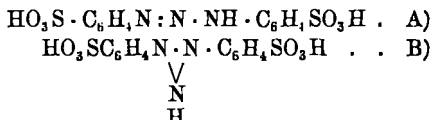


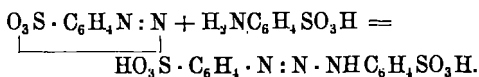
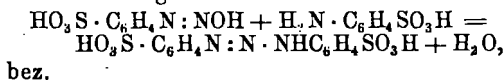
Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse der isomeren Formen der Diazoamido- verbindungen.

Von Dr. Wilhelm Vaubel.

Wie ich vor einiger Zeit zeigte¹⁾, existiren von der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure die beiden Formen:



Die Formel A ist diejenige, welcher der zuerst sich bildende Körper entspricht nach der Gleichung:



Die Versuchsbedingungen bei der Darstellung der schwer löslichen Form A waren folgende: 40 g sulfanilsaures Natron wurden in Wasser gelöst, mit 50 ccm einer 25-proc. Salzsäure versetzt und nach Zufügen von Eis zur Hälfte diazotirt. Hierzu wurden 50 g krystallisiertes Natriumacetat gegeben und die Mischung einige Zeit bei wiederholtem Umrühren sich selbst überlassen. Nach Bildung der Diazoamidoverbindung wurden 100 g Kochsalz eingetragen, sowie 50 ccm Salzsäure zugefügt. Es scheidet sich alsdann bei längerem Rühren die Diazoamidoverbindung in käsigen, dicken Flocken aus, die aus Krystallnadeln zusammengesetzt sind. Dabei ist zu bemerken, dass bei dieser Fällung noch immerwährend Eis in der Lösung vorhanden sein muss. Die Gesamtmenge der vorhandenen Flüssigkeit betrug 1200 ccm.

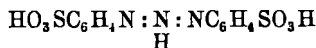
Mit Erhöhung der Temperatur geht nach dem Schmelzen des Eises die schwer lösliche Form A in die leicht lösliche Form B über, indem die gesammte Menge der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure sich wieder auflöst. Die betreffende Umwandlungstemperatur beträgt 10–14°. Demgemäss erhält man die leicht lösliche Form B direct, indem man die Ausfällung nach Erhöhung der Temperatur vor-

zunehmen versucht. Dabei genügt aber selbst die Herstellung einer ganz concentrirten Kochsalzlösung oder Zusatz von weiterer Salzsäure nicht, um die einmal umgewandelte Diazoamidoverbindung auszufällen. Erst bei Zusatz von sehr viel Eisessig (ca. 50 Proc. der Lösung) fällt die betreffende Verbindung in Form eines gelbbraunen Niederschlages aus. Da es unmöglich ist, auf diese Weise ein absolut reines Präparat zu erhalten, habe ich mich damit begnügt, das Verhältniss von Stickstoff zu Schwefel, sowie die Menge des mit Salzsäure abspaltbaren Stickstoffs festzustellen. Die betreffenden Resultate zeigten eine gute Übereinstimmung.

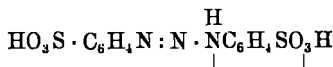
Die beiden Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäuren zeigen also folgendes verschiedene Verhalten:

Form A.	Form B.
a) Schwerer löslich.	Sehr leicht löslich.
b) Krystallisirt in hellgelben feinen Nadeln.	Gelbbraunes Pulver.
c) Wandelt sich bei Temperaturerhöhung in Form B um (10 bis 14° C.).	Nicht umwandelbar.
d) Liefert beim Trocknen auf dem Wasserbade Amidoazoverbindung neben etwas Zersetzung.	Bleibt unverändert (ist aber auch etwas verunreinigt mit Natriumacetat).

Nachdem ich so die Existenz zweier isomerer Formen von Diazoamidoverbindungen festgestellt hatte — wobei für Form B auch die von R. Walther²⁾ vorgeschlagene Formulirung



sowie für Form A in Folge ihrer Schwerlöslichkeit auch die Formel



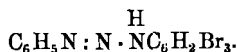
in Frage kommen kann —, habe ich mich mit der Untersuchung anderer hierher gehöriger Substanzen beschäftigt.

Als erster derartiger Körper kam das durch Diazotiren von Anilin und Einwirkung dieser Verbindung auf eine alkoholische Lösung von Tribromanilin erhaltliche Product zur Untersuchung, also das Tribromdiazoamidobenzol von der für Form A gültigen

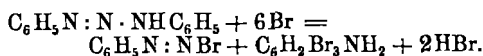
¹⁾ W. Vaubel, Zeitschr. angew. Chem. 762, 1900.

²⁾ R. Walther, Journ. pr. Chem. 51, 528, 581, 1895.

