

### 114. Julius Schmidt und Walter Maier: Über licht-empfindliche Diazoverbindungen, II. Mitteilung: Einfache Methode zur Bestimmung des Diazo-Stickstoffs.

(Eingegangen am 31. Januar 1931.)

Im Verlauf unserer Untersuchungen wurden wir vor die Aufgabe gestellt, die verschiedensten Diazoverbindungen zu analysieren. Während in den Metallsalzen von Diazoverbindungen das Metall durch Abrauchen mit Schwefelsäure gefahrlos und meist ohne Schwierigkeit bestimmt werden konnte, hatten wir zunächst keine einwandfreie und bequeme Methode, die freien Diazokörper zu analysieren. Wir versuchten daher, eine analytische Methode auf der Zerfalls-Reaktion der Diazokörper im Lichte zu begründen<sup>1)</sup>. Jede Diazogruppe liefert tatsächlich 1 Mol. N nach folgender Gleichung:  $\text{Ar.N}_2.\text{Cl} + \text{HOH} (+ \text{Licht}) = \text{Ar.OH} + \text{HCl} + \text{N}_2$ , und es ergibt sich so eine sehr einfache und gefahrlose Methode zur quantitativen Bestimmung des Diazo-Stickstoffs in licht-empfindlichen Diazoverbindungen.

#### Ausführung der Photo-analysen.

Man wägt 0.2–0.5 g Substanz ab, gibt diese in eine einfache Gaswaschflasche mit eingeschlifftem Tubus, schützt die Flasche zunächst vor Licht-Zutritt, füllt sie nahezu mit Wasser, das so viel HCl enthält, daß während des Ausbleichens keine Nebenprodukte auftreten können, und sorgt für Lösung der Substanz. Jetzt wird an das lange Rohr der Waschflasche mittels Gummischlauchs ein Glashahn angeschlossen, an das kurze Gasableitungsrohr ein Gummischlauch mit Quetschhahn, der zum Azotometer (wie es bei der N-Bestimmung nach Dumas verwendet wird) führt. Nachdem die Apparatur zusammengestellt ist, wird aus ihr die Luft mittels  $\text{CO}_2$  verdrängt, das aus einem Kippschen Apparat durch den Glashahn der Apparatur eingelassen wird. Alsdann macht man das Azotometer zur Analyse fertig, schließt den Glashahn, nimmt die Apparatur vom Kippschen Apparat ab und setzt die Diazolösung in der Waschflasche dem direkten Sonnenlicht aus. Wenn die Lösung vollkommen ausgebleicht ist, was bei günstigen Verhältnissen schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde. und weniger der Fall sein kann, füllt man das nach außen mündende, Luft enthaltende Rohrende des Glashahns mit ausgekochtem Wasser und schließt wieder an den  $\text{CO}_2$ -Apparat an, um den entstandenen Stickstoff aus der Apparatur vollständig in das Azotometer zu drängen. Dabei ist es vorteilhaft, von Zeit zu Zeit das Gefäß mit der Ausbleichlösung auf den Tisch aufzustoßen, um den in Lösung befindlichen Stickstoff leichter zum Entweichen zu bringen. Ist aller Stickstoff in das Azotometer überführt, so wird nach einigem Stehen das Stickstoff-Volumen abgelesen und der Prozentgehalt an Stickstoff, genau wie von der Dumas'schen Methode her bekannt, berechnet.

Wir prüften diese Methode zunächst an der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4, deren Zusammensetzung wir an Hand ihrer Salze zuvor festgelegt hatten.

Photo-analyse der Diazo-naphthol-sulfon:äure-1.2.4: 0.6224 g Sbst. (luft-trocken): 61.9 ccm N (24°, 740 mm). — 0.5187 g Sbst.: 51.0 ccm N (20°, 740 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Ber. N 11.20. Gef. N 11.13, 11.16.

<sup>1)</sup> vergl. die voranstehende I. Mitteil. B. 64, 767 [1931].

Auch andere Diazoverbindungen wurden für Beleganalysen verwendet. Beispielsweise die Metallsalze des *p*-Diazo-diphenylamins, deren Zusammensetzung wir zuerst durch Metall-Analysen bestimmten; dann das Diphenylamin-*p*-diazoniumsulfat, das schon Ikuta erhalten und auf anderem Wege analysiert hatte<sup>2)</sup>; und zuletzt auch eine explosible und weniger licht-empfindliche Diazoverbindung, das 2.6-Dibrom-diazobenzol-4-sulfonsäure-anhydrid, dessen Zusammensetzung wir vorher auf anderem Wege ermittelten.

Photo-analyse des *p*-Diazo-diphenylamin-Chlorzinksalzes. 0.3106 g Sbst. (luft-trocken): 26.4 ccm N (31°, 748 mm).

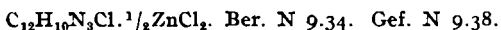


Photo-analyse des *p*-Diazo-diphenylamin-Mercurichloridsalzes. 0.5253 g Sbst. (luft-trocken): 26.4 ccm N (22°, 740 mm).

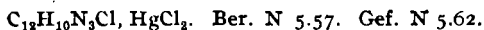


Photo-analyse des Diphenylamin-*p*-diazoniumsulfates. 0.5758 g Sbst. (luft-trocken): 49.0 ccm N (20°, 740 mm). — 0.5078 g Sbst. (luft-trocken): 44.0 ccm N (19°, 740 mm). — 0.3672 g Sbst. (luft-trocken): 31.8 ccm N (18°, 740 mm).

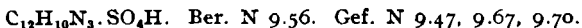
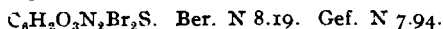


Photo-analyse des 2.6-Dibrom-diazobenzol-4-sulfonsäure-anhydrids. 0.2559 g Sbst. (luft-trocken): 47.4 ccm N (15°, 750 mm).



Stuttgart, im Januar 1931.

### 115. Irving E. Muskat und Barbara Knapp: Untersuchungen über konjugierte Systeme, VIII.: Die katalytische Hydrierung der geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens und der Vinyl-acrylsäure.

[Aus d. George Herbert Jones Laboratory der Universität Chicago.]

(Eingegangen am 12. Januar 1931.)

Fittig<sup>1)</sup> und Baeyer<sup>2)</sup> beobachteten zuerst, daß Verbindungen mit

1 2 3 4

konjugierten Doppelbindungen, C:C:C:C, vorzugsweise in 1.4- vor der 1.2- oder 3.4-Stellung reduziert werden. Diese anomale Additions-Reaktion konjugierter Verbindungen wurde von Thiele<sup>3)</sup> mittels seiner Theorie der „Partial-Valenzen“ erklärt. Thiele umfaßte mit seiner Theorie nicht nur die Addition von Wasserstoff an konjugierte Verbindungen, sondern auch die Addition aller Arten von Reagenzien, wie Halogene, Halogensäuren und Hypohalogenensäuren. Inzwischen ist gezeigt worden, daß bei letzteren Reagenzien die Addition sehr selten direkt in der 1.4-Stellung<sup>4)</sup> erfolgt. Im allgemeinen indessen führen die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten über die Reduktion von konjugierten Verbindungen zu

<sup>2)</sup> Ikuta A. 243, 281 [1888].

<sup>1)</sup> Fittig, A. 227, 46 [1888].

<sup>3)</sup> Baeyer, A. 251, 271 [1889], 256, 1 [1890]. <sup>4)</sup> Thiele, A. 306, 87 [1899].

<sup>4)</sup> s. Theoretische Diskussionen von Muskat u. Northrup, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4043 [1930].