

**232. Adolf Strecker: Ueber das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen schweflige Säure Alkalien.**

(Eingegangen am 9. Octbr.)

Schweflige Säure Alkalien vereinigen sich bekanntlich mit organischen Körpern leicht in zweierlei Weisen; entweder ist die Verbindung nur locker, und zersetzt sich durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien (Aldehyde, Ketone, Alloxan) oder sie ist inniger, nach Art der Sulfosäure (sog. ungesättigte Verbindungen wie Zimmtsäure, Fumarsäure, welche  $C=C$  enthalten).

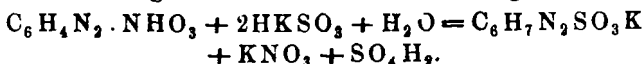
Ich habe Hrn. Peter Römer veranlasst, das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen schweflige Säure Alkalien näher zu untersuchen, wobei er zu folgenden Resultaten gelangte.

Das salpetersaure Diazobenzol löst sich in einer Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali leicht auf; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei, färbt sich zuerst roth, dann orange, während schweflige Säure frei wird. Beim Verdampfen geseht die Lösung zu einem Brei gelb gefärbter Krystalle. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin sie sich reichlicher lösen als in kaltem, erhält man farblose, glänzende, dünne Krystallschuppen eines Kalisalzes. Es enthält 7,8 pCt. bei  $120^{\circ}$  entweichendes Krystallwasser. Das bei  $120^{\circ}$  getrocknete Salz entspricht der Formel  $C_6H_7N_2SO_3K$ .

	Berechnete Zusammensetzung.		Gefunden.
C	31,9	— —	31,9
H	3,1	— —	3,4
S	14,2	— —	14,5
K	17,2	— —	17,1
N	12,4	— —	12,05

Das Krystallwasser entspricht 1 Mol. (ber. 7,4 pCt.).

Die Entstehung des Salzes erklärt sich nach folgender Gleichung:



Die freie Schwefelsäure veranlasst die Entwicklung von schwefliger Säure.

In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, in Weingeist so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen verglimmt es ohne zu verpuffen. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht weder Ammoniak noch Anilin. Durch Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel als Schwefelsäure aus; er ist also nicht an den Kohlenstoff direct gebunden.

Das Kalisalz lässt sich durch doppelten Austausch mit Chlorbarium leicht in das Barytsalz überführen. Beim Erkalten der heissen vermischten Lösungen scheidet es sich in weissen Krystallen aus. Es enthält Krystallwasser, das bei  $115^{\circ}$  entweicht. Der gefundene Baryt-

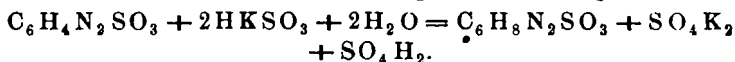
gehalt des getrockneten Salzes (27,4 pCt. Barium) entspricht der Formel:  $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$ .

Eine Lösung des Kalisalzes scheidet auf Zusatz von salpetersaurem Silber sogleich weisses, pulverförmiges, metallisches Silber aus, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Beim Eindampfen werden hübsche, stark glänzende, gelbe Krystallblätter eines Silbersalzes erhalten, welche bei gelindem Erhitzen verpuffen. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Das Kalisalz reducirt auch Quecksilber- und Kupferoxydsalze.

Die Diazobenzolsulfosäure\*) verhält sich gegen saures schwefligsaures Kali zunächst in gleicher Weise; sie löst sich unter gelber Färbung der Flüssigkeit und Entwicklung von schwefliger Säure auf; das hierbei sich bildende Kalisalz liess sich aber wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht gut von dem gleichzeitig entstehenden schwefelsauren Kali trennen. Hr. Römer kochte daher die Lösung zur Zerstörung des noch überschüssigen schwefligsauren Alkali's mit Salzsäure und verdampfte zur Krystallisation. Die zuerst anschliessenden Krystalle sind durch schwefligsaures Kali verunreinigt; durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Weingeist werden sie rein erhalten. Man erhält so farblose, stark glänzende Nadeln oder Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, reichlich in kochendem Wasser, wenig in Weingeist. Sie reagiren sauer und lösen sich in kohlen-sauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure. Beim Erhitzen verbrennen sie ohne Rückstand. Die Analyse führte zu der Formel  $C_6H_8N_2SO_3$ .

	Berechnet.	Gefunden.
C	38,3	38,0
H	4,3	4,5
S	17,0	17,3

Die Säure entsteht daher nach folgender Gleichung:



Die hierbei frei werdende Schwefelsäure verursacht die beobachtete Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel nicht als Schwefelsäure aus. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird nur die Hälfte des darin enthaltenen Stickstoffs als Anilin (oder Ammoniak) erhalten.

Von den Salzen dieser Säure wurden bis jetzt nur das Baryt- und Bleisalz dargestellt. Ersteres durch Kochen mit kohlen-saurem Baryt erhalten, bildet lange, spiessförmige Krystalle von hellgelber

\*) Vgl. Schmitt, Ann. Chem. Pharm. CXX, 188.

