

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich und wird auch von Alkohol reichlich aufgenommen; in der anfangs klaren alkoholischen Lösung entsteht alsbald ein weisser Niederschlag. Auch das trockne Salz ist wenig beständig und zerfliesst schliesslich vollständig. Wegen dieser grossen Zersetzlichkeit ist es fast unmöglich, ein ganz analysenreines Salz darzustellen.

0.175 g Subst.: 0.122 g AgCl, 0.192 g SO₄Ba.

C₇H₈NCl. Ber. S 18.43, Cl 20.37.

Gef. » 15.07, » 17.27.

Obleich die erhaltenen Analysenwerthe keine guten genannt werden können, dürfte es doch ausser allem Zweifel stehen, dass in dem erhaltenen Salze der salzsaure Formimidiothiophenyläther vorgelegen hat.

Durch unsere, im Vorhergehenden beschriebenen Versuche dürfte festgestellt sein, dass die zuerst von Pinner und Klein in einem Falle beobachtete Reaction zwischen Nitrilen und Mercaptanen allgemein gültig ist; sie kann daher den schon längst bekannten Additionsreactionen der Nitrile an die Seite gestellt werden.

583. Alfred Human und Hugo Weil:

Zur Kenntniss des *m*-Azoxybenzaldehyds und seiner Analogen.

(Eingegangen am 12. October 1903.)

Der *m*-Azoxybenzaldehyd ist von Alway gelegentlich der Ueberführung von Hydroxylaminobenzaldehyd in Nitrosobenzaldehyd¹⁾, ferner bei der Oxydation der elektrolytischen etc. Reductionsproducte²⁾ des *m*-Nitrobenzaldehyds als Nebenproduct erhalten worden.

Ueber die Eigenschaften dieser Substanz haben wir nähere Angaben nicht finden können.

Da wir nun seit geraumer Zeit gelegentlich einer Untersuchung über die Reductionsproducte des *m*-Nitrobenzaldehyds ein Verfahren gefunden haben, welches gestattet, den *m*-Azoxybenzaldehyd und seine Analogen in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie aus den entsprechenden Nitroaldehyden direct darzustellen, und da ferner unsere Untersuchungen über die Umlagerung dieser Azoxykörper wesentlich von der Beobachtung des Hrn. Alway abweichen, so sehen wir uns veranlasst, die Resultate unserer, noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche schon heute zu veröffentlichen.

Es hat sich gezeigt, dass der *m*-Azoxybenzaldehyd in normaler Weise mit substituirten Ammoniakern (Phenylhydrazin, Hydroxylamin,

¹⁾ Diese Berichte 36, 2304 [1903].

²⁾ Chem. Ch. Bl. 74, 328.

Anilin, Hydrazin etc.) reagirt, wobei immer beide Aldehydgruppen gleichzeitig in Reaction treten. Selbst bei Anwendung einer geringeren Menge des betreffenden substituirten Ammoniaks bleibt einfach eine entsprechende Menge Azoxybenzaldehyd unverändert. Der *m*-Azoxybenzaldehyd condensirt sich ferner gleichzeitig mit beiden Aldehydgruppen mit Dimethyl- und Diäthyl-Anilin. Bei der Oxydation der erhaltenen Leukobasen entstehen Farbstoffe vom Charakter des Malachitgrüns, die bemerkenswerthe färberische Eigenschaften nicht aufweisen.

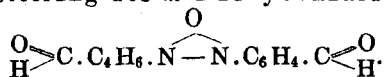
Durch Oxydation haben wir den *m*-Azoxybenzaldehyd in die entsprechende bekannte Dicarbonsäure übergeführt und so seine Identität einwandfrei festgestellt.

Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 110° erleidet der *m*-Azoxybenzaldehyd eine Umwandlung in *m*-Benzaldehydazobenzoësäure, eine Substanz die demnach gleichzeitig die Reactionen eines Aldehyds (Hydrazin, Oximbildung) und einer Carbonsäure (Salz- und Ester-Bildung) zeigt. Die Sauerstoffwanderung findet aber nicht statt, wenn die Aldehydgruppen, sei es durch Ammoniakreste, oder durch Kohlenstoffcondensation gesperrt sind. Eine Veränderung der Substanz ist dann, wenigstens bei einer Temperatur bis 120° nur in soweit wahrzunehmen, als — wie z. B. bei der Benzylidenverbindung — eine vorherige Spaltung unter Rückbildung der ursprünglichen Componenten möglich ist. So erhält man aus *m*-Azoxybenzylidenanilin bei der genannten Operation eine geringe Menge Benzaldehydazobenzoësäure und den grössten Theil des Azoxyaldehydes unverändert zurück.

