

während gewöhnlicher Weinstein unter denselben Bedingungen eine Rechtsdrehung von 0.78° zeigte¹⁾). Die Differenz liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

247. Eug. Bamberger: Ueber die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde.

[XXVII. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Ich habe vor Kurzem¹⁾ dargethan, dass sich normale und Isodiazometallsalze gegen Säuren sehr verschieden verhalten; erstere liefern gelbe »Diazoanhydride«, letztere dagegen Hydroxyde von der Formel $\text{Alph. N}_2 \cdot \text{OH}$ (resp. + n. H_2O), deren Farbe den zugehörigen Salzen entspricht. Ich gebe im Folgenden als Nachtrag die in jener Abhandlung noch nicht enthaltenen experimentellen Belege, insbesondere die Daten der (bisher noch nicht ausgeführten) Analysen freier Isodiazohydroxyde.

Im Anhang ist das Verhalten des *p*-Nitroisodiazobenzols gegen das Phenylhydrazone des *as*-Methylphenylhydrazins besprochen.

p-Nitroisodiazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$

zersetzt sich zwar beim Aufbewahren, doch anfänglich — innerhalb der ersten 3—4 Stunden — so ausserordentlich langsam, dass die Zusammensetzung der Verbindung gleichwohl sicher festgestellt werden konnte. Das frisch dargestellte und wiederholt zwischen Fliesspapier abgepresste Präparat wurde nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Verweilen im Vacuum-Schwefelsäureexsiccator analysirt; derartige Proben (im Gewicht von 0.3 g) nahmen bei weiterem Trocknen innerhalb $1\frac{1}{2}$ Std. nicht mehr ab als um 0.2—0.4 mg.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{OH}$.

Procente: C 43.11, H 3.00.

Gef. » » 42.6, 42.93, » 3.33, 3.19.

Die Stickstoffbestimmungen, deren Resultate übrigens auch ziemlich genau zu obiger Formel stimmen, sind schwierig ausführbar (da die luftverdrängende Kohlensäure bereits Stickstoff fortzuführen scheint) und aus diesem Grunde nicht hinreichend vertrauenswürdig, um hier angeführt zu werden.

¹⁾ Der früher gefundene Werth 1.2° (diese Berichte 27, 397) ist demnach für Natriumlicht zu hoch.

²⁾ Diese Berichte 29, 446.

Die Zusammensetzung des lufttrocknen Nitroisodiazobenzolnatriums ergab sich in Uebereinstimmung mit der Formel $C_6H_4^{NO_2}N_2ONa + 2H_2O$; Schraube und Schmidt²⁾ fanden nur ein Moleköl Wasser. Das Product wurde analysirt, nachdem es im offenen Kaliexsiccator bis zur Gewichtsconstanz (48 resp. 62 Stunden) getrocknet worden war:
Wasserbestimmung: Abnahme im Vacuum über H_2SO_4 bis zur Constanze.

Analyse: Ber. für $2H_2O$.

Procente: 16.

Gef. » 15.86, 16.1.

Zunahme des wasserfreien Salzes an der Luft (in 40 Std.).

Analyse: Ber. für $2H_2O$.

Procente: 19.05.

Gef. » 18.86.

Natriumbestimmung: Im lufttrocknen Salz:

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2)N_2ONa + 2H_2O$.

Procente: 10.22.

Gef. » 9.85, 9.87, 10.22.

Im wasserfreien Salz.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NO_2)N_2ONa$.

Procente: 12.17.

Gef. » 11.75.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete, hell eigelbe Salz nimmt das Krystallwasser aus der Luft wieder auf, indem es sich intensiver färbt³⁾ und merkbar erwärmt.

p-Nitroisodiazobenzolsilber — bisher auch nicht analysirt — ist im Sinne der Formel $C_6H_4^{NO_2}N_2O Ag$ zusammengesetzt:

Analyse: Ber. Procente: Ag 39.41.

Gef. » » 39.8—39.4.

Warnend erwähne ich, dass das Analysenpräparat einmal ziemlich heftig (ohne merkbare Veranlassung) detonirte, als es aus dem Exsiccator herausgenommen werden sollte.

