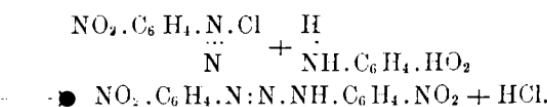


132. H. Th. Bucherer und S. Wolff: Zur Kenntnis des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids.

(Eingegangen am 26. Februar 1909.)

Der vorliegenden Arbeit lag ursprünglich die Absicht zugrunde, vergleichende Versuche über die quantitative Bestimmung der Zwischenprodukte der Azofarben-Industrie (der sogenannten Azokomponenten) durchzuführen. Auf die Brauchbarkeit der Diazolösung speziell aus *p*-Nitranilin für den vorgenannten Zweck ist von H. Th. Bucherer<sup>1)</sup> bereits hingewiesen worden. (Neben dieser Methode, welche die quantitative Bildung der Azofarbstoffe aus ihren Komponenten zur Voraussetzung hat, kommt für den Vergleich noch die Bestimmung der Aminoverbindungen durch  $HNO_2$  in Betracht und ferner eine Methode, die auf der Einwirkung der Halogene auf Amino- und Hydroxyl-Verbindungen beruht.

Für die quantitative Durchführung der *p*-Nitranilin-Methode war es zunächst nötig, eine Diazolösung zu bereiten, die vollkommen frei von  $\text{HNO}_2$  ist, da ja ein Gehalt an freiem  $\text{HNO}_2$  Nebenreaktionen hervorruft, welche die Genauigkeit der Resultate ungünstig beeinflussen. Die Versuche wurden deshalb einerseits in der Weise durchgeführt, daß das angewendete *p*-Nitranilin genau mit der theoretisch erforderlichen Menge  $\text{NaNO}_2$  diazotiert wurde; ein zu großer Überschuß an Salzsäure wurde hierbei ebenfalls vermieden. Aus dieser Arbeitsweise ergibt sich aber wiederum insofern eine Schwierigkeit, als durch sie die nach folgender Gleichung verlaufende Bildung von *p*-Dinitrodiazo-aminobenzol begünstigt wird:



Die Entstehung der Diazoaminoverbindung kann jedoch vollständig vermieden werden, wenn nur mit Sorgfalt in der früher<sup>2)</sup> angegebenen Weise gearbeitet wird. Man erhält alsdann eine vollkommen klare Diazolösung von fahler Farbe, an der der richtige Verlauf der Reaktion zu erkennen ist. Zeigt dagegen die Diazolösung ein deutlich gelbes, grünlich fluoreszierendes Aussehen, so ist dies ein Zeichen dafür, daß der Versuch nicht in normaler Weise verlaufen ist.

Von C. G. Schwalbe<sup>2)</sup> ist andererseits schon die Bereitung einer sogenannten nitritfreien Diazolösung beschrieben worden, und zwar

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1907, 877. <sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Farben- und Textil-Industrie 1905, 436.

erhielt er diese durch Umwandlung der Diazoverbindung in das Isodiazotat (Nitrosamin-Paste (mittels Natronlauge und durch Auswaschen des Isodiazotats mit gesättigter Chlornatrium-Lösung. Die Rückverwandlung des Isodiazotats erfolgt in üblicher Weise durch Einwirkung von Salzsäure.

Bei der Nachprüfung dieser Methode zeigte es sich aber, daß die Diazolösung trotz sorgfältigen Auswaschens des Isodiazotats immer noch die Jodstärke-Reaktion ergab.

Eine Probe der Isodiazotat-Paste sollte mit Essigsäure behandelt, falls Nitrit noch vorhanden wäre, die Jodstärke-Reaktion sofort zeigen. Nach unseren Beobachtungen trat die Reaktion aber stets erst nach einiger Zeit auf, obwohl, wie eigens zu diesem Zweck festgestellt wurde, eine Mischung aus verdünnter Essigsäure und Nitrit momentan die Jodstärke-Reaktion zeigt.