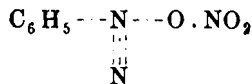
Farbe, die bei 115° 15 pCt. Wasser verlieren. Das getrocknete Salz enthielt 26,9 pCt. Barium, entsprechend der Formel  $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba$  (berechnet 26,8 pCt.). Der Krystallwassergehalt entspricht 5 Mol. Das Bleisalz, wie das Barytsalz dargestellt, bildet kleine, weisse Krystalle von der Formel  $(C_6H_7N_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$ . Gefunden wurden 5,8 pCt. Krystallwasser und 35,1 pCt. Blei. Die Formel verlangt 5,8 pCt. Wasser und 35,6 pCt. Blei.

Die Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von salpetersaurem Silber sogleich metallisches Silber in Gestalt eines weissen Pulvers aus. Ebenso wird Quecksilberlösung sogleich reducirt.

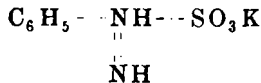
Die Salze dieser Säure sind daher den Salzen der Säure aus salpetersaurem Diazobenzol isomer, enthalten aber den Schwefel inniger gebunden.

In Betreff der Constitution der beiden Säuren möchte ich Folgendes bemerken. Die meisten Chemiker nehmen an\*), dass die Diazokörper die 2werthige Gruppe  $-N=N-$  enthalten; das salpetersaure Diazobenzol erhält z. B. die Formel  $C_6H_5-N=N-NO_3$ . Dieselbe Constitution wird auch den Azoverbindungen zugeschrieben\*\*) z. B. Azobenzol  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ . Es scheint mir nun sehr unwahrscheinlich, dass diese so ganz verschiedene Verhalten zeigenden Stickstoffverbindungen eine analoge Constitution besitzen. Insofern für die Azokörper nach ihrem Verhalten die Bindung  $-N=N-$  wahrscheinlich ist, möchte für die Diazokörper die Bindung  $-N \equiv N$  denkbar erscheinen.

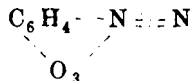
Das eine Stickstoffatom wäre darin fünfwerthig, das andere dreiwertig. Für das salpetersaure Diazobenzol kann man hiernach schreiben:



Es entsteht aus salpetersaurem Anilin  $C_6H_5-NH_3-O \cdot NO_2$  und  $NO_2H$ , indem die drei Wasserstoffatome des Phenylammoniums durch N ersetzt werden. Die durch schwefligsaures Kali daraus entstehende Verbindung erhält hiernach die Formel:



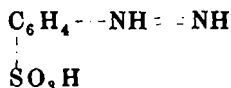
Der sogenannten Diazobenzolsulfosäure (welche übrigens keine Salze bildet) gebe ich die Formel:



\*) Vgl. Kekule's Lehrbuch der org. Chemie II, 717.

\*\*) Vgl. Kekule's Lehrbuch der org. Chemie II, 689.

und das daraus entstehende Reductionsproduct erhält hiernach die Formel:



Würzburg, 8. October 1871.

### 233. G. Krämer und A. Pinner: Noch ein Wort über den „Vorlauf.“

(Eingegangen am 16. October.)

Im letzterschienenen Heft dieser Berichte hat Hr. Kekulé\*) einen kurzen Aufsatz: „Weitere Erfahrungen über den sogenannten Vorlauf der Spiritusfabrikation“ veröffentlicht, wobei er einige unserer Angaben über denselben Gegenstand\*\*) einer Kritik unterzieht und uns veranlasst, noch einmal darauf zurückzukommen. Hr. Kekulé hat eine von Weinzierl begonnene Untersuchung über den Vorlauf eines aus Rübeenzuckermelasse erzeugten Spiritus fortgesetzt und darin Aldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd aufgefunden. Er giebt nun an, dass wir die Gegenwart von Metaldehyd übersehen haben, dass ferner das von uns gefundene Acetal wahrscheinlich nur Paraldehyd gewesen sei und dass endlich unsere Annahme, der Aldehyd erzeuge sich durch das Passirenlassen des Rohspiritus durch Kohlenfilter (um die hochconstituirten, unangenehmen, geringen Beimengungen des Spiritus zu zerstören), wahrscheinlich falsch sei, dass der Aldehyd sich bereits bei der Gährung bilde, weil die Gegenwart salpetersaurer Salze in der Melasse zuweilen die salpetrige Gährung hervorrufe und der leicht oxydirbare Alkohol durch die sich zersetzende Salpetersäure in Aldehyd umgewandelt werden müsse.

Was nun zunächst den ersten Punkt betrifft, so haben wir freilich des Metaldehyds nicht Erwähnung gethan, obgleich wir ihn oft sich haben ausscheiden sehen. Aber auch Paraldehyd, den wir in grossen Mengen erhalten haben, haben wir nicht besonders hervorgehoben, weil wir mit dem Nachweis der Anwesenheit des Aldehyds uns begnügen und die Gegenwart des Paraldehyds und Metaldehyds als selbstverständlich voraussetzen zu müssen glaubten, da der Aldehyd sich bekanntlich ausserordentlich leicht in Paraldehyd umsetzt und dabei stets eine geringe Menge Metaldehyds erzeugt wird. Wir haben bedeutendere Quantitäten von Metaldehyd in Händen gehabt und

\*) Kekulé, diese Berichte IV. 718.

\*\*) G. Krämer und A. Pinner, diese Berichte H. 401, III. 75.