Zur Kenntnifs des s. g. Azobenzols und verwandter Verbindungen;

von *Peter Griefs.*

Vor ungefähr 30 Jahren erhielt Mitscherlich durch Destillation des Nitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge einen in rothen Krystallen anschliessenden Körper, für welchen er die Zusammensetzung C_6H_5N ermittelte und ihn demgemäss Azobenzol nannte. Ein Nitrosubstitutionsproduct desselben, welches später von Gerhardt und Laurent mit Resultaten analysirt wurde, die der nicht theilbaren Formel $C_{12}H_9(NO_2)N_2$ entsprachen, veranlafste diese Chemiker, auch für das Azobenzol eine doppelt so hohe Formel: $C_{12}H_{10}N_2$, anzunehmen. Die Richtigkeit dieser letzteren ist neuerdings von P. W. Hofmann durch die Bestimmung der Dampfdichte des Azobenzols bestätigt worden. Im Nachstehenden will ich noch ein anderes Derivat dieses Körpers erwähnen, dessen Existenz ebenfalls nur bei Annahme der neuen Formel erklärbar ist. Trocken es Azobenzol löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure. Wird eine solche Lösung einige Zeit auf 150° erhitzt und dann in eine nicht zu grosse Menge Wasser gegossen, so findet eine reichliche Ausscheidung gelber Krystallflimmer statt, die in mehr Wasser vollständig löslich sind und sich dadurch sofort von Azobenzol unterscheiden. Werden diese Krystalle von der Mutterlauge getrennt, zwischen Backsteinen getrocknet und einigemal aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man grosse orangegelbe Blätter von vollständiger Reinheit. Diese neue Verbindung ist eine Sulphosäure, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande der Formel $C_{12}H_{10}N_3SO_3$ entspricht. Mit Basen bildet dieselbe eine Reihe meist sehr schön krystallisirender Salze. Das Ammoniaksalz wird in gelben Blättern

erhalten, die Silberverbindung krystallisirt in Tafelchen. Die Zusammensetzung der letzteren ist $C_{12}H_9AgN_2, S\Theta_3$. Wird diese Sulphosäure, welche man Azobenzolschwefelsäure nennen könnte, in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird sie in eine neue Säure übergeführt, die in weissen Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich nach der Formel $C_{12}H_{12}N_2S\Theta_3$ zusammengesetzt ist, wonach sie als Hydrazobenzolschwefelsäure zu betrachten sein würde. Sie scheint sehr veränderlich zu sein. Genaueres über dieselbe, sowie auch über die zuerst erwähnte Säure werde ich später mittheilen.

In diesen Ann. Bd. CXXIX, S. 129 findet sich eine Abhandlung von Prof. A. Strecker „über eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen,“ in der er eine von Ihm Azobenzoësäure genannte Säure beschreibt, deren Zusammensetzung und Moleculargröße der Formel $C_7H_5N\Theta_2$ entsprechen und zu keiner der bis jetzt bekannten Klassen von Stickstoffverbindungen gehören soll, „da sie weder den Stickstoff in der Form von $N\Theta_2$, noch als Cyan, noch als Rest des Ammoniaks, Amid oder Imid, enthalten kann.“ Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dafs diese Classification der Stickstoffverbindungen ungenügend ist, indem sie durchaus nicht die ganze Anzahl existirender stickstoffhaltiger Körper umfaßt. Ein solcher Körper ist auch das Azobenzol. Vergleicht man übrigens die ursprünglich demselben gegebene Formel, C_6H_5N , mit der Zusammensetzung der Azobenzoësäure, $C_7H_5N\Theta_2$, und erinnert man sich ferner, dafs beide Körper auf ganz ähnliche Weise durch Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs auf Nitroverbindungen entstehen, die gegenseitig in der allernächsten verwandtschaftlichen Beziehung zu einander stehen, so erkennt man sofort, dafs auch

das Azobenzol und die Azobenzoëssäure derselben Klasse von Stickstoffverbindungen zuzurechnen sind.