Formel

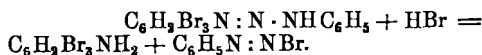


Für die weitere Untersuchung dieses bereits von Silberstein²⁾ aus Tribromdiazobenzolnitrat und Anilin dargestellten Körpers habe ich die Bromierungsmethode angewandt. Wie schon Kekulé gefunden hat, wird Diazoamidobenzol durch Brom in Diazobenzol und Tribromanilin zerlegt nach der Gleichung:

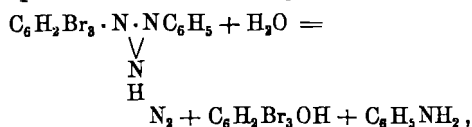


Diese Reaction lässt sich nun auch zur titrimetrischen Bestimmung verwenden. Als Beispiel sei die Bestimmung des Diazoamidobenzols gegeben. Man löst die zu untersuchende Menge in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und Bromkaliumlösung und titriert mit Bromatlösung bis zur eintretenden, bleibenden Reaction auf Jodkaliumstärkepapier. Es wird gerade so viel Brom verbraucht, als zur Bildung von Tribromanilin erforderlich ist neben Bildung der äquivalenten Menge der Diazoverbindung. Der Endpunkt ist sehr gut erkennbar.

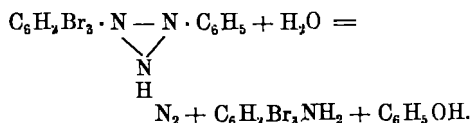
Mit Hilfe dieser Methode lässt sich also nachweisen, in welcher Richtung die Zersetzung verläuft, oder welche der beiden isomeren Formen vorhanden, oder welche von beiden im Überschuss vorhanden ist, bez. in welcher Richtung der Zerfall am leichtesten vor sich geht. Die Untersuchung ergab, dass in dem auf die vorher beschriebene Weise frisch hergestellten Tribromdiazamidobenzol bei der Einwirkung von Brom ein Zerfall in Tribromanilin und Diazobenzol stattfindet, indem also nur geringe Mengen von Bromatlösung bei dem in Eisessig unter Zusatz von Kaliumbromidlösung gelösten Diazoamidokörper verbraucht wurden. Die Zersetzung findet also in folgender Richtung statt:



Zersetzt man das von mir aus Tribromanilin und Diazobenzolchlorid oder das von Silberstein aus Tribromdiazobenzolnitrat und alkoholischer Anilinlösung dargestellte Product mit Salzsäure, so bildet sich in beiden Fällen nicht Tribromphenol und Anilin entsprechend der Gleichung:



sondern Tribromanilin und Phenol nach der Gleichung:



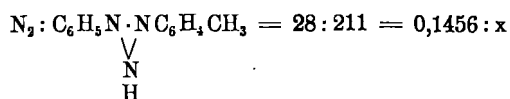
Dies ergibt sich aus der Unlöslichkeit des erhaltenen ausgeschiedenen Products in Natronlauge, in welcher Tribromanilin unlöslich, Tribromphenol dagegen löslich ist.

Zur weiteren Untersuchung kam die aus Diazobenzol und p-Toluidin dargestellte Diazoamidoverbindung, die wir als Diazoamidobenzoltoluol bezeichnen können. Um die betreffende Substanz in möglichst frischem Zustande, also etwa noch der Form A entsprechend, untersuchen zu können, wurde die Diazoamidoverbindung direct nach dem Abfiltriren in feuchtem Zustande in Eisessig gelöst und ein Theil davon herauspipettirt.

Bei der darauf folgenden Bromirung und Bestimmung des beim Erhitzen mit Salzsäure austreibbaren Stickstoffs ergab sich, dass

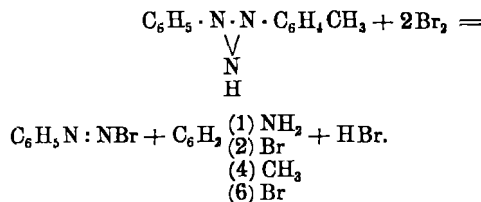
50 ccm substituirten 1,0944 g Brom,
50 ccm lieferten 180 ccm $\text{N}_2 = 145,6 \text{ mg } \text{N}_2$.

In den 50 ccm waren also vorhanden:

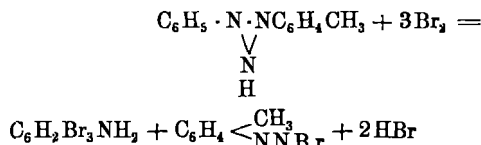


$x = 1,1 \text{ g Diazoamidoverbindung.}$

Diese 1,1 g Diazoamidoverbindung hätten nun, falls die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen wäre:



0,83 g Brom substituiren müssen, dagegen aber bei Zugrundelegung folgender Gleichung:



1,25 g Brom.

In Wirklichkeit wurden substituirt 1,0944 g Brom. Somit ist die Zersetzung etwa zu 60 Proc. nach der zweiten Gleichung vor sich gegangen und zu etwa 40 Proc. nach der ersten. Wahrscheinlich war bei allen diesen Versuchen in Folge der verschiedenen Manipulationen sowie der Temperaturerhöhung in überwiegender Weise die Form B vorhanden.

Die weitere Ausdehnung dieser Untersuchungsmethode auf andere substituirten Amidoderivate der aromatischen Reihe ver-

²⁾ Silberstein, Journ. pr. Chem. 27, 121.