Der mit allem Vorbehalt ausgesprochenen Vermuthung Goldschmidt's³⁾, dass »das *p*-Nitrodiazobenzolhydroxyd in die Reihe der gewöhnlichen Diazokörper gehört«, vermag ich mich vorläufig nicht anzuschliessen; das Natriumsalz verhält sich wenigstens Säuren gegenüber in der charakteristischen Weise der Isodiazosalze und

¹⁾ Diese Berichte 27, 519.

²⁾ Vergl. Schraube und Schmidt, diese Berichte 27, 519. Die oben mitgetheilten Analysen sind von den HH. Dr. Meimberg und Meyenberg ausgeführt.

³⁾ Diese Berichte 28, 2026.

gänzlich abweichend von den normalen Verbindungen. Auch die Thatssache, dass es nicht möglich war, das *p*-Nitrodiazobenzolsalz — resp. -hydroxyd mittels Methylalkohol in den entsprechenden Diazoester zu verwandeln¹⁾, spricht nicht zu Gunsten der erwähnten Hypothese.

Isodiazobenzol- und *p*-toluol

erwiesen sich zu zersetzblich, als dass man sie hätte analysiren können. Sie scheiden sich bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zur stark gekühlten Lösung der Isodiazometallsalze als farblose, leicht durch Aether extrahirbare Oele²⁾ ab, welche sich bereits während des Abdunstens ihrer ätherischen Lösung trotz Anwendung der üblichen Cautelen fast vollständig unter Hinterlassung eines braunen Harzes zersetzen. Von Alkalien und Ammoniak werden sie unter Rückbildung der Isodiazometalle momentan gelöst. Wünscht man Isodiazobenzol ganz frei von normaler Diazoverbindung zu erhalten, so empfiehlt es sich, zur eiskalten Lösung des Kaliumsalzes die etwas weniger als einem Aequivalent entsprechende Menge Natriumbicarbonat, in Eiswasser aufgeschlämmt, hinzuzufügen; das mittels (bereits zuvor darüber geschichteten) Aethers extrahierte Isodiazohydroxyd zeigt alsdann, mit Natronlauge aufgenommen, lediglich Iso- und keine normale Diazoreaction.

Iso-*p*-diazotoluolkalium konnte nicht auf die übliche Weise (Einwirkung erhitzten, conc. Kalis auf das Diazoniumsalz) sondern nur auf einem Umweg in reinem Zustand — farblos und gut krystallisiert — erhalten werden: normales Diazotoluolkalium wurde durch einständiges Liegenlassen an der Luft in das »Isomere« verwandelt und alsdann mittels Alkoholäther wiederholt umkrystallisiert; auf diese Weise erschien das Isosalz in Form silberweisser, perlmutterglänzender Blättchen, welche sich wie das niedere Homologe verhalten.

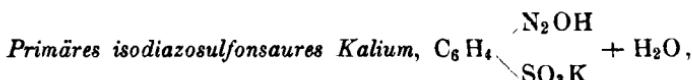
Andere Isodiazohydroxyde (z. B. die des *p*-Chlor- und *p*-Bromanilins³⁾), des β -Naphthylamins u. s. w.) scheiden sich zwar als glänzend krystallinische, weisse Niederschläge ab, verharzen bezw. verkohlen indess selbst bei niederer Temperatur so schnell, dass Analysen unausführbar waren.

Das einzige Isodiazohydroxyd, welches ich bisher ausser dem *p*-nitriten zur Analyse brachte — von allen mir bekannten das beständigste — war

¹⁾ Diese Berichte 29, 448.

²⁾ An der Existenzfähigkeit des freien Isodiazobenzols ist also wohl nicht zu zweifeln, vergl. Schraube und Schmidt, Diese Berichte 27, 517.