Die Darstellung des *p*-Azoxybenzaldehyds kann in völlig analoger Weise, wie die der *m*-Verbindung mit gleicher Ausbeute geschehen. Der *p*-Azoxybenzaldehyd zeigt in jeder Beziehung ein der *m*-Verbindung analoges Verhalten, also auch bezüglich seiner Ueberführbarkeit in die entsprechende Benzaldehydazobenzoësäure durch concentrirte Schwefelsäure. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Angaben des Hrn. Alway, welcher bei dieser Operation einen Oxyazofarbstoff erhalten haben will. Erwähnenswerth ist die That- sache, dass die Condensationsproducte der *p*-Benzaldehydazobenzoë- säure mit substituirten Ammoniaken wahren Farbstoffcharakter zeigen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des *m*-Azoxybenzaldehyds,



15 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden in 2 L Wasser heiss gelöst, zu der kochenden Flüssigkeit 60 g Eisenvitriol gegeben, kurze Zeit noch

erwärmt und dann die Gesamtmenge in 75 ccm 30-procent. Natronlauge, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, heiss unter beständigem Umrühren einlaufen gelassen, worauf sich die Azoxyverbindung in Form weisser Blättchen abschied, die neben dem Eisenniederschlag deutlich bemerkbar waren. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Rühren stellt man neutral, giebt 35 g 40-proc. Natriumbisulfit hinzu und lässt einige Stunden bei circa 40—50° rühren. Man trennt die Lösung von dem gut absitzendem Eisenniederschlag durch Decantiren und Filtration und zersetzt die in der Lösung enthaltene Bisulfitverbindung durch Verkochen nach Zusatz von 40 g Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wurde der ausgeschiedene Azoxybenzaldehyd abfiltrirt, gewaschen und bei Wasserbadtemperatur getrocknet. Das Rohproduct zeigt den Schmp. 126°, durch Umkrystallisiren aus Alkohol steigt derselbe auf 130°. Schwach gelblich gefärbter Körper. Ausbeute 8.5 g. Der zur theoretischen Ausbeute fehlende Antheil ist als Aminobenzaldehyd (durch Diazotiren) nachweisbar.

0.1687 g Sbst.: 0.4076 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.2761 g Sbst.: 26.6 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₄H₁₀N₂O₃. Ber. C 66.14, H 3.9, N 11.0.
Gef. » 65.85, » 4.2, » 11.02.

Bis-Phenylhydrazon des m-Azoxybenzaldehyds,
N₂O(C₆H₄.CH:N.NH.C₆H₅)₂.

Erhalten durch Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung. In der Hitze Ausscheidung von gelben Krystallen. Schmp. 198°. 0.2050 g Sbst.: 34.2 ccm N (18°, 746 mm).

C₂₆H₂₂N₆O. Ber. N 19.3. Gef. N 18.9.

Dioxim des m-Azoxybenzaldehyds, N₂O(C₆H₄.CH:N.OH)₂.

Dargestellt aus einer alkoholischen Lösung von *m*-Azoxybenzaldehyd durch Zusatz einer schwach essigsäuren Hydroxylmainlösung. Krystallisirt beim Erkalten aus. Schmp. 191°.

0.1762 g Sbst.: 30.6 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₄H₁₂N₄O₃. Ber. N 19.7. Gef. N 19.5.

Azoxybenzylidenanilin, N₂O(C₆H₄.CH:N.C₆H₅)₂.

Scheidet sich bei längerem Kochen der Componenten in der Hitze ölig aus. Wird in der Kälte langsam krystallinisch, rasch beim Wiedererwärmen mit frischem Alkohol. Schwach gelbliche Krystalle. Durch verdünnte Säuren Spaltung in Anilin und den Aldehyd. Die Anwendung von verdünnter Salpetersäure¹⁾ ist hier selbstverständlich nicht von Nöthen. Schmp. 125°.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2438 [1902].

0.1386 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{26}H_{30}N_4O$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.8.

m-Azoxybenzoësäure, $N_2O(C_6H_4.COOH)_2$.

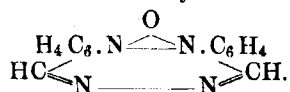
Entsteht quantitativ bei der Oxydation des Aldehyds mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Flüssigkeit.

Titration: 0.6508 g der Säure verbrauchten 8.9 ccm Natronlauge, was einem Gehalt von 98 pCt. entspricht. Indicator Phenolphthaleïn.

0.1803 g Sbst.: 15.7 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 9.7. Gef. N 9.93.

