

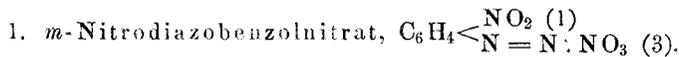
535. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 12. November.)

Das Verhalten der Diazosalze bei Reactionen, bei welchen sie in wässriger Lösung zur Anwendung kommen, bietet manches Abnormes. Ich erinnere nur an die Bildung gemischter Diazoamidverbindungen von anderer Constitution, als es die angewandten Ausgangsmaterialien erwarten liessen; ferner an die mitunter erfolgende Entstehung von Hydrazonen an Stelle von Azokörpern. Dies schien mir darauf hinzuweisen, dass die Diazosalze in wässriger Lösung vielleicht in ähnlicher Weise dissociirt sind, wie die Salze der Metalle, mit denen sie ja auch sonst Aehnlichkeit zeigen. Wesentlich bestärkt wurde ich in dieser Vermuthung, als ich vor Jahresfrist die Beobachtung machte, dass trockene Diazosalze bei manchen Reactionen ein anderes Verhalten zeigen, als gelöste, worüber ich demnächst nähere Mittheilungen zu machen beabsichtige.

Um mir über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, habe ich die Gefrierpunkte von wässrigen Lösungen einiger Diazosalze untersucht. Zur Anwendung kamen *m*-Nitrodiazobenzolnitrat, *p*-Nitrodiazobenzolnitrat und das kürzlich von Knoevenagel¹⁾ dargestellte Diazobenzolchlorid. Ich bediente mich bei meinen Versuchen des Beckmann'schen Apparates²⁾.

Das Ergebniss meiner Versuche war, dass in stark verdünnten wässrigen Lösungen die Diazosalze vollständig dissociirt sind. Das sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen ergebende Moleculargewicht ist die Hälfte des berechneten. Werden concentrirtere Lösungen angewandt, so wächst, wenigstens bei den eingehender untersuchten Nitroverbindungen das Moleculargewicht ziemlich schnell mit der zunehmenden Concentration, schneller, als dies bei den meisten Metallsalzen der Fall ist.



(Moleculargewicht 212.)

Das *m*-Nitrodiazobenzolnitrat, das schon von Griess in festem Zustande erhalten worden ist, bereitete ich durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte Mischung von *m*-Nitrilanilin und starker Salpetersäure bis zum völligen Verschwinden des *m*-Nitrilanilins. Dann wurde die Flüssigkeit mit etwas Alkohol versetzt, worauf das Diazosalz durch Aether ausgefällt wurde. So erhielt ich rein weisse Nadelchen, die sich beim Liegen an der Luft nicht veränderten. Beim Er-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2996.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. II, 638.

hitzen zersetzt sich der Körper unter heftiger Detonation. Die folgende, von Hrn. H. Stöcker ausgeführte Analyse zeigte, dass so eine reine Verbindung erhalten wurde.

0.0913 g Substanz gaben 21.6 cem feuchten Stickstoff bei 18° und 737 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4N_4O_5$
N	26.47	26.41 pCt.

Die folgenden zwei Versuchsreihen wurden mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

	Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
I.	1.932	0.332	110.4
	4.599	0.676	129.3
	7.034	0.955	140.0
II.	0.571	0.106	102.4
	2.223	0.385	109.7
	4.823	0.700	130.9
	8.388	1.095	145.5
	11.879	1.404	160.7

Ich habe auch versucht, die Moleculargrösse des *m*-Nitrodiazobenzolnitrats in anderen Lösungsmittel zu bestimmen. Indessen ist der Körper in Benzol, Nitrobenzol und Aethylenbromid unlöslich, Phenol ist natürlich nicht anwendbar. In Eisessig ist der Körper zwar leicht löslich, doch scheint er beim Erstarren dieses Lösungsmittels gleichfalls auszukristallisiren, da eine merkliche Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht zu beobachten war.

2. *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \text{ (1)} \\ \text{N} = \text{N} \cdot \text{NO}_3 \text{ (4)} \end{matrix}$
(Moleculargewicht 212.)

Die Darstellung dieses Körpers erfolgte in gleicher Weise, wie die der Metaverbindung. Er ist nicht so beständig, wie sein Isomeres, indem er sich schon nach kurzer Zeit gelb zu färben beginnt. Folgende Resultate gab die Untersuchung der frisch bereiteten Substanz.

	Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
	2.704	0.432	118.8
	4.316	0.650	126.2
	6.952	0.941	140.4

3. Diazobenzolchlorid, $C_6H_5 \cdot N = NCl$.
(Moleculargewicht 140.5.)

Dieser Körper wurde nach der Angabe von Knoevenagel bereitet. Das Arbeiten mit diesem Chlorid ist dadurch erschwert, dass sich die wässerige Lösung schnell zu zersetzen anfängt. Dies deutet sich durch eine immer intensiver werdende gelbrothe Färbung an.

Natürlich werden durch die auftretenden Zersetzungsproducte die Gefrierpunkte wesentlich beeinflusst. Von den verschiedenen, von mir erhaltenen Versuchsreihen gebe ich nur eine, bei der es mir gelungen war, die Zersetzung fast ganz zu vermeiden.

Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
1.868	0.435	69.9
5.756	1.383	79.1

Bei allen Versuchen, bei denen starke Färbung der Lösung eintrat, erhielt ich etwas niedrigere Werthe.

Die einfachste Erklärung der von mir gemachten Beobachtung, dass die in viel Wasser gelösten Diazosalze eine doppelte so grosse Gefrierpunktserniedrigung zeigen, als ihrem Moleculargewicht entspricht, scheint mir die zu sein, dass diese Körper unter diesen Umständen ebenso in Ionen gespalten sind, wie nach der Annahme von Arrhenius andere Salze und Elektrolyte überhaupt. Diazobenzolchlorid z. B. wäre danach in einer wässerigen Lösung als $C_6H_5 \cdot N_2-$ und Cl enthalten, *m*-Nitrodiazobenzolnitrat als $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2-$ und NO_3 . Ich hoffe, durch Bestimmung des Leitungsvermögens von Diazolösungen bald neue Belege für die Richtigkeit dieser Ansicht bringen zu können.

Die Anwendung der hier dargelegten Anschauung über die Constitution der Diazolösungen zur Erklärung ihrer Reactionen werde ich darlegen, wenn einige in dieses Gebiet schlagende Untersuchungen, die mich und meine Schüler gegenwärtig beschäftigen, vollendet sind.

Zürich. Chem.-analytisches Laboratorium des Polytechnicums.

536. Robert Hirsch: Ueber *o*-Methylbenzidin.

(Eingegangen am 10. November.)

Der ungeahnte Aufschwung, welchen die Industrie der sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe in kurzer Zeit genommen, hat mit einem Schlage das *o*-Tolidin aus einem selten und nur schwierig dargestellten Laboratoriumspräparat zu einem technischen Product gemacht, welches in mehreren 100 000 Kilogrammen jährlich gewonnen wird. Die Beobachtung, dass die aus Benzidin und Tolidin dargestellten Farbstoffe grössere und wesentlichere Unterschiede zeigen als etwa die aus Anilin und Toluidin gewonnenen, führte zu zahl-