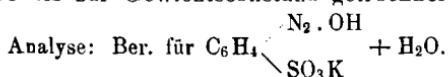
³⁾ Diese Berichte 28, 406, Zeile 3 von oben steht (als Folge eines Druck- oder Schreibfehlers?) »gelben« statt »weissen«.



leicht aus dem entsprechenden Dikaliumsalz herstellbar. Zur Darstellung des letzteren wurden 15 g Diazosulfanilsäure¹⁾ bei 0° durch die nötige Menge Kalilauge und 20 ccm Wasser in Lösung gebracht und nach Zusatz von 100 ccm 60 prozentigem Kali bis zur Abscheidung eines Krystallmagnas gekocht; nach abermaligem Hinzufügen von 30 ccm heißem Wasser wurde das Salz von der erkalteten Flüssigkeit abgesaugt und durch Eintragen in Eiswasser und Ausfällen mit absolutem Alkohol gereinigt.

Essigsäure scheidet aus seiner (stark gekühlten) Lösung das in der Ueberschrift bezeichnete Hydroxyd als glänzend krystallinischen, weissen Niederschlag ab, welcher die typische Isodiazoreaction zeigt. In kaltem Wasser schwer löslich, erheilt es demselben doch deutlich saure Reaction; kochendes Wasser zersetzt es unter stürmischer Gasentwicklung und Rothfärbung.

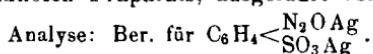
Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen das primäre Salz momentan auf, um es beim Ansäuern wieder abzuscheiden. Das trockne Präparat ist gut haltbar, so dass es im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden konnte.



Procente: C 27.90, H 2.72, N 10.85, S 12.41, K 15.12.

Gef. » » 28.00, » 3.26, » 10.70, » 12.87, 12.92, » 15.32.

Silbernitrat fällt aus der eiskalten Lösung das Disilbersalz in weissen, voluminösen, bald glänzend-krystallinisch werdenden Flocken, welche durch kochendes Wasser unter Bräunung und Gasentwicklung zersetzt werden. Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparats, ausgeführt von Dr. Weiler:



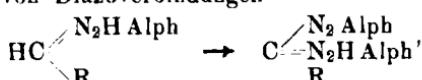
Procente: C 17.3, H 0.97, Ag 51.92,

Gef. » » 17.5, » 1.30, » 51.40, 51.50.

Das Silber wurde als Metall gewogen, erhalten durch Reduction des zunächst ausgefällten Chlorsilbers im Wasserstoffstrom.

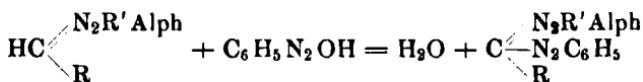
Einwirkung von Nitroisodiazobenzol auf Benzaldehydmethylphenylhydrazone.

Die Umwandlung von Alphylhydrazenen in Formazylkörper unter der Einwirkung von Diazoverbindungen



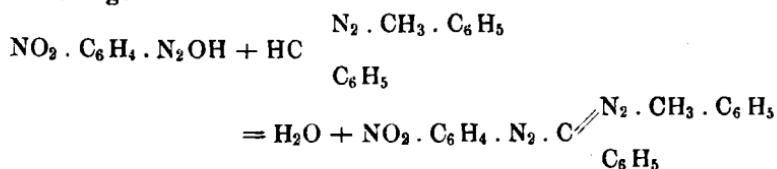
¹⁾ Welche übrigens einen scharfen Verpuffungspunkt zeigt, der je nach der Erhitzungsart bei 129.5—130.5° liegt.

im Allgemeinen leicht ausführbar, findet nach v. Pechmann's Beobachtung nicht statt, wenn die dem Hydrazon zu Grunde liegende Hydrazinbasis secundärer Natur ist. Der in der Gleichung



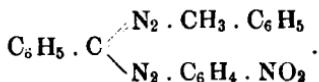
ausgedrückte Process konnte von ihm nicht realisirt werden¹⁾.

Mit dem freien *p*-Nitroisodiazobenzolhydroxyd beschäftigt, unterwarf ich dasselbe auch der Einwirkung des Benzaldehydmethylphenylhydrazons und überzeugte mich, dass in diesem Fall die Formazylbildung thatsächlich eintritt²⁾; wie mir scheint, im Sinne folgender Gleichung:



Die Reaction vollzieht sich mit auffallender Langsamkeit und vielleicht aus diesem Grunde nur in untergeordnetem Betrage, denn das schnell veränderliche Nitroisodiazobenzol wird bereits grössttentheils der Selbstzersetzung erlegen sein, bevor die Wirkung des Hydrazons beendet ist; in der That beobachtet man Gasentwicklung während der Reaction.

