

Verdünnte Salzsäure scheidet neben Trinitrobenzol das schwerlösliche Phenylhydrazin-chlorhydrat ab. Verdünnte Kalilauge löst mit derselben gelb-roten Farbe, wie sie das Trinitrobenzol allein liefert; dann erfolgt unter Gasentwicklung Zersetzung des Phenylhydrazins.

Dis-Trinitrobenzol-Azobenzol,  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3]_2, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Aus der Lösung von 1 g Trinitrobenzol und 1.5 g Azobenzol in 50 ccm absolutem Alkohol scheiden sich in der Kälte orangefarbene Krystalle ab: viereckige Platten mit einem Winkel von ca.  $85^\circ$  und sehr lebhaften Polarisationsfarben.

0.1458 g Sbst.: 0.2530 g  $\text{CO}_2$ , 0.0366 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1428 g Sbst.: 24.6 ccm N ( $16^\circ$ , 721 mm).

$2 \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3, 1 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Ber. C 47.36, H 2.63, N 18.42.

Gef. » 47.32, » 2.78, » 19.03.

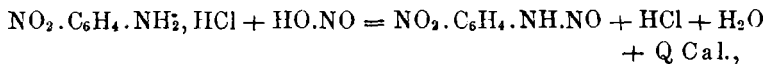
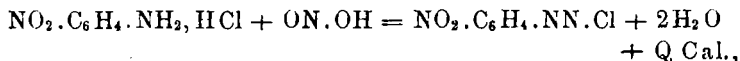
Bei  $131$ – $132^\circ$  schmelzen die Krystalle zu einer roten Flüssigkeit, die beim Überhitzen verpufft. Alkohol, Äther, Benzol lösen mit einer von der des Azobenzols kaum verschiedenen gelben Farbe.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ließ die fast vollkommene Spaltung in die Komponenten erkennen.

## 277. W. Swientoslawski: Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung. III.

(Eingegangen am 6. Mai 1910.)

In der vorliegenden Mitteilung<sup>1)</sup> gehen wir zu der Thermochemie des Diazo-*p*-nitro-benzols über. Die in diesem Fall stattfindende Isomerisation der Diazoverbindung wurde in dem Calorimeter durchgeführt und die mit diesem Prozeß verbundene Wärmetönung gemessen. Die wichtigsten aus der Zahl der beobachteten Tatsachen sind diejenigen, welche einerseits zu der fast vollständigen Übereinstimmung der Wärmetönungen zweier Prozesse:



andererseits zu der Pseudosalz-Bildungswärme der Isodiazoverbindung führen. Es ist aber zu beachten, daß die geringe Löslichkeit des *p*-Nitranilins in Wasser die Ausführung der Prozesse merklich erschwert. Deshalb behalten wir uns vor, eine Korrektur einzuführen, wenn weitere Untersuchungen, die mit anderen Diazoverbindungen durchgeführt werden, neues Material hervorbringen.

<sup>1)</sup> Mitteilung I und II vgl. diese Berichte **43**, 1479, 1488 [1910].

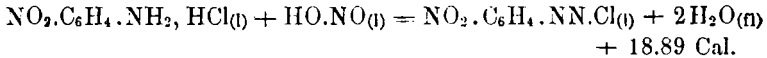
1. Diazo-*p*-nitrobenzol.

Diazotieren des *p*-Nitranilins in wäßriger Lösung ergab folgende Resultate.

Tabelle 1.

Mol. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>	Mol. HCl	Mol. NaNO <sub>2</sub>	ΔT	K	P	Q Mol.
0.001539	0.02057	0.01427	0.140	508.48	49.23	18.78 Cal.
0.001539	0.02057	0.01427	0.141	508.48	49.23	19.15 »
0.001647	0.02057	0.01427	0.143	558.18	49.23	18.57 »
0.001647	0.02057	0.01427	0.145	558.18	49.23	19.25 »
0.001756	0.01372	0.01427	0.135	558.18	41.26	19.41 »
0.001848	0.01029	0.00571	0.099	556.35	19.70	19.14 »
0.001848	0.01029	0.00571	0.096	556.35	19.70	18.24 »
0.001848	0.01029	0.00571	0.097	556.35	19.70	18.54 »
Mittel +						18.89 Cal.

d. h.



Die Wärmetönung Q ist aus drei Größen zusammengesetzt:

$$Q = A + q_2 - q_1,$$

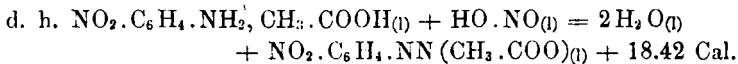
wo A die wirkliche Diazotierungswärme, q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub> die Neutralisationswärme des *p*-Nitranilins und des *p*-Nitrodiazoniumhydroxyds bedeuten. q<sub>1</sub> = 1.81 Cal. nach Lougini ns<sup>1)</sup> Messungen. Somit:

$$A + q_2 = 20.70 \text{ Cal.}$$

Um die in der wäßrigen Lösung bestimmte Größe Q zu bestätigen, wurde das Diazotieren in Essigsäure durchgeführt.