Da nun, wie ich sogleich zeigen werde, diese beiden Stickstoffkörper auch in jeder anderen Hinsicht die größte Uebereinstimmung mit einander zeigen und für das Azobenzol die Moleculargröße $C_{12}H_{10}N_2$ mit Sicherheit erwiesen ist, so muß nothwendigerweise auch die Formel der Azobenzoëssäure doppelt so groß, als wie es von Strecker geschehen ist, nämlich $C_{14}H_{10}N_2O_4$, angenommen werden.

Strecker hat gezeigt, daß die Azobenzoëssäure unter gewissen Bedingungen Wasserstoff aufnimmt und sich dabei in eine neue Säure verwandelt, die er Hydrazobenzoëssäure nennt. Genau eben so verhält sich das Azobenzol. Auch dieses vermag sich geradezu mit Wasserstoff zu vereinigen, wobei ein Körper gebildet wird, der von A. W. Hofmann als Hydrazobenzol bezeichnet worden ist.

Wird Hydrazobenzoëssäure längere Zeit dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt, so findet eine Rückbildung von Azobenzoëssäure statt. Dasselbe Verhalten zeigt das Hydrazobenzol, wenn es mit salpetriger Säure behandelt wird.

*) Diese Annalen XCVIII, 252.

Strecker, welchem diese Beziehungen des Azobenzols zur Azobenzoëssäure entgangen zu sein scheinen, hat sich namentlich dadurch veranlaßt gefühlt, für letztere der einfachen Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$ den Vorzug zu geben, weil diese Säure, neben Amidobenzoëssäure, bei Einwirkung von Salzsäure als Spaltungsproduct der Hydrazobenzoëssäure auftritt. Er drückt dieses durch folgende Gleichung aus :

Wie A. W. Hofmann gezeigt hat, erfährt das Hydrazobenzol beim gelinden Erhitzen eine ganz ähnliche Umsetzung in Anilin und Azobenzol :

Es ist hiernach klar, dafs auch die Spaltung der Hydrazobenzoëssäure nicht wie Strecker angiebt, sondern nach einer der vorigen analogen Gleichung ausgedrückt werden mufs. Nämlich :

Eine Verbindung, welche zu dem Azobenzol in sehr naher Beziehung steht, ist unter dem Namen Azoxybenzol (Azoxybenzid) bekannt und zuerst von Zinin durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzol erhalten worden.

Ihre Zusammensetzung ist : $C_{12}H_{10}N_2O$, wonach sie also 1 Atom Sauerstoff mehr enthält wie das Azobenzol. Da zu vermuthen war, dafs auch der Azobenzoësäure eine solche correspondirende Verbindung entsprechen würde, so habe ich zu ihrer Gewinnung Nitrobenzoësäure denselben Bedingungen ausgesetzt, unter denen aus Nitrobenzol Azoxybenzol entsteht. Das Resultat entsprach ganz meinen Erwartungen. Die neue Säure, welche, wie ich vor Kurzem *) gezeigt habe, mit so grofser Leichtigkeit bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzoësäure entsteht, hat in der That die erwartete Zusammensetzung. Ihre Bildung läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

Diese neue Säure, für welche ich vorläufig den Namen Azoxybenzoësäure gebrauchen will, ist zweibasisch. Die Zusammensetzung ihrer neutralen Salze entspricht der allgemeinen Formel : $C_{14}H_8M_2N_2O_5$.

Vergegenwärtigt man sich noch einmal die Zusammensetzung der im Vorigen aufgezählten Stickstoffverbindungen, so ergibt sich, dafs sich dieselben in zwei Reihen ordnen lassen, deren correspondirende Glieder um den Werth $2 CO_2$ von einander verschieden sind :

Azobenzol

Azobenzoësäure

Azoxybenzol

Azoxybenzoësäure

*) Zeitschrift für Chem. u. Pharm., siebenter Jahrgang, S. 193.

