

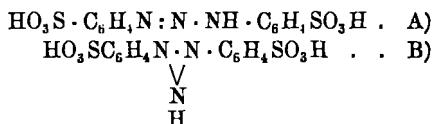
# **Zeitschrift für angewandte Chemie.**

1902, Heft 47.

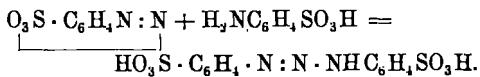
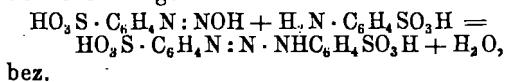
## Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse der isomeren Formen der Diazoamido- verbindungen.

Von Dr. Wilhelm Vaubel.

Wie ich vor einiger Zeit zeigte<sup>1)</sup>), existieren 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 Diazoamidooverbindung wurden 100 g Kochsalz eingetragen, sowie 50 ccm Salzsäure zugefügt. Es scheidet sich alsdann bei längerem Rühren die Diazoamidooverbindung in käischen, 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 Gesammtmenge der vorhandenen Flüssigkeit betrug 1200 ccm.

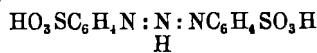
Mit Erhöhung der Temperatur geht nach dem Schmelzen des Eises die schwer lösliche Form A in die leicht lösliche Form B über, indem die gesamte Menge der Diazoamido-benzol-p-disulfosäure sich wieder auflöst. Die betreffende Umwandlungstemperatur beträgt 10–14°. Demgemäß erhält man die leicht lösliche 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 Diazoamidooverbindung 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.

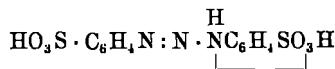
Die beiden Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäuren zeigen also folgendes verschiedene Verhalten:

Form A.	Form B.
a) Schwerer löslich.	Sehr leicht löslich.
b) Krystallisiert 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. Walther<sup>2)</sup> vorgeschlagene Formulierung



sowie für Form A in Folge ihrer Schwerlöslichkeit auch die Formel



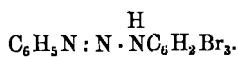
in Frage kommen kann —, habe ich mich mit der Untersuchung anderer hierher gehöriger Substanzen beschäftigt.

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

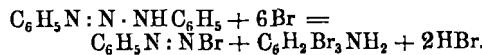
<sup>1)</sup> W. Vaubel, Zeitschr. angew. Chem. 762, 1900.

<sup>2)</sup> R. Walther, Journ. pr. Chem. **51**, 528, 581, 1895.

Formel

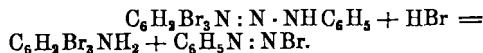


Für die weitere Untersuchung dieses bereits von Silberstein<sup>3)</sup> aus Tribromdiazo-benzolnitrat und Anilin dargestellten Körpers habe ich die Bromirungsmethode angewandt. Wie schon Kekulé gefunden hat, wird Diazoamidobenzol durch Brom in Diazobenzol und Tribromanilin zerlegt nach der Gleichung:

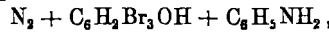
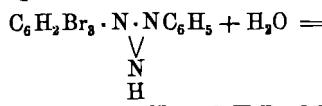


Diese Reaction lässt sich nun auch zur titrimetrischen Bestimmung verwenden. Als Beispiel sei die Bestimmung des Diazoamido-benzols gegeben. Man löst die zu untersuchende Menge in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und Bromkaliumlösung und titriert mit Bromatlösung bis zur eintretenden, bleibenden Reaction 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.

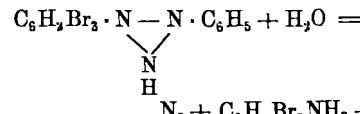
Mit Hülfe dieser Methode lässt sich also nachweisen, in welcher Richtung die Zersetzung verläuft, oder welche der beiden isomeren Formen vorhanden, oder welche von beiden im Überschuss vorhanden ist, bez. in welcher Richtung der Zerfall am leichtesten vor sich geht. Die Untersuchung ergab, dass in dem auf die vorher beschriebene Weise frisch hergestellten Tribromdiazoamidobenzol 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 Diazoamido-körper verbraucht wurden. Die Zersetzung findet also in folgender Richtung statt:



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



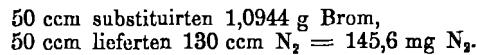
sondern Tribromanilin und Phenol nach der Gleichung:



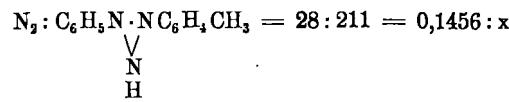
Dies ergiebt sich aus der Unlöslichkeit des erhaltenen ausgeschiedenen Products in Natronlauge, in welcher Tribromanilin unlöslich, Tribromphenol dagegen löslich ist.