*Phenyl-a-p-Nitrophenyl-h-phenylmethylformazyl*³⁾,



5 g *p*-Nitroisodiazobenzol wurden in eine auf — 5° abgekühlte Lösung von 6 g Benzylidenmethylphenylhydrazon in 400 g absolutem Alkohol eingetragen; die erst nach etwa 10 Minuten bemerkbare schwache Färbung vertieft sich im Verlauf mehrerer Stunden be-

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 27, 1680. Alkalisches Diazobenzol verwandelt auch nur solche aliphatischen Ketone und Aldehyde in Formazylkörper, welche die Atomgruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ enthalten (diese Berichte 27, 147) und reagiert mit Methylacetessigester nicht ohne gleichzeitige Abspaltung von Acetyl (Lieb. Ann. 247, 208 und diese Berichte 25, 3553). Diese beiden und die im Text angeführte Thatsache sind vielleicht unter demselben Gesichtspunkt zu betrachten und weisen darauf hin, dass Diazobenzol unter Umständen nur als Nitrosamin zu reagiren vermag.

²⁾ Zu betonen ist, dass hier ein freies Diazohydroxyd verwendet wurde, während normale Diazokörper in alkalischer (oder essigsaurer) Lösung zur Einwirkung kamen.

³⁾ Bez. der Nomenclatur, s. diese Berichte 25, 3207.

trächtlich unter gleichzeitiger Abscheidung braunrother Kryställchen. Nach 24ständigem Steben bei 0° wird der nur 0.5 g betragende Niederschlag abfiltrirt. Wiederholt aus siedendem Amylalkohol und kochendem Benzol umkristallisiert, bildet er braunrothe, metallisch schimmernde, bronceglänzende Nadelchen vom Schmp. 201—202°, welche die charakteristischen Eigenschaften der Formazylverbindungen z. B. auch die intensive (in diesem Fall violetrothe) Farbe der concentrierten schwefelsauren Lösung zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 66.85, H 4.74, N 19.5.

Gef. » » 66.12, 67.45, » 5.05, 5.16, » 19.78, 19.5, 19.40.

Aus dem Filtrat jener 0.5 g konnte nichts Anderes als unverändertes Hydrazon abgeschieden werden.

Zürich. Chemisch-analytisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

248. Eug. Bamberger: Schlusserklärung.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In Bezug auf die Vertheidigung, mit welcher Hr. Hantzsch meine Experimentalkritik beantwortet hat, bemerke ich, dass sich Jeder, welcher Hrn. Hantzsch's frühere und jetzige Abhandlung und die meinige genau vergleicht, von der Richtigkeit folgender Aussprüche überzeugen kann (zur Erleichterung der Controlle stelle ich unten die Citate aus den 3 Abhandlungen¹⁾ neben einander):

1. Ein grosser Theil seiner früheren Behauptungen wird jetzt von Hrn. Hantzsch selbst auf Beobachtungsfehler zurückgeführt und nicht mehr aufrecht erhalten; diese Dinge, im Lichte der damaligen Darstellungsweise theoretisch wichtig erscheinend, sinken — nun sie als irrthümlich zugegeben werden — zu unwesentlichen Nebensachen herab^{2).}

2. Es wird ohne jeden ersichtlichen Grund die selbstverständliche Thatsache angezweifelt, dass ich »andauernd³⁾ bei 0° und überhaupt bei Luftabschluss operirt habe«!

3. Verschiedene Versuche sind jetzt von Hrn. Hantzsch unter wesentlich anderen Bedingungen ausgeführt als den früher angegebenen, daher auch unter anderen als den bei meiner Controlle benutzten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2002; 29, 564 und 1059.

²⁾ Diese Berichte 28, 2011—2012; 29, 571—576, 752—753, 1064. Ferner: 28, 2010—2011; 29, 569—571 und 1062—1063.

³⁾ Diese Berichte 29, 565, 1060.