Aldazin des *m*-Azoxybenzaldehyds,

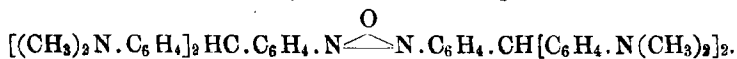


Durch Vermischen der Componenten (Hydrazinsulfat, zuvor mit Soda übersättigt) scheidet sich die Aldazinverbindung schon in der Hitze als schwach gelblich gefärbter Niederschlag quantitativ aus. Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, daher Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführbar.

0.1178 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{14}H_{10}N_4O$. Ber. N 22.4. Gef. N 22.15.

m-Azoxyleukomalachitgrün.



Erhalten durch 10-stündiges Erhitzen auf 120° von 5 g *m*-Azoxybenzaldehyd mit 12 g Dimethylanilin unter Zugabe von 4 g Schwefelsäure. Eine Probe der Schmelze muss sich dann in verdünnten Säuren klar auflösen. Beim Abtreiben des überschüssigen Oels im Wasserdampf nach vorherigem Zusatz von überschüssigem Alkali hinterbleibt die Leukobase als braungelbe, geschmolzene Masse, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Umkrystallisiren aus Benzol und Zusatz von Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Schmp. 176°. Beim Erhitzen der Leukobase mit concentrirter Schwefelsäure auf 110° konnte eine Atomwanderung des Sauerstoffs (wie dies beim Azoxybenzaldehyd der Fall ist) nicht constatirt werden. Die zurückgewonnene Leukobase zeigte vielmehr nach dem Umkrystallisiren genau den gleichen Schmelzpunkt, wie das Ausgangsmaterial. Benzoylchlorid konnte nicht zur Einwirkung gebracht werden. Immerhin konnten wir constatiren, dass die Oxy-

dationsfarbe (mit Chloranil in alkoholisch-essigsaurer Lösung) merklich gelber war, als bei der angewandten Leukobase.

0.2019 g Sbst.: 0.5797 g CO₂, 0.1330 g H₂O.

C₄₆H₅₀N₆O. Ber. C 78.6, H 7.1.

Gef. » 78.3, » 7.28.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in bekannter Weise erhält man einen Farbstoff, dessen Nuance etwas gelber als Malachitgrün und etwas stumpfer ist. In analoger Weise erfolgt die Bildung der äthylirten Verbindung.

m-Benzaldehyd-azo-benzoësäure, HOOC.C₆H₄.N:N.C₆H₄.CHO.

6 g *m*-Azoxybenzaldehyd werden mit 30 g concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht und dieselbe im Oelbade 2 Stunden auf 110° erhitzt.

Die Farbe der Lösung ging dann von schwach roth in ein intensives Braunroth über. Eine Probe der Reactionsmasse löst sich dann nach dem Wegspülen der Schwefelsäure in Soda klar auf. Es wurde nun die gesammte Reactionsmasse gleich der Probe mit Soda behandelt, wobei nur eine geringe Menge unlöslich verblieb. Durch Wiederausfällen mit verdünnter Säure erhält man die freie Aldehydcarbonsäure. Zum Zweck der Analyse wurde die Säure aus dem reinen Natriumsalz (siehe später) regenerirt. Schmp. 163°.

0.1920 g Sbst.: 0.4640 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 741 mm).

C₁₄H₁₀N₂O₃. Ber. C 66.1, H 3.9, N 11.0.

Gef. » 65.9, » 4.4, » 11.1.

Aldazin der *m*-Benzaldehyd-azo-benzoësäure,

HOOC.C₆H₄.N:N.C₂H₄.CH:N.N:CH.C₆H₄.N:N.C₆H₄.COOH.

Das Natriumsalz der Verbindung entsteht durch Vermischen von sodaalkalischen wässrigen Lösungen der Componenten. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure schied sich die freie Aldazincarbonsäure aus. Schmelzpunkt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure.

0.1776 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 761 mm).

C₂₈H₂₀N₆O₄. Ber. N 16.6. Gef. N 16.69.

Oxim der *m*-Benzaldehyd-azo-benzoësäure,

HOOC.C₆H₄.N:N.C₆H₄.CH:N.OH.

Durch Erwärmen einer alkalisch-wässrigen Lösung der beiden Bestandtheile. Durch Zusatz von Essigsäure schied sich nach kurzer Zeit das Oxim in gelben Krystallen aus. Schmp. 185°.

0.1574 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₄H₁₁N₃O₃. Ber. N 15.6. Gef. N 15.9.

Phenylhydrazinsulfosäure und *m*-Benzaldehyd-azo-benzoë-säure, $\text{HOOC.C}_6\text{H}_4.\text{N:N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$.

Durch Vermischen einer Kaliumcarbonatlösung der in der Ueberschrift angeführten Substanzen. Wurde durch Zusatz von Chlorkalium als neutrales Kaliumsalz gefällt.

