

# 447. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. Zur Constitution der Diazobenzoësäureverbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. November.)

Der Theorie des Herrn Kekulé gemäss sind bekanntlich die Säureverbindungen des Diazobenzols und seiner Homologen den Haloidverbindungen organischer Radikale vergleichbar, wogegen ich sie als Salze organischer Basen auffasse:

	Nach Kekulé:	Nach Griess:
Salpetersaures Diazobenzol	$C_6H_5N_2, NO_3$	$C_6H_4N_2, NHO_3$
Bromwasserstoff	$C_6H_5N_2, Br$	$C_6H_4N_2, HBr$
Schwefelsaures Diazotoluol	$C_7H_7N_2, SHO_4$	$C_7H_6N_2, SH_2O_4$

Mit diesen Körpern in dieselbe Klasse gehören ferner auch die Säureverbindungen der isomeren Diazobenzoësäuren, was sich unzweifelhaft daraus ergibt, dass sie damit in ihren physikalischen Eigenschaften sowohl, als auch in all ihren Reaktionen und Verbindungsformen, auf's Vollkommenste übereinstimmen. Auch von Herrn Kekulé wird dieses zugegeben<sup>1)</sup>, obwohl natürlich die nach ihm den Diazobenzoësäureverbindungen zukommenden rationellen Formeln, von den meinigen, ebenfalls in dem so eben erwähnten Sinne verschieden sein müssen.

	Nach Kekulé:	Nach Griess:
Salpetersaure Diazobenzoësäure	$C_7H_5N_2O_2, NO_3$	$C_7H_4N_2O_2, NHO_3$
Bromwasserstoff	$C_7H_5N_2O_2, Br$	$C_7H_4N_2O_2, HBr$

In einigen früheren Mittheilungen<sup>2)</sup> habe ich mehrfach darauf hingewiesen, dass die Theorie des Herrn Kekulé über die Constitution der Diazoverbindungen, wenigstens insofern, als sie die Constitution der Diazobenzoëverbindungen betrifft, sich nicht wohl aufrecht erhalten lässt; in dem Nachfolgenden aber werde ich den Beweis liefern, dass sie ganz unrichtig ist, bezüglich der isomeren Diazobenzoësäureverbindungen.

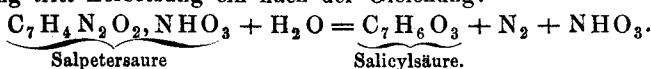
## Salpetersaure Orthodiazobenzoësäure.

Zu ihrer Darstellung behandelt man ein breiartiges Gemisch von salpetersaurer Orthoamidobenzoësäure (Anthranilsäure) und Salpetersäure, die man vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, unter Eisabkühlung, so lange mit einem Strome salpetriger Säure, bis vollständige Lösung eingetreten und die salpetrige Säure im Ueberschuss vorhanden ist, was sich leicht durch den Geruch erkennen lässt. Versetzt man nun diese Lösung mit starkem Alkohol, und fügt

<sup>1)</sup> Lehrbuch der Org. Chem. II, 723.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII 1618, IV 132, IX 627.

man dann Aether zu, so wird die gesuchte Verbindung sofort abgeschieden. Sie bildet fast ganz weisse, rhombische oder sechseckige Tafeln oder Prismen, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen, von Alkohol aber etwas schwerer aufgenommen werden, und welche beim Erhitzen heftig explodiren. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein nach der Gleichung:

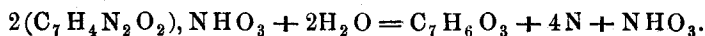


Stickstoff berechnet.  
 $2\text{N} = 13.22.$

Gefunden.  
 $13.24.$

#### Halb salpetersaure Orthodiazobenzoëssäure.

Diese Verbindung entsteht aus der vorigen, indem man diese in wenig kaltem Wasser auflöst, die Lösung darauf mit Alkohol und Aether versetzt, und dann mit den sich ausscheidenden Krystallen dieselben Operationen noch einigemal wiederholt. Man erhält sie so in langen, weissen Nadeln, die fast in jeder Beziehung mit der zuvor beschriebenen Verbindung übereinstimmen, so namentlich auch in ihrem Verhalten gegen kochendes Wasser, welches sie wie nachstehend zersetzt:



Halb salpetersaure  
 Orthodiazobenzoëssäure.