Dies führte uns zu der Annahme, daß nicht überschüssiges  $\text{NaNO}_2$  als Veranlassung zu der oben erwähnten auffallenden Erscheinung anzusehen ist, sondern daß vielmehr die Einwirkung der Essigsäure zunächst die Entstehung einer geringen Menge Diazoniumverbindung zur Folge hat, die in wäßriger Lösung alsdann eine hydrolytische Spaltung erfährt und so freie  $\text{HNO}_2$  entstehen läßt, nach folgendem Schema:



wobei R den Rest  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2$  bedeutet.

Es zeigte sich ferner, daß dieselbe Reaktion — Blaufärbung des Jodkalium-Stärke-Papiers — bei der Behandlung der Isodiazotat-Paste mit verdünnter Salzsäure sofort auftritt, was wohl durch die größere Acidität der Salzsäure, die eine raschere Umwandlung in die Diazoniumverbindung bewirkt, zu erklären ist.

Die aus der soeben erwähnten Annahme der hydrolytischen Spaltung des Diazoniumchlorids zu ziehenden Schlußfolgerungen sollten nunmehr experimentell geprüft werden.

Es sollte möglich sein, durch Herstellung geeigneter Bedingungen die Hälfte des angewendeten Diazoniumchlorids in  $\text{HNO}_2$  und  $p$ -Nitranilin zu spalten, und letzteres sofort nach seiner Entstehung mit der anderen Hälfte des Diazoniumchlorids zur Diazoaminoverbindung zu vereinigen, und zwar auf Grund folgender Überlegung:

Angenommen, die Dissoziation der Diazolösung erfolge zunächst nur bis zu einem sehr geringen Betrage, dann wird das entstandene  $p$ -Nitranilin sich mit der Diazoverbindung zu Diazoaminokörper kuppeln. Dies würde nach den bekannten Gesetzen vom chemischen Gleichgewicht eine Neubildung von  $p$ -Nitranilin (durch Spaltung von

weiteren Anteilen der Diazolösung) zur Folge haben. Dieser Vorgang müßte sich so lange wiederholen, bis keine Diazoverbindung mehr vorhanden ist. Zur selben Zeit wird aber  $\text{HNO}_2$  abgespalten, welches seinerseits eine Zurückdrängung der Dissoziation hervorrufen müßte.

Wollte man die Zurückdrängung der Dissoziation durch  $\text{HNO}_2$  verhindern, so war der zunächst liegende Gedanke der, daß  $\text{HNO}_2$  aus dem Reaktionsgemisch dadurch zu entfernen, daß man Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat, welche das  $\text{HNO}_2$  zu Salpetersäure oxydieren und dadurch unschädlich machen, verwendete.

Es wurden deshalb Versuche angestellt, welche die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf  $\text{HNO}_2$  klar legen sollten. Es wurde hierbei vorausgesetzt, daß Wasserstoffsuperoxyd mit freiem  $\text{HNO}_2$  nach der Gleichung  $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  reagieren würde. Durch vergleichsweise Titration von Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd einerseits, Kaliumpermanganat und  $\text{HNO}_2$  andererseits konnte ermittelt werden, daß der Verlauf der Reaktion zwischen  $\text{HNO}_2$  und Wasserstoffsuperoxyd sich tatsächlich in der angenommenen Weise quantitativ vollzieht.

Es handelte sich nun ferner darum, festzustellen, wie Wasserstoffsuperoxyd auf  $\text{HNO}_2$ -haltige Diazolösung einwirkt, ob die Reaktion zwischen  $\text{HNO}_2$  und Wasserstoffsuperoxyd auch in Gegenwart von Diazolösung glatt verläuft, oder ob das Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig eine Oxydation der Diazolösung herbeiführt. In letzterem Falle müßte eine Abnahme des Titers der Diazolösung zu beobachten sein.

Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine gewisse Menge Nitrit + Salzsäure zu bestimmten Mengen Diazolösung von bekanntem Gehalt hinzugefügt und alsdann mit der dem  $\text{HNO}_2$  entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt wurde. Dabei stellte sich heraus, daß bei Anwendung entsprechender Mengen  $\text{HNO}_2$  und Wasserstoffsuperoxyd eine wesentliche Veränderung des Titers der Diazolösung nicht stattfindet, so daß man also eine glatte Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und dem freien  $\text{HNO}_2$  annehmen kann.