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

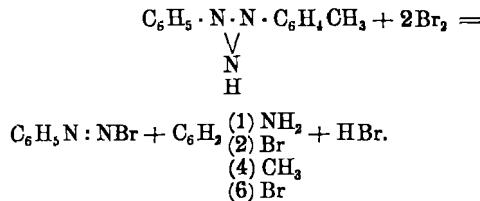


In den 50 ccm waren also vorhanden:

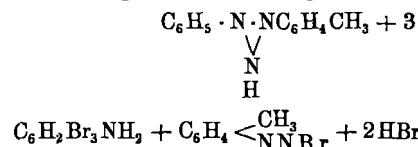


$$x = 1,1 \text{ g Diazoamidoverbindung.}$$

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-

<sup>3)</sup> Silberstein, Journ. pr. Chem. 27, 121.

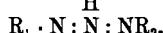
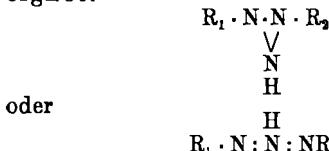
spricht uns noch die Möglichkeit einer weiteren Vertiefung unserer Anschauungen in Betreff des Verhältnisses zwischen räumlicher Anordnung und Reactionsvermögen dieser Verbindungen.

Die in Betreff der Diazoamido-  
verbindungen gefundenen Resultate  
sind also folgende:

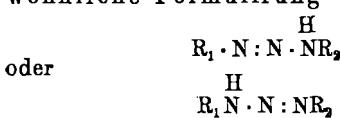
Es existiren verschiedene isomere,  
d. h. tautomere Formen bei den Diazo-  
amidoverbindungen, von denen die eine  
leicht in die andere übergehen kann.  
Der umgekehrte Vorgang ist bis jetzt  
noch nicht durch directe Darstellung  
der primären Form aus der secundären  
beobachtet worden. Dagegen ist diese  
Annahme wohl bei verschiedenen  
Reaktionen 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 Er-  
scheinung der Identität der Körper,  
welche man durch Diazotiren von X  
und nachherige Einwirkung auf Y  
oder durch Diazotiren von Y und nach-  
herige 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 ge-  
eignet:



während für die primäre Form die ge-  
wöhnliche Formulierung



anzunehmen ist.

Bei der Zerlegung der primären  
bez. secundären Form durch Salzsäure  
unter Erwärmung bez. bei der Bromirung  
bleibt die Amidogruppe an dem mit  
elektronegativen Substituenten be-  
hafteten Benzolrest haften, wie das  
vor erwähnte Beispiel der aus Tribromo-  
anilin und Anilin erhältlichen Diazo-  
amidoverbindung zeigt, sowie eine  
Beobachtung von E. Bamberger<sup>4)</sup>, wo-

nach p-Nitro diazoamidobenzol 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“.<sup>1)</sup>

Von Dr. G. Plath.

In der chemischen Industrie ist es täglich  
immer wieder und wieder erforderlich, Flüssig-  
keiten, 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 herge-  
stellt 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 (Mon-  
tejus 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 spezifische Ge-  
wicht 1,5 zu Grunde legt, so ist die erreichbare  
Höhe unter Berücksichtigung der Reibung nicht  
über 5—5½ m zu bemessen. Aber unter Um-  
ständen ist dies schon genügend. Bei dem Val-  
lentiner Apparat, dem Apparat zur Zersetzung  
von Salpeter im Vacuum, bei dem es sich darum  
handelt, die im tiefliegenden Sammel- und Misch-  
gefäß befindliche fertige Säure 2—3 m über den  
Fussboden zu heben, um sie dann bequem ab-  
füllen zu können, lässt sich diese Einrichtung in  
Verbindung mit der bekannten Mischvorrichtung,  
System Dr. Plath (Fig. 1), für die Säure vor-  
züglich 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 unbedeckte Eigenschaft hat der Apparat  
jedoch, er ist nicht automobil, d. h. nicht zu  
betätigen, ohne dass nicht ein Arbeiter die

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

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