Salicylsäure.

Stickstoff berechnet.  
 $\text{N}_4 = 15.60.$

Gefunden.  
 $15.54.$

Es hat sich ergeben, dass diese Verbindung identisch ist mit derjenigen, welche ich unter dem Namen Diazosalylsalpetersäure bereits vor 15 Jahren ausführlicher beschrieben habe<sup>1)</sup> und welche ich durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure erhielt. Ich habe sie noch einmal verbrannt, und dabei dieselben Resultate wie früher erhalten.

Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_7 = 2(\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2), \text{NO}_3.$	
C = 46.79	46.94
H = 2.51	2.99
N = 19.50	—
O = 31.20	—
100.00.	

Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, dass die Existenz der ersteren der beschriebenen Verbindungen sowohl mit der Theorie des Herrn Kekulé als auch mit meiner Ansicht über die Constitution

<sup>1)</sup> Ann. Ch. u. Ph. 117.

der Diazobenzoësäureverbindungen im Einklang steht, dass dieses aber durchaus nicht betreffend der zweiten Verbindung der Fall ist, ergibt sich wie folgt:

Nach Kekulé:

Nach Griess:

Salpetersaure Orthodiazobenzoësäure . . .

$C_7H_5N_2O_2, NO_3$        $C_7H_4N_2O_2, NHO_3$

Halb salpetersaure Orthodiazobenzoësäure . .

Unmöglich.       $2(C_7H_4N_2O_2), NHO_3$ .

Wie die nachstehenden Versuche darthun, ist auch die Metadiazobenzoësäure fähig, sich mit Mineralsäuren in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden.

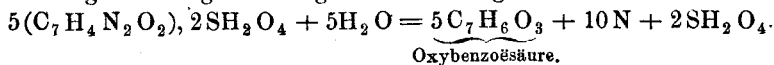
Schwefelsaure Metadiazobenzoësäure  $C_7H_4N_2O_2, SH_2O_4$ .

Man erhält dieselbe am besten, indem man in einen dünnen Brei von schwefelsaurer Amidobenzoësäure und verdünnter Schwefelsäure so lange einen Strom von salpetriger Säure leitet, bis diese im Ueberschuss vorhanden ist. Wird nun von der stets sich gleichzeitig bildenden, sehr schwer löslichen, salpetersauren Metadiazobenzoësäure abfiltrirt, und das Filtrat mit Alkohol und Aether vermischt, so wird sie alsbald krystallinisch abgeschieden. Sie bildet fast ganz weisse, lange, schmale Blättchen, welche sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen und sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen.

Berechnet.	Gefunden.
$C_7H_4N_2O_2, SH_2O_4$ .	
$SH_2O_4 = 39.84$ .	40.03.

$\frac{2}{5}$  schwefelsaure Metadiazobenzoësäure  
 $5(C_7H_4N_2O_2), 2SH_2O_4$ .

Sie bildet sich aus dem im Vorhergehenden beschriebenen Salz, indem man dieses in möglichst wenig Wasser löst, darauf mit Alkohol und Aether versetzt, und dann die sich ausscheidenden Krystalle beiläufig noch fünfmal in derselben Weise behandelt. Sie krystallisirt in kleinen, nadelförmigen Krystallen, welche sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung nach folgender Gleichung zersetzen:



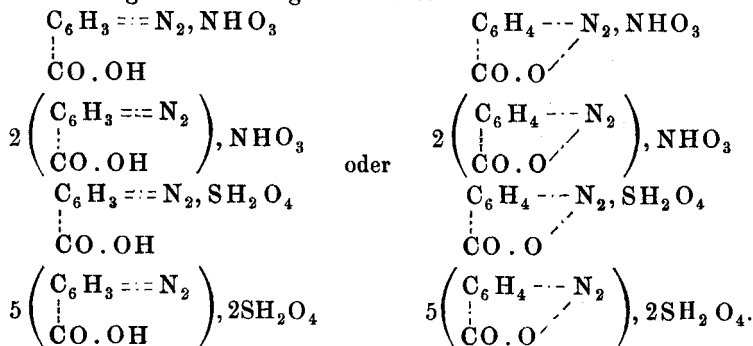
Berechnet.	Gefunden.
$10N = 14.96$ .	14.44.
$2SH_2O_4 = 20.94$ .	21.30.