Die Tatsache, daß es möglich ist, die Diazolösung aus *p*-Nitranilin durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd von überschüssigem  $\text{HNO}_2$  zu befreien, steht allerdings in einem gewissen Gegensatz zu der oben angeführten Hypothese, wonach die Diazolösung, wenn auch nur in einem geringen Betrage, durch hydrolytische Spaltung in  $\text{HNO}_2$  und *p*-Nitranilin zerfallen soll. Auch gelang es nicht, die der Gleichung  $2\text{R.N}_2\text{Cl} + \text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R.N}_2\text{NH.R} + \text{HNO}_3 + 2\text{HCl}$  entsprechende Reaktion zu verwirklichen.

Zur Erlangung einer  $\text{HNO}_2$ -freien Diazolösung wurden weiterhin, als dritte Methode, Versuche mit Kaliumpermanganat-Lösung unter-

nommen. Die Ausführung erfolgte in analoger Weise wie oben bei Wasserstoffsperoxyd beschrieben; dabei ergab sich ein ähnliches Resultat insofern, als Kaliumpermanganat auf eine, überschüssiges  $\text{HNO}_2$  enthaltene Diazolösung in der Weise einwirkt, daß nahezu dem vorhandenen  $\text{HNO}_2$  äquivalente Mengen Kaliumpermanganat verbraucht werden.

Es ist also möglich, durch Hinzufügung von Kaliumpermanganat das in einer Diazolösung enthaltene freie  $\text{HNO}_2$  zu entfernen, d. h. in Salpetersäure überzuführen.

Um die Hypothese von der hydrolytischen Spaltung und der durch sie ermöglichten Bildung des Diazoaminokörpers weiter zu prüfen, haben wir in einer Reihe von qualitativen und quantitativen Versuchen die Einwirkung verschiedener Agenzien auf Diazoniumchloridlösung studiert.

In Betracht kamen für den genannten Zweck besonders wäßrige Lösungen von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , Seife+Soda, Natriumacetat, Ammoniumacetat.

Der diesen Versuchen zugrunde liegende Gedanke war der (vergl. S. 882), durch ganz allmähliche Zugabe der angeführten Substanzen zur Diazolösung, die geeigneten Bedingungen herzustellen für die Kuppelung des durch die hydrolytische Spaltung entstandenen *p*-Nitranilins mit dem Diazoniumchlorid, die bei der gewöhnlichen Diazolösung infolge ihres geringen Gehaltes an *p*-Nitranilin und der im Verhältnis dazu großen Menge  $\text{HCl}$  nicht eintreten kann.

Die tropfenweise Zugabe von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  bewirkte die Entstehung eines Gemisches von Verbindungen, bestehend aus Diazoaminokörper, Isodiazotat und einer in Alkali unlöslichen Substanz mit 12.9 % Stickstoff. Seifenlösung und ein Gemisch aus Soda- und Seifenlösung riefen ähnliche Erscheinungen hervor.

Natriumacetat, im Überschluß allmählich zugegeben, bewirkte keine unmittelbar wahrnehmbaren Abscheidungen, sondern es bildete sich erst nach einiger Zeit ein bräunlicher Niederschlag, der in Alkali zum Teil löslich, zum Teil unlöslich war.

Auf Zugabe von Ammoniak und Ammoniumcarbonat erfolgte eine sofortige Ausscheidung eines gelben, im Verlauf der weiteren Zugabe rötlich-gelben Produkts, das sich bei näherer Untersuchung als zum größten Teil aus *p*-Dinitrodiazoaminobenzol bestehend erwies. Die dem Diazoaminokörper beigemischte Verbindung ließ sich durch gebrüderliches Erhitzen mit Alkohol oder Aceton ebenfalls in Dinitrodiazoaminobenzol überführen.