Es findet hier also ein ähnliches Verhältniss statt, wie zwischen Benzol und Benzoëssäure, und da letztere bei der Destillation mit Baryt sich in Kohlensäure und Benzol spalten lässt, so ist zu vermuthen, dass unter ähnlichen Bedingungen auch die Azobenzoëssäure in Kohlensäure und Benzol zerfallen werde. Sobald mir Azobenzoëssäure zu Gebote steht, soll diese Frage durch den Versuch entschieden werden.

Ueber die Constitution dieser eigenthümlichen Stickstoffverbindungen, deren erster Repräsentant, wie aus dem Obigen hervorgeht, nicht die Azobenzoëssäure, wie Strecker angiebt, sondern das vor 30 Jahren entdeckte Azobenzol ist, bin ich nicht im Stande, irgend welche bestimmte Ansicht auszusprechen; doch scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass dieselben zu den von mir beschriebenen Diazoverbindungen in keiner näheren verwandtschaftlichen Beziehung stehen. Allerdings liefse sich auch das Azobenzol, wenn man nur seine Zusammensetzung in Betracht zieht, in demselben Sinne, wie die von mir dargestellte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)$ als Diazobenzol *) erscheint, als das Diazosubstitutionsproduct eines unbekannten Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$

*) Ich habe ursprünglich diesem Körper eine doppelt so hohe Formel: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4$ beigelegt (diese Annalen I. Supplementbd., 100 ff.); die Bildung seiner Salpetersäureverbindung (Zeitschrift für Chemie u. Pharm., vierter Jahrg., S. 449) bei directer Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, als auch das Auftreten des Bromwasserstoffdiazobenzols, bei Spaltung des Diazo-Amidobenzols durch Brom (diese Annalen CXXI, 264), beweisen jedoch, dass die einfache Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ die unbedingt richtige ist.

auffassen. Die oberflächlichste Vergleichung der chemischen und physikalischen Eigenschaften beider Körper zeigt jedoch sofort die Unhaltbarkeit einer solchen Vorstellungsweise. Das Diazobenzol verhält sich ganz wie eine organische Base, indem es sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt. Alle diese Derivate sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ihren Stickstoff im freien Zustande abgeben und durch die Eigenschaft, schon beim gelinden Erhitzen mit grosser Heftigkeit zu explodiren. Das Azobenzol *) dagegen ist ein völlig indifferenter Körper von grosser Beständigkeit; er ist ohne Zersetzung zu erleiden destillirbar und auf keine Weise kann sein Stickstoffgehalt im freien Zustande abgeschieden werden. Ganz dieselben Unterschiede ergeben sich, wenn man die Azobenzoëssäure mit den Diazobenzoëssäureverbindungen vergleicht, deren wesentliche Eigenschaften ich früher in diesen Annalen **) mitgetheilt habe. Strecker betrachtet die Azobenzoëssäure als Benzoëssäure, worin 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff vertreten ist. Dafs wenigstens diese Ansicht nicht richtig sein kann, ist aus dem Vorhergehenden, nach welchem diesem Körper die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ zukommt, von selbst verständlich. Was die von mir dargestellten Diazoverbindungen anbelangt, so sagt Strecker am Schlusse seiner citirten Abhandlung: „dafs in ihnen dagegen 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff getreten sei, wie die Vergleichung

*) Es würde sehr wünschenswerth sein, für das Azobenzol und die analogen Körper eine neue Nomenclatur zu besitzen, da die alten Namen derselben nicht allein leicht zu Verwechselungen mit den Diazoverbindungen führen können, sondern auch weil sie sich im vollkommenen Widerspruch mit der Zusammensetzung dieser Körper befinden.

**) Bd. CXX, S. 125.

der ursprünglichen und der abgeleiteten Verbindungen einfach zeigt.“ Z. B. :

Pikraminsäure

Azopikraminsäure
(Diazodinitrophenylsäure).