Tabelle 2.

Mol. NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .NH <sub>2</sub>	K	ΔT	Q Mol.
0.005332	264.30	0.375	18.67 Cal.
0.005332	312.90	0.310	18.19 »
0.009901	229.02	0.787	18.21 »
0.009901	282.76	0.652	18.62 »
Mittel +			18.42 Cal.



Diese Größe stimmt mit der in wäßriger Lösung bestimmten gut überein.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 17, 248 [1879].

Die Lösungswärme des Diazoniumchlorids,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ , in Wasser wurde an drei Präparaten bestimmt.

Tabelle 3.

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ g	K	$\Delta T$	Q Mol.
0.1421	256.57	— 0.009	— 3.00 Cal.
0.1245	256.57	— 0.009	— 3.44 »
0.5066	153.37	— 0.045	— 2.53 »
		Mittel	— 3.00 Cal.

Da die Präparate des Diazoniumsalzes nicht analysiert waren und eine Übereinstimmung der Resultate nicht erreicht wurde, kann die Lösungswärme — 3.00 Cal. nur als annähernder Wert angenommen werden. Der Richtung nach stimmt aber diese Größe mit derjenigen des Diazoniumchlorids,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ , gut überein.

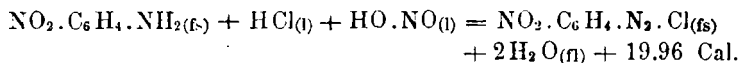
Lösungswärme in Wasser

Lösungswärme in Wasser

Phenyldiazoniumchlorid — 1.84 Cal. *p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid — 3.00 Cal.  
Salzsaures Anilin . . — 2.71 » *p*-Nitroanilin . . . . . — 3.74 »

Es ist bemerkenswert, daß die Lösungswärme der Diazoniumderivate geringer als diejenige der Amine ist.

Führen wir die Korrektur — 3.00 Cal. für die Lösungswärme des Diazoniumchlorids ein, so erhalten wir:



Die Isomerisation der Diazoverbindung durch Natronlauge wurde auf dreierlei Weise durchgeführt.

1. Überschuß an Natronlauge<sup>1)</sup>.

Tabelle 4.

Mol. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$	Mol. HCl	Mol. $\text{NaNO}_2$	K	$\Delta T$	$\Delta Q$	P	Q Mol.
0.001539	0.02057	0.01427	603.48	0.326	196.74	175.56	13.76 Cal.
0.001848	0.01029	0.00571	606.35	0.171	103.69	76.96	14.46 »
0.001848	0.01029	0.00571	606.35	0.170	103.08	76.96	14.13 »
0.001848	0.01029	0.00571	606.35	0.169	102.25	76.96	13.69 »

Mittel + 14.01 Cal.

2. Theoretische Menge des Natriumhydroxyds.

0.001278 | 0.01029 | 0.002856 | 583.35 | 0.200 | 116.67 | 100.56 | 12.61 Cal.

<sup>1)</sup> In der Tabelle 4 sind die zu dem Diazotieren gebrauchten Mengen des Amins, der Salzsäure und des Natriumnitrits angeführt. Über die Korrektur P siehe die erste Mitteilung.

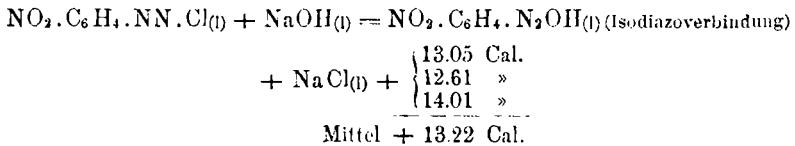
3. Wirkung des Natriumhydroxyds auf das in Wasser gelöste Diazoniumchlorid.

Tabelle 5.

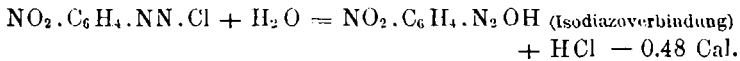
NO <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .N <sub>2</sub> .Cl	K	ΔT	ΔQ	Q Mol.
g				
0 2666	353.83	0.052	18.40	12.80 Cal.
0.5066	202.00	0.180	36.36	13.31 »
Mittel + 13.05 Cal.				