Läßt man die Diazolösung in konzentriertes Ammoniak fließen, so entsteht in sehr erheblichen Mengen die zuletzt beschriebene, durch

Behandlung mit Alkohol oder Aceton in den Diazoaminokörper überführbare Verbindung. Dieses Produkt wurde schon früher von v. Pechmann<sup>1)</sup> erhalten und irrtümlicherweise als Diazoaminokörper angesprochen. Nach unseren Untersuchungen besitzt der Körper die Zusammensetzung  $\text{NH}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ . Seine Umwandlung in die Diazoaminoverbindung erfolgt nach der Gleichung:



Ammoniumacetat in großem Überschuß wirkt auf die Diazolösung in der Art ein, daß in fast quantitativer Ausbeute unter Gasentwicklung reines *p*-Dinitro-diazoaminobenzol entsteht.

Aus unseren quantitativen Versuchen, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle verzeichnet sind, geht deutlich der überraschende Einfluß der (tropfenweise zugegebenen) verschiedenen Reagenzien auf die in normaler Weise bereitete Diazolösung hervor:

NaOH . . . . .	51.4 %	Na-Acetat . . . . .	83.7 %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	28.0 »	NaHCO <sub>3</sub> . . . . .	Spuren
NH <sub>3</sub> . . . . .	Spuren	Seife . . . . .	69.0 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	»	Seife + Soda . . . . .	8.1 %

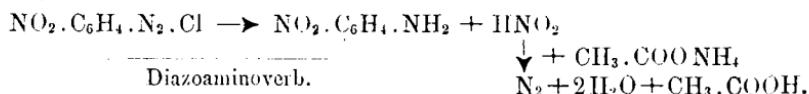
Die Prozentzahlen geben an, wieviel von der Diazooverbindung nach dem Wiederansäuern des Reaktionsgemisches noch vorhanden war, und zwar beziehen sich die Prozentzahlen für NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na-Acetat auf Bestimmungen, die sofort nach dem Beenden des Zutropfens, die übrigen Prozentzahlen auf Bestimmungen, die erst nach 2—3-stündigem Stehen des Reaktionsgemisches ausgeführt wurden. Noch längeres Stehen hatte ein weiteres, sehr erhebliches Zurückgehen des Titers der Diazolösung zur Folge. Im übrigen hat sich, aus leicht verständlichen Gründen, die Geschwindigkeit des Zutropfens als ein sehr wichtiger Faktor erwiesen. In einzelnen Fällen machte sich beim Wiederansäuern ein außerordentlich starker Geruch nach HNO<sub>2</sub> bemerkbar, der jeden Zweifel an der Verwirklichung der auf S. 882 aufgestellten Reaktionsgleichung zu beseitigen geeignet war.

Die theoretische Erklärung für *p*-Dinitrodiazoaminobenzol-Bildung bei Anwendung von Ammoniumacetat läßt sich in zweierlei Weise geben:

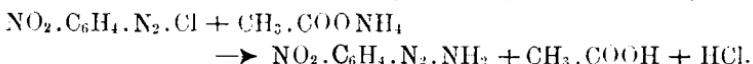
Zunächst kann man annehmen, daß das Ammoniumacetat das Gleichgewicht stört, indem es mit dem entstehenden HNO<sub>2</sub> sich zu NH<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub> vereinigt, welches sofort in N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zerfällt. Das infolge der fortgesetzten Beseitigung des HNO<sub>2</sub> immer wieder aufs neue

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 172 [1895].

sich abspaltende *p*-Nitranilin bindet sich dann mit der vorhandenen kupplungsfähigen Diazolösung zu *p*-Dinitrodiazoaminobenzol nach folgendem Schema:



Andererseits aber besteht auch eine entfernte Möglichkeit, daß der Vorgang sich in folgender Weise abspiele: Es reagiert das Ammoniumacetat mit der Diazolösung gemäß folgender Gleichung:



Hiernach würde also intermediär ein Diazoniumamid gebildet werden, das weiterhin in Stickstoff und *p*-Nitranilin zerfällt, welch letzteres dann mit der noch vorhandenen Diazolösung kupplt.

Um einen tieferen Einblick in den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen Ammoniumacetat und Diazolösung zu gewinnen, haben wir gleiche Volumina der Diazolösung mit steigenden Überschüssen von Ammoniumacetat versetzt.