Die Verbrennung dieses Salzes ergab:

Berechnet.	Gefunden.
$C = 44.13$ .	44.87.
$H = 2.82$ .	2.56.

Es ist mir nicht möglich gewesen, seinen Gehalt an Schwefelsäure durch fortgesetztes Fällen aus seiner wässrigen Lösung vermittelst Alkohol und Aether noch weiter herabzudrücken.

Obwohl nun aus diesen Thatsachen mit Sicherheit hervorgeht, dass in den Diazobenzoësäureverbindungen die Gruppe  $C_7H_4N_2O_2$ , und nicht wie Herr Kekulé annimmt  $C_7H_5N_2O_2$ , als näherer Bestandtheil vorhanden ist, so geben sie doch über die rationelle Constitution dieser Gruppe, und besonders auch über die Art der Stickstoffbindung in derselben, durchaus keinen Aufschluss. Zweierlei Voraussetzungen können in dieser Beziehung gemacht werden. Einmal liesse sich denken, die Stickstoffsubstitution habe sich nur auf die Wasserstoffatome des Benzolkerns beschränkt, und andererseits könnte auch eins der durch Stickstoff vertretenen Wasserstoffatome der Seitenkette  $CO \cdots OH$  entnommen sein, und es wären dann die rationellen Formeln der obigen Verbindungen entweder



Es lässt sich leicht beweisen, dass die erste dieser Auffassungsweisen die richtige ist. Schon vor längerer Zeit nämlich habe ich darge-  
gethan<sup>1)</sup>, dass in gleicher Weise wie aus Metamidobenzoësäure salpetersaure Metadiazobenzoësäure entsteht, so auch aus dem Aethyläther dieser Amidosäure salpetersaures metadiazobenzoësäures Aethyl erhalten werden kann, und dass diese beiden Diazoverbindungen auch in allen anderen Beziehungen, einschliesslich ihrer Umsetzungsprodukte, auf's Vollkommenste übereinstimmen. Die Zusammensetzung des salpetersauren metadiazobenzoësäuren Aethyls entspricht der Formel  $C_6H_3N_2$

$\begin{array}{c} | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$ ,  $NHO_3$ . Es ist aber ersichtlich, dass nach der zweiten

der obigen Anschauungsweisen die Existenz dieser Verbindung durch-  
aus nicht möglich wäre, indem natürlich in der Gruppe  $\begin{array}{c} C_6H_3 \cdots N_2 \\ | \quad \diagup \\ CO.O \quad N_2 \end{array}$

kein durch Aethyl vertretbares Wasserstoffatom enthalten ist.

<sup>1)</sup> Ann. Ch. u. Ph. 120, 185.

Hydrodiazobenzoësäure  $C_7H_5N_2O_2$ .