0.2596 g Sbst.: 25.2 ccm N (19°, 744 mm). — 0.6874 g Sbst.: 0.2334 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.104627$ g K.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5\text{K}_2\text{S}$. Ber. N 11.2, K 15.6.
Gef. » 10.92, » 15.2.

**Benzoësäure-azo-benzylidenanilin,
 $\text{HOOC.C}_6\text{H}_4.\text{N:N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.C}_6\text{H}_5$.**

Eine Lösung der Carbonsäure in Soda wurde mit einer wässrigen Anilinlösung versetzt; Ausscheidung schon in der Hitze; schwach gelbliche Färbung. Durch Zusatz von Essigsäure wird das Natriumsalz zersetzt. Schmp. 128°.

0.1737 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 744 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 12.7. Gef. N 13.0.

Natriumsalz der *m*-Benzaldehyd-azo-benzoë-säure.

Erhalten durch Fällen einer sodaalkalischen Lösung der Säure durch Kochsalz. Das Natriumsalz dissociirt mit Wasser unter Abscheidung von etwas freier Säure. Es löst sich dagegen nach Zusatz von verdünnter Soda klar auf und wurde auf diese Weise umkrystallisirt.

0.4210 g Sbst.: 0.1120 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 8.3. Gef. Na 8.6.

Aethylester der *m*-Benzaldehyd-azo-benzoë-säure.

Durch Veresterung mit der 10-fachen Menge einer 25-procentigen alkoholischen Salzsäure. Schmp. 156°.

0.2267 g Sbst.: 20.8 ccm N (22°, 742 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.1.

***p*-Azoxybenzaldehyd.**

Die Darstellung des *p*-Azoxybenzaldehyds erfolgt in gleicher Weise wie die der *m*-Verbindung. Die Substanz wird stets in schwach gelblichen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den Angaben des Hrn. Alway nicht über 190° gefunden.

***p*-Benzaldehyd-azo-benzoë-säure.**

Die Ausführung geschah analog, wie bei *m*-Azoxybenzaldehyd, es wurde constatirt, dass die Umsetzung bereits bei Wasserbadtemperatur theilweise vor sich ging; erheblich günstiger verläuft jedoch

dieselbe bei 110°. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Der Aethylester schmilzt bei 60°.

Die Salze der *p*-Benzaldehyd-azo-benzoësäure reagieren, wie zu erwarten, mit substituirten Ammoniaken. Das Derivat mit Phenylhydrazinsulfosäure färbt Wolle im sauren Bade nach Art eines wahren Azofarbstoffes in kräftigen orangebraunen Tönen. Das entsprechende Aldazin zeigt die Eigenschaften eines substantiven Farbstoffes.

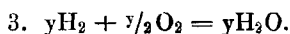
Wir beabsichtigen, noch einige andere Azoxyaldehyde und deren Derivate in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen.

Basel, Chem. Laboratorium von H. Weil.

584. Lothar Wöhler: Ueber die Oxydirbarkeit des Platins. (Eingeg. am 1. October 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Nach der von Ostwald erstmals scharf umgrenzten Definition ist Katalyse die Beschleunigung einer freiwillig — wenn auch zuweilen mit unmerklicher Geschwindigkeit — verlaufenden Reaction. Unter den Deutungen dieser Beschleunigung nimmt neuerdings wieder die älteste, die durch Zwischenreactionen, einen besonders breiten Raum ein, speciell für die Sauerstoffübertragungskatalysen. Voraussetzung für die Berechtigung solcher Deutung ist dabei der Nachweis, dass die einzelnen Zwischenreactionen insgesamt schneller verlaufen als der directe Vorgang, dass also bei der Sauerstoffübertragung durch Platin, z. B. auf Wasserstoff, die beiden Stufen:

1. $x\text{Pt} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Pt}_x\text{O}_y$ und 2. $\text{Pt}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 = y\text{H}_2\text{O} + x\text{Pt}$
schneller verlaufen als die directe Reaction:



Es ist bekannt, dass alle Platinoxide durch die für katalytische Sauerstoffübertragung in Betracht kommenden Sauerstoffacceptoren — so durch Wasserstoff, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd — lebhaft, das Platinoxidul insbesondere meist unter Feuererscheinung, reducirt werden, und damit ist die Berechtigung der zweiten gegebenen Gleichung bewiesen. Um so weniger konnte das bisher für die erste Gleichung, die Oxydation des Platins durch Luft oder Sauerstoff gelten, da das Platin nach Lehr- und Hand-Büchern bisher für unoxydirbar galt. »Le platine ne s'oxyde ni dans l'air ni dans l'oxygène, quelle que soit la température« schreibt beispielsweise Wurtz über die Oxydirbarkeit des Platins in seinem Dictionnaire vom Jahre 1876