Es stellte sich heraus, daß je größere Mengen Ammoniumacetat angewandt wurden, desto eher die Kupplungsfähigkeit der Diazolösung verschwand.

Um die Zersetzung von Ammoniumnitritlösungen in Gegenwart von Ammoniumacetat zu untersuchen und mit den soeben beschriebenen Beobachtungen über ihr Verhalten bei Gegenwart von Diazolösung zu vergleichen, haben wir bestimmte Mengen Nitrit + Essigsäure mit steigenden Quantitäten einer normalen Ammoniumacetatlösung versetzt und nach einiger Zeit mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die Titrationen zeigten, daß die Zersetzung des Ammoniumnitrits in weitgehendem Maße von der Konzentration der Reaktionsmischung abhängig ist.

Zur Vervollständigung der Versuche, die auf eine Beseitigung des die Dissoziation hemmenden  $\text{HNO}_2$  abzielten, wurde noch die Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und von Harnstoff einer Prüfung unterzogen.

Salmiak blieb auf die Diazolösung zunächst ohne Einfluß, erst bei Zusatz von Natriumacetat war die Bildung der Diazoaminoverbindung wahrzunehmen.

Harnstoff wirkte ebenfalls in saurer Lösung nicht merklich ein; erst auf Zugabe von Natriumacetat schieden sich Produkte aus, die sich jedoch nicht als Diazoaminokörper erwiesen.

Einige der hier geschilderten Versuche mit *p*-Nitranilin wurden auf Diazosulfanilsäure und *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid übertragen,

wobei festgestellt werden konnte, daß die Reaktionen in den meisten Fällen nicht völlig im entsprechenden Sinne verlaufen. Eingehendere Versuche auf diesem Gebiete sollen später in Angriff genommen werden.

**133. H. Fühner: Über gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung wäßriger Lösungen von Äther, Chloroform, Phenol u. a.**

[Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 27. Februar 1909.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über Mischnarkose, d. h. Narkose durch gleichzeitige Einwirkung verschiedener Narcotica, machte ich die Beobachtung, daß beim Zusammengießen gesättigter wäßriger, vollständig klarer Lösungen von Äther und Chloroform eine starke Trübung auftritt. Diese verschwindet nach einiger Zeit beim Stehen der Mischung in offenem Glase infolge von Verdampfung der gelösten Substanzen. Hingegen bleibt die Flüssigkeit beim Aufbewahren in vollgefüllter, gut verschlossener Flasche lange Zeit undurchsichtig und wird erst allmählich dadurch klar, daß sich Äther-Chloroform in Gestalt kleiner Tropfen am Boden des Gefäßes absetzt.

Die beiden Narcotica verdrängen sich hiernach gegenseitig aus ihren wäßrigen Lösungen, und diese Tatsache ist darum pharmakologisch wichtig, weil sie eine Erklärungsmöglichkeit bietet für die Beobachtung, daß bei der Mischnarkose, z. B. mit Äther-Chloroform, die Mischung wirksamer erscheint als ihre Komponenten.

Fälle von gegenseitiger Löslichkeiterniedrigung sind in der physikalisch-chemischen Literatur zahlreich beschrieben<sup>1)</sup>). Doch scheint mir die erwähnte Beobachtung in dieser Form neu zu sein.

Im Anschluß hieran prüfte ich noch die gesättigten wäßrigen Lösungen verschiedener anderer flüssiger Nichtelektrolyte in ihrem Verhalten und fand dabei Folgendes: Phenollösung bleibt klar beim Vermischen mit Chloroformlösung; hingegen entsteht eine stark milchige Trübung beim Zusammenbringen mit Ätherlösung. In dieser Mischung scheiden sich schon bald ölige Tropfen an der Oberfläche ab. Ben-

<sup>1)</sup> Vergl. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907. — Daß die Löslichkeit von Äther in Wasser bei Gegenwart von Chloroform abnimmt, ist schon lange bekannt. (W. Nernst, Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung. Ztschr. f. phys. Chem. 6, 16 [1890].)