Diese Daten zeigen, daß nur ein Molekül der Natronlauge mit dem Diazoniumchlorid reagiert, d. h., daß wir zu der Isodiazoverbindung NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH, nicht aber zum Pseudosalz kommen.

Somit ist

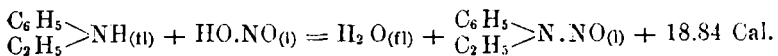


D. h.

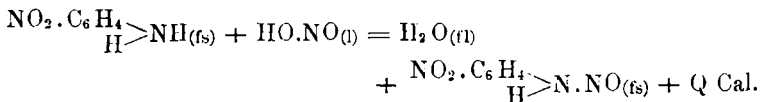


Also ist der Übergang vom Diazoniumchlorid zur Isodiazoverbindung und Salzsäure mit einem geringen Wärmeeffekt verbunden.

Hieraus ergibt sich noch weiter: Nehmen wir an, daß die Isodiazoverbindung die Konstitution des Nitrosoamins, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.NO, besitzt, so können wir die Reaktionswärme der Nitrosamin-Bildung mit der Bildungswärme echter Nitrosamine aus sekundären Aminen und salpetriger Säure vergleichen. In einer der früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> habe ich die Reaktionswärme des folgenden Prozesses gemessen:



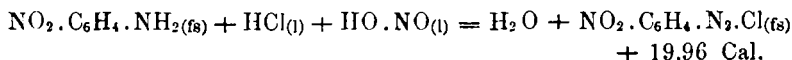
Es ist klar, daß diese Reaktion mit folgender:



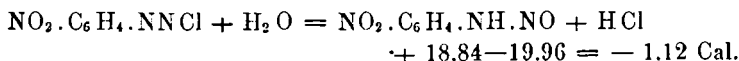
strukturidentisch ist, und daß die Reaktionswärme Q der letzteren

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **72**, 63.

nicht wesentlich von der Größe 18.84 Cal. sich unterscheidet. Da aber der echte Diazotierungsprozeß:



einen Wärmeeffekt von 19.96 Cal. entwickelt, so geht klar hervor, daß der Übergang:



von dem Diazoniumchlorid zu der Salzsäure und dem Nitrosamin mit Wärmeabsorption von etwa  $-1.12$  Cal. verbunden sein muß. Auf dem experimentellen Wege haben wir aber  $-0.48$  Cal. bestimmt.

Die Übereinstimmung ist nicht vollständig; doch ist zu beachten, daß die Größe  $Q$  nicht unmittelbar als  $18.84$  bestimmt war, und daß die Größe  $13.22$  Cal. nicht mit genügender Genauigkeit festgestellt werden kann, da der Überschuß an Natriumhydroxyd immer zu Pseudosalz-Bildung führt.

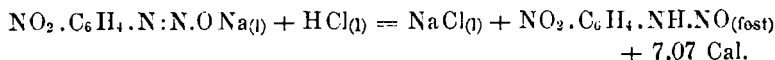
Um die Bildungswärme des Pseudosalzes der Isodiazoverbindung zu erhalten, bin ich von dem käuflichen Nitrosaminrot ausgegangen und habe letzteres mit bestimmten Mengen Salzsäure in die feste Isodiazoverbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$  verwandelt. Die Ausführung war folgende: 5 g Nitrosaminrot wurden in 400–600 g Wasser gelöst, durch Titration neutralisiert und dann mit einigen Tropfen überschüssiger Salzsäure bis zu dem Beginn des Ausfallens der festen Isodiazoverbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ , versetzt und ins Calorimeter gebracht.

Am Ende des Versuchs mußte die Lösung neutral reagieren.

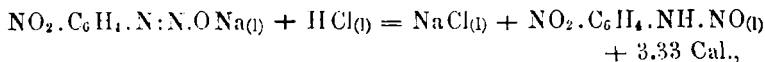
Tabelle 6.

Mol. HCl	K	$\Delta T$	Q Mol.
0.0061521	396.57	0.112	7.22 Cal.
0.0061521	354.75	0.120	6.92 »
			+ 7.07 Cal.

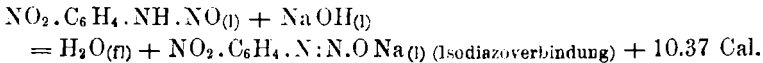
Diese Größe entspricht dem Reaktionsschema:



Nehmen wir an, daß die Lösungswärme des Nitrosamins derjenigen des *p*-Nitranilins ( $-3.74$  Cal.) gleich ist, dann erhalten wir:



ferner



Diese Größe unterscheidet sich merklich von der Pseudosalz-Bildungswärme normaler Verbindungen, welche etwa 5.00 Cal. gleich ist.