Dafs eine solche Stickstoffsubstitution hier wirklich eingetreten, ist auch von mir nie bezweifelt worden. Es ist ganz einfach eine Thatsache, welche in den Bildungsgleichungen, die ich für die Diazoverbindungen aufstellte, stets ihren Ausdruck gefunden hat und mit deren Verkennung sofort die Existenz aller dieser Körper in Frage gestellt sein würde. Wenn übrigens *Strecke* weiter sagt : „durch eine eigenthümliche Combination gelangt zwar *Griefs* zu dem auffallenden Schlufs, dafs die von ihm dargestellten Azoverbindungen Substitutionsproducte seien, worin 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten sei“, so mufs ich gestehen, dafs ich den Sinn dieses Satzes nicht hinreichend zu würdigen vermag; so viel ist jedoch sicher, dafs er keineswegs die Ansicht ausdrückt, welcher ich bezüglich der Constitution der Diazoverbindungen den Vorzug gab. Zieht man nur das Wesentliche in Betracht, so läfst sich Alles, was ich je in dieser Beziehung geäußert habe *), in folgender Weise zusammenfassen : „die Diazoverbindungen, verglichen mit gewissen ihnen voraus gehender Körper, aus denen sie durch eine Reihfolge von Substitutionsprocessen entstanden, lassen sich als Substitutionsproducte der letzteren betrachten, in denen zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind **).“ Dafs diese Ansicht jedoch weder „auf-

*) Diese *Annalen* CXIII, 216 und CXVII, 17.

**) „Richtig ausgedrückt“, sagt *Erlenmeyer* (*Zeitschrift f. Chemie u. Pharm.*, sechster Jahrg., S. 600), „müßte es heißen, an die Stelle von zwei Atomen oder Aequivalenten Wasserstoff sind zwei Atome Stickstoff mit zwei Atomen Kohlenstoff in Verbindung

fallend“, noch „eigenthümlich“, sondern im Gegentheil das Resultat einer ganz natürlichen Schlussfolgerung ist, beweist ganz einfach die Thatsache, daß sich diese beiden Stickstoffatome wieder durch 2 Atome Wasserstoff ersetzen lassen, wodurch die ursprünglichen Verbindungen regenerirt werden, z. B.

Auch durch HCl, HBr u. s. w. können die beiden Stickstoffatome der Diazoverbindungen ersetzt werden.

Wie sich von selbst versteht, ist die hier ausgesprochene Ansicht über die Form, in welcher die Diazoverbindungen den Stickstoff enthalten, durchaus nicht mit der That-

getreten“. Ob wirklich diese Ausdrucksweise die allein wahre ist, muß ich dahin gestellt sein lassen, da ich mit den Theorien, die Erlenmeyer zu diesem Ausspruche berechtigen, nicht hinreichend vertraut bin.

*) Ueber diese Rückbildung der Dinitrophenylsäure habe ich früher ausführliche Mittheilungen gemacht. Die entsprechende Umsetzung des Diazobenzols werde ich bei einer anderen Gelegenheit genauer beschreiben. So eben erhalte ich eine Abhandlung von meinem Freunde R. Schmitt, in welcher er die ganz gleiche Bildung der Salicylsäure aus Diazosalicylsäure erwähnt.

sache im Widerspruch, dafs dieselbe aus den betreffenden Amidverbindungen durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff entstehen. Dieses zeigt sich auch, wenn man die Bildungsweise des Stickstoffs aus Ammoniak und salpetriger Säure :

mit der Reaction vergleicht, welche die Bildung des Diazobenzols aus Anilin bedingt.

„Wie die Betrachtung der ursprünglichen und der substituirten Verbindungen einfach zeigt“, hat in beiden Fällen eine Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff stattgefunden. Der Unterschied besteht nur darin, dafs nach der ersten Gleichung der Stickstoff im freien Zustande auftritt, während er nach der zweiten mit der organischen Gruppe in Verbindung bleibt. In jedem Falle aber ist N_2 2 Atomen Wasserstoff äquivalent.