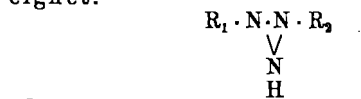
spricht uns noch die Möglichkeit einer weiteren Vertiefung unserer Anschauungen in Betreff des Verhältnisses zwischen räumlicher Anordnung und Reaktionsvermögen dieser Verbindungen.

Die in Betreff der Diazoamidverbindungen gefundenen Resultate sind also folgende:

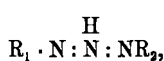
Es existiren verschiedene isomere, d. h. tautomere Formen bei den Diazoamidverbindungen, von denen die eine leicht in die andere übergehen kann. Der umgekehrte Vorgang ist bis jetzt noch nicht durch directe Darstellung der primären Form aus der secundären beobachtet worden. Dagegen ist diese Annahme wohl bei verschiedenen Reactionen zu machen, bei denen die Existenz der primären Form als Zwischenverbindung sehr wahrscheinlich ist.

Die secundäre Form ist die stabile und beruht auf ihrer Existenz die Erscheinung der Identität der Körper, welche man durch Diazotiren von X und nachherige Einwirkung auf Y oder durch Diazotiren von Y und nachherige Einwirkung auf X erhält, eine Erscheinung, die schon von Peter Griess beobachtet worden ist.

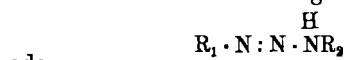
Zur Erklärung dieser Thatsachen ist die Annahme einer der folgenden Formeln für die secundäre Form geeignet:



oder



während für die primäre Form die gewöhnliche Formulierung



oder



anzunehmen ist.

Bei der Zerlegung der primären bez. secundären Form durch Salzsäure unter Erwärmen bez. bei der Bromirung bleibt die Amidogruppe an dem mit elektronegativen Substituenten behafteten Benzolrest haften, wie das vorerwähnte Beispiel der aus Tribromanilin und Anilin erhältlichen Diazoamidoverbindung zeigt, sowie eine Beobachtung von E. Bamberger⁴⁾, wo-

⁴⁾ E. Bamberger, Ber. 28, 839, 1895. Vgl. auch Nölting und Binder, Ber. 20, 3013, 1887, die beobachteten, dass Diazobenzolchlorid nicht auf p-Nitranilin wirkt.

nach p-Nitrodiazoamidobenzol aus p-Nitrosoisodiazobenzol und Anilin mit verdünnter Schwefelsäure in Phenol und p-Nitranilin zerfällt. Mit Brom findet der gleiche Zerfall statt in Diazo-benzolbromid und Bromnitranilin.

Die mechanischen Hilfsmittel aus Steinzeug zum Hochbefördern von Säuren mit specieller Berücksichtigung des neuen Pulsometers „Automobil“¹⁾

Von Dr. G. Plath.

In der chemischen Industrie ist es täglich immer wieder und wieder erforderlich, Flüssigkeiten, saure oder alkalische, hochzubefördern. Von den Mitteln, die dem Techniker hierfür zur Verfügung stehen, möchte ich nur die mechanischen Hilfsmittel einer näheren Beleuchtung unterziehen und von diesen auch nur solche, welche ohne Weiteres für alle Säuren, auch Salpetersäure, dienen können, also diejenigen aus Steinzeug oder Thon.

Da man bislang Paternosterwerke aus Thon oder Steinzeug für Säuren noch nicht hergestellt hat, so kommen nur folgende 3 Arten der Beförderung in Betracht:

1. das Hochsaugen mittels Vacuum,
2. das Hochdrücken durch Kraft (Pumpen aller Art),
3. das Hochdrücken durch Pressluft (Montejus und Pulsometer).

1. Hochsaugen durch Vacuum.

Dem Hochförderungsmittel durch Vacuum haftet natürlich der Nachtheil an, dass man nicht über eine Atmosphäre gehen kann, und wenn man als Durchschnitt das specifische Gewicht 1,5 zu Grunde legt, so ist die erreichbare Höhe unter Berücksichtigung der Reibung nicht über 5—5½ m zu bemessen. Aber unter Umständen ist dies schon genügend. Bei dem Valentinier Apparat, dem Apparat zur Zersetzung von Salpeter im Vacuum, bei dem es sich darum handelt, die im tiefliegenden Sammel- und Mischgefäß befindliche fertige Säure 2—3 m über den Fussboden zu heben, um sie dann bequem abfüllen zu können, lässt sich diese Einrichtung in Verbindung mit der bekannten Mischvorrichtung, System Dr. Plath (Fig. 1), für die Säure vorzüglich benutzen, und wenn auch irgend welche erhebliche Höhen bei diesem Apparat natürlich nicht in Betracht kommen, so ist er für geringe Höhen deshalb recht werthvoll, weil er bei Vacuumdestillation kostenlos arbeitet, da das Vacuum in diesem Falle ja doch vorhanden ist.

Eine unbequeme Eigenschaft hat der Apparat jedoch, er ist nicht automobil, d. h. nicht zu bethätigen, ohne dass nicht ein Arbeiter die

¹⁾ Nach einem Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein deutscher Chemiker, am 16. April 1902.