Mit diesem Namen bezeichne ich eine neue Amidosäure, welche zu der Metadiazobenzoësäure genau in derselben Beziehung steht wie das von Herrn E. Fischer beschriebene Phenylhydrazin (Hydrodiazobenzol)  $C_6H_5N_2$  zum Diazobenzol. Ich habe diese Säure schon vor geraumer Zeit, gelegentlich der Darstellung der Diazobenzoë-sulfonsäure erhalten, allein es lag ursprünglich nicht in meiner Absicht, etwas darüber zu veröffentlichen, indem ich die sichere Ueberzeugung hatte, dass auch Herr Fischer deren Darstellung in Angriff nehmen würde. Wirklich ist dieses nun auch ganz neuerdings von ihm geschehen<sup>1)</sup>, jedoch ohne Erfolg, und zwar glaubt er das Fehlschlagen seiner Versuche dadurch erklären zu können, dass er annimmt, die von ihm gesuchte Säure habe eine nur sehr geringe Beständigkeit und lasse sich nicht recht aus ihren Lösungen abscheiden. Herr Fischer hat sich hier geirrt, und da derselbe, wie ich aus den Schlussbemerkungen seines betreffenden Aufsatzes entnehme, vorläufig nicht wieder auf diesen Gegenstand zurückzukommen beabsichtigt, so finde ich es am Platze, seinen Irrthum zu berichtigen. Die Hydrodiazobenzoësäure ist nämlich im Gegentheil eine in Wasser nur wenig lösliche, und verhältnissmässig sehr beständige Säure, die sich mit der grössten Leichtigkeit und Sicherheit darstellen lässt. Zu diesem Zwecke ist es zunächst nöthig, die Metadiazobenzoësäure in das Kaliumsalz der Diazobenzoë-sulfonsäure überzuführen, welches geschieht, indem man in eine kalte concentrirte Lösung von zwei Theilen neutralem schwefligsauren Kalium 1 Theil mit Wasser verriebene salpetersaure Metadiazobenzoësäure<sup>2)</sup> nach und nach einträgt, die Lösung darauf einige Minuten lang gelinde erwärmt, und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Lässt man nun erkalten, so erhält man eine reichliche Krystallisation von diazobenzoë-sulfonsauren Kalium. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet es hellgelbe, lange, schmale Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen.

Berechnet.	Gefunden.
$C_7H_4N_2O_2, SHKaO_2$	14.52.
$Ka = 14.58.$	

Um dieses Kaliumsalz in Hydrodiazobenzoësäure überzuführen, behandelt man dasselbe am besten mit Zinn und Salzsäure, wobei man genau in derselben Weise verfährt wie bei Darstellung der gewöhnlichen Amidosäuren aus den betreffenden Nitrosäuren. Wird

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 891.

<sup>2)</sup> Die Darstellung dieser Verbindung findet sich beschrieben Ann. Ch. u. Ph. 120, 185.

hernach die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, darauf mit Ammoniak abgesättigt und dann Essigsäure im Ueberschuss zugefügt, so scheidet sich die Hydrodiazobenzoëssäure beim Erkalten in bräunlich gefärbten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Anwendung von Thierkohle leicht vollständig rein erhalten werden können. Sie krystallisirt je nach Umständen, entweder in schwach gelblich gefärbten, dünnen, elliptischen oder auch in schlecht ausgebildeten, 3 — 6 seitigen Blättchen. Sie ist geschmack- und geruchlos, und schmilzt im Haarröhrchen bei  $186^{\circ}$  unter Aufschäumen und Zersetzung. Selbst vom heissen Wasser wird sie nur schwer aufgenommen und noch viel weniger leicht vom kalten. Gegen Alkohol verhält sie sich ebenso und Aether nimmt sie gar nicht auf. Sie zeigt eine stark saure Reaktion auf Pflanzenfarben.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>7</sub>	84	55.26	54.70
H <sub>8</sub>	8	5.26	5.37
N <sub>2</sub>	28	18.42	—
O <sub>2</sub>	32	21.06	—
	152	100.00.	

Salzsaure Hydrodiazobenzoëssäure C<sub>7</sub> H<sub>8</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, HCl.

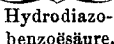
Sie ist in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslich. Versetzt man die wässrige Lösung mit Salzsäure, so scheidet sie sich in weissen Nadeln oder langen schmalen Blättchen ab.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl		
HCl = 19.36.		19.26

Hydrodiazobenzoëssaures Barium (C<sub>7</sub> H<sub>7</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ba + 4 H<sub>2</sub> O.

Wird durch Auflösen von kohlensaurem Barium in einer heissen wässrigen Lösung von Hydrodiazobenzoëssäure erhalten, und krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Warzen.

