblos sind und demnach höchst wahrscheinlich keinen Stickstoff enthalten. Ich beabsichtige später noch einmal auf dieselbe zurückzukommen.

**280. B. Tollens und F. Mayer: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse der Raffinose und des Formaldehydes mittelst Raoult's Gefriermethode.**

(Eingegangen am 1. Mai.)

Nachdem besonders durch die Mittheilungen von V. Meyer<sup>1)</sup> und Auwers<sup>2)</sup> die bis vor kurzem wenig beachtete Methode von Raoult<sup>3)</sup>, aus der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen der betr. Substanzen gegenüber dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels das Moleculargewicht dieser Körper zu bestimmen, nach Gebühr gewürdigt worden ist<sup>4)</sup>, haben wir die Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse einiger Körper angewandt, welche den sonst gebräuchlichen zu dem genannten Zwecke dienenden Methoden entweder nicht zugänglich sind, oder mittelst jener keine brauchbaren Resultate geliefert haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 536.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 701.

<sup>3)</sup> Die betr. Citate in der Abh. von Auwers.

<sup>4)</sup> s. a. Beckmann, diese Berichte XXI, 766; Hollemann, diese Berichte XXI, 860.