Es ist klar, daß die Zahl 10.37 Cal. eine zusammengesetzte Größe ist:  $q_3 + q_x = 10.37$ , wo  $q_3$  die echte Salzbildungswärme der Diazoverbindung,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ , und  $q_x$  die Wärmetönung des Übergangs vom Nitrosamin zu der Antidiazoverbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N.OH}}{\text{N}}}$  bedeutet.

Da die Lösung des Salzes  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$  neutral reagiert, ist es möglich, daß die Größe  $q_x$  nur sehr gering ist.

Es bleibt nur die Neutralisationswärme des Diazoniumhydroxyds  $q_2$  zu bestimmen. Die enorme Unbeständigkeit des Diazoniumhydrats erlaubt nicht, diese Größe unmittelbar zu messen.

Die Kupplung mit  $\beta$ -Naphthol wurde auf zweierlei Weise durchgeführt: 1. Es wurde eine beliebige Menge Nitrosaminrot in Essigsäure gelöst und dann mit bestimmten Mengen  $\beta$ -Naphthol zu der festen Azoverbindung gekuppelt <sup>1)</sup>, 2. theoretisch berechnete Mengen *p*-Nitroanilin und Natriumnitrit wurden in Essigsäure gelöst und wie oben mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt.

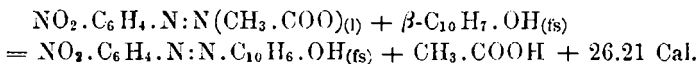
Tabelle 7, Nitrosamin in  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  gelöst.

$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ g	K	$\Delta T$	Q Mol.
0.4565	88.83	0.933	26.14 Cal.
0.2812	88.97	0.572	26.06 »
Mittel 26.10 Cal.			

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})$  aus  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  dargestellt.

0.2963	125.05	0.432	26.25 Cal.
0.8114	125.05	1.190	26.41 »
Mittel 26.33 Cal.			

Die beiden Reihen der Versuche stimmen gut überein.



<sup>1)</sup> Die erste Portion des  $\beta$ -Naphthols führt nicht zu dem erwähnten Schema, da noch eine Menge der Azoverbindung in der Lösung bleibt, deshalb sind die ersten Versuche in der Tabelle nicht angeführt.

Allgemeine Reaktionswärme des Azofarbstoff-Bildungsprozesses, berechnet für festes *p*-Nitroanilin und  $\beta$ -Naphthol und gelöste  $\text{HNO}_2$ :

Lösungswärme des <i>p</i> -Nitroanilins in $\text{CH}_3\text{COOH}$	— 4.47 Cal.
Diazotierung in Essigsäure . . . . .	+ 18.42 »
Kupplungsprozeß . . . . .	+ 26.21 »
	+ 40.16 Cal.

Diese Größe weicht stark von der entsprechenden Reaktionswärme anderer Azofarbstoff-Bildungen ab, da aber *p*-Nitrodiazobenzol auch in anderer Hinsicht vereinzelt dasteht, müssen wir mit der Erklärung dieser Abweichung auf neue Untersuchungen warten.

Kiew, April 1910, Polytechnikum.

### 278. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

[IV. Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. Mai 1910.)

#### 1. Rolle der Milchsäure.

Bei zellfreier Gärung des Zuckers war mehrfach die Bildung von Milchsäure festgestellt worden (siehe die früheren Mitteilungen<sup>1)</sup>; in anderen Fällen verschwand dagegen sogar zugesetzte Milchsäure. Die Ursache, warum bei der Gärung durch Hefepreßsaft bald Zu-, bald Abnahme der Milchsäure stattfindet, konnte nicht aufgeklärt werden. Es scheint, daß der physiologische Zustand der verwendeten Hefe die Ursache vorstellt. Auch ein Zusammenhang zwischen vergorener Zuckermenge und verschwundener bzw. gebildeter Milchsäure ließ sich nicht feststellen. Insbesondere gelang es nicht, nachzuweisen, daß die nach beendeter Gärung nicht mehr auffindbare Milchsäure wirklich vergoren, d. h. in Alkohol und Kohlendioxyd umgewandelt worden war. Trotzdem ist es am wahrscheinlichsten, daß die bei der zellfreien Gärung auftretende Milchsäure dem Zucker entstammt und nicht etwa in einem der Fuselöl-<sup>2)</sup> oder der Bernsteinsäure-Bildung<sup>3)</sup> vergleichbaren Prozeß aus Abbauprodukten von Eiweißstoffen, z. B. aus Alanin oder Asparagin, entsteht; denn die Enzyme, welche jene

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 417 [1904]; **38**, 620 [1905]; **39**, 3201 [1906].

<sup>2)</sup> F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. **1**, 8 [1906]. Diese Berichte **40**, 1027 [1907].

<sup>3)</sup> F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. **18**, 391 [1909].