Durch qualitative Versuche habe ich mich überzeugt, dass die Hydrodiazobenzoëssäure in fast all ihren Reaktionen auf's Genaueste mit dem von Herrn Fischer so schön beschriebenen Phenylhydrazin übereinstimmt, so besonders auch in ihrer leichten Reducirbarkeit durch gewisse Metallsalze und Fehling'sche Lösung. Nur in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt sie sich etwas verschieden vom Phenylhydrazin. Während dieses nämlich dadurch in die von Herrn Fischer Phenylnitrosohydrazin genannte Verbindung: C<sub>6</sub> H<sub>7</sub> N<sub>2</sub> (NO) übergeht, welche letztere sich leicht unter Wasserabspaltung in das von mir beschriebene Diazobenzolimid C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> N<sub>2</sub> . NH umwandelt,

$\text{CO}_2\text{OH}$ 
$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 \\
 \text{Diazobenzol} \quad \text{Hydrodiazobenzoesäure} \\
 \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \\
 \text{Diazobenzoessäure} \quad \text{Hydrodiazobenzol} \\
 \quad \quad \quad \text{(Phenylhydrazin).}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagdown \\
 \diagup
 \end{array}
 = 2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2.$$
  

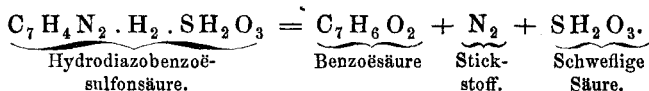
$$\begin{array}{c}
 2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 = \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \\ \text{Diazobenzoessäure-} \quad \text{Anilin} \\ \text{imid} \end{array} \\
 \quad \quad \quad \text{und} \\
 \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 + \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2 \\ \text{Diazobenzolimid} \quad \text{Amidobenzoessäure.} \end{array}
 \end{array}$$
$$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{SHKaO}_3,$$

**Hydrodiazobenzoë-  
sulfonsäure.**

Hydrodiazobenzoësäure.

Schwefel-  
säure.

Ganz verschieden hiervon ist die Zersetzung, welche stattfindet, wenn man dieses Kaliumsalz mit starker Kalilauge kocht. Es wird nämlich dabei die Diazogruppe der Hydrodiazobenzoëlsulfonsäure unter Stickgasentwicklung geradeauf in Benzoëlsäure übergeführt, wahrscheinlich in nachstehender Weise:



#### 448. H. Vohl: Untersuchung des Getreidemehls auf einen Gehalt an fremden Mineralsubstanzen.

(Eingegangen am 6. November.)

Das Vorkommen von Getreidemehl, welches mit Mineralsubstanzen zur Vermehrung des Gewichtes gemischt ist hat in jüngster Zeit und besonders in der Rheinprovinz und Westphalen bedeutend zugenommen. Hauptsächlich sind es Gyps, Schwerspath, Thon, (China-clay) kohlen-saurer Kalk, Silex (gepulverter Quarz), welche als Verfälschungsmittel in Anwendung kommen.

Das meiste derartig verfälschte Mehl, wird aus Holland nach jenen Provinzen importirt. Auch werden die Fälschungsmittel selbst unter einem anderen Namen von dort aus eingeführt und der Handel mit denselben hat eine erhebliche Ausdehnung erfahren.

Es ist desshalb von der grössten Wichtigkeit eine Methode zu haben, nach welcher in dem fraglichen Mehl, schnell und sicher das Vorhandensein dieser Fälschungsmittel nachgewiesen werden kann.

Die bisherige Methode durch Einäschern des Mehls die Quantität der Asche zu bestimmen und durch Analysiren der Letzteren die Qualität derselben zu ermitteln ist umständlich und zeitraubend, da man zu jeder Probe mindestens 10 bis 15 Gr. Mehl zu verbrennen hat und die Operation in Platingefässen geschehen muss, welche in den meisten Fällen eine zu geringe Capacität haben um auf einmal das ganze zu verbrennende Quantum fassen zu können und demnach ein mehrmaliges Nachfüllen nothwendig wird.

Bei polizeilichen Recherchen ist es jedoch eine Nothwendigkeit das beschlagnahmte Mehl, wovon oft 20 bis 30 verschiedene Proben vorliegen, binnen kürzester Frist d. h. binnen wenigen Tagen, oft sogar binnen wenigen Stunden zu untersuchen. Vermittelst der bisherigen Methode war dieses aber nicht möglich.

Da ich häufig in der Lage war und noch bin an einem Tage eine grosse Anzahl verschiedener Mehlsorten untersuchen zu müssen, so habe ich durch vielfache Versuche eine Methode ermittelt, nach welcher es möglich ist bequem binnen 10 bis 15 Minuten eine dera-tige