*) Schreibt man diese Gleichung in folgender Weise :

so erscheint es richtiger, anstatt zweier einatomiger Stickstoffatome ($N'N'$), wie ich es früher gethan habe, in den Diazverbindungen ein Doppelatom Stickstoff ($N''N''$) anzunehmen, wie dieses auch schon von einigen anderen Chemikern geschehen ist. Vgl. Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie, sechster Jahrgang, S. 681.

Als Anhang zu diesen Mittheilungen sei es mir gestattet, noch einer zuerst von Fittig und später auch von Erlenmeyer ausgesprochenen Ansicht : über die Constitution einiger von mir beschriebener Diazo-Amidverbindungen, hier in aller Kürze zu gedenken. Fittig *) hält es nämlich für wahrscheinlich, daß das Diazo-Amidobenzol :

nichts anderes als amidirtes Azobenzol sei, und glaubt deshalb, seine Bildung durch Einwirkung von Wasserstoff auf Nitrazobenzol von Gerhardt und Laurent erwarten zu dürfen :

Genau in derselben Weise hat kürzlich Erlenmeyer **) die Diazoamidobenzoesäure als die Amidverbindung der Strecker'schen Azobenzoesäure erklärt. Da der einzige Grund, welcher vorerst zur Berechtigung einer solchen Annahme aufgeführt werden kann, nur die gleiche empirische Zusammensetzung der bis jetzt noch hypothetischen Körper : Amidazobenzol und Amidazobenzoesäure, mit den erwähnten Diazo-Doppelverbindungen ist, so sollte natürlich eine ernstliche Würdigung derselben vorläufig kaum zulässig erscheinen. Dessen ungeachtet jedoch glaube ich mir schon jetzt die Bemerkung erlauben zu dürfen, daß diese Chemiker nie zu dieser Ansicht gekommen sein würden, hätten sie bei ihren Schlussfolgerungen nur einen Augenblick die eigenthümlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften meiner Diazo-Amidkörper in Betracht gezogen. Schon die explosive Natur derselben zeigt die Unhaltbarkeit ihrer Vorstellungsweise. Das Nitrazobenzol

*) Diese Annalen CXXIV, 284.

**) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie, sechster Jahrgang, S. 680.

ist ein sehr beständiger Körper, der beim Erhitzen kaum eine Verpuffung zeigt; ähnlich wahrscheinlich wird sich in dieser Beziehung die noch darzustellende Nitrazobenzoëssäure verhalten. Ist irgend im Gebiete der organischen Chemie ein Beispiel vorhanden, wo bei Reduction solcher Nitroverbindungen amidirte Körper mit explosiven Eigenschaften entstehen, wie sie den Diazo-Amidoverbindungen zukommen?

Ueber das Atomgewicht des Thoriums und
die Formel der Thorerde;
von *M. Delafontaine* *).

Als Berzelius 1829 das Thorium untersuchte, legte er diesem Körper das Atomgewicht 745 bei, als das Mittel der Resultate von drei Analysen der schwefelsauren Thorerde und des schwefelsauren Thorerde-Kali's, welche ihm ergeben hatten :

751,3; 741,73; 749,66; 736,86 **).

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen nur wenig unter einander überein, und seitdem hat kein Chemiker, mindestens so viel ich weiß, sie in genauerer Weise festzustellen gesucht; es erschien mir somit von Interesse, neue Untersuchungen über diesen Gegenstand auszuführen, und die

*) Aus d. Archives des sciences physiques et naturelles XVIII, 343 mitgetheilt.

**) Annales de chimie et de physique [2] XLIII, 20. Berechnet man die Ergebnisse der Versuche von Berzelius mit den jetzt für Schwefel, Baryum und Kalium angenommenen Atomgewichten, so erniedrigt sich das Mittel zu 741,3.