

392. W. Königs: Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.)

(Eingegangen am 7. August.)

Das Verhalten von Diazobenzolsalzen gegen schwefligsaures Kali ist zuerst von Schmitt u. Glutz und von Strecker u. P. Römer beobachtet worden und hat später E. Fischer zur Auffindung der Hydrazine geführt. Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazoverbindungen in saurer Lösung liegen dagegen keine Angaben vor.

Versetzt man eine saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, färbt sich bald roth und scheidet nach einigem Stehen in der Kälte unter Gasentwicklung voluminöse, rothe Flocken ab. Dieselben wurden filtrirt, ausgepresst und mit siedendem Chloroform extrahirt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung, vollständiger auf Zusatz von Petroleumäther, fallen Blättchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren durch Kochen mit Alkohol oder Chloroform und etwas Thierkohle rein weiss erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche ziemlich mit der Formel $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ übereinstimmen.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_2$
C	58.1	—	58.06
H	5.58	—	4.84
N	10.81	10.86	11.29
S	13.18	—	12.90.

Die Verbindung ist in der Kälte unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt sie sich, ohne eine Spur Phenol zu geben. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig. Er krystallisirt aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln, fällt auf Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung in Blättchen. Die Liebermann'sche Reaction zeigt er nicht. Fehling'sche Lösung wird durch ihn beim Kochen reducirt.

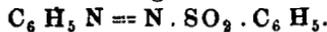
Dieses Verhalten wies darauf hin, dass man es nicht mehr mit einem Diazokörper zu thun hatte, sondern mit einem Hydrazinderivat. Und in der That zeigte sich bei dem Vergleich mit einer Verbindung von derselben empirischen Formel $C_{12}H_{12}N_2SO_2$, welche Herr E. Fischer mir gütigst zur Disposition stellte, und welche er aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid erhalten hatte,¹⁾ gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel und gleiches Aussehen der Krystalle. Beide

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1007.

Verbindungen schmolzen neben einander, in Capillarröhrchen erhitzt, genau gleichzeitig bei 145° unter Gasentwicklung. Es ist demnach der aus Diazobenzolsalzen und schwefliger Säure entstehende Körper $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ identisch mit dem von Fischer erhaltenen Hydrazinderivat $C_6H_5NH.NHSO_2.C_6H_5$.

Zur Erklärung ersterer Bildungsweise dieses Körpers konnte man annehmen, es habe sich aus einem Theile des Diazobenzols unter Abspaltung der Gruppe $N=N$ Benzolsulfinsäure gebildet, welche sich mit noch unzersetztem Diazobenzol vereinigt habe; das entstandene Produkt wäre dann durch die schweflige Säure reducirt worden.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, versetzte ich eine wässrige Lösung von reinem salpetersaurem Diazobenzol mit einer Lösung von benzolsulfinsäurem Natron im Ueberschuss, welche letztere ich nach der Vorschrift von Schiller und Otto¹⁾ darstellte. Die Flüssigkeit trübt sich momentan, und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle ab. Dieselben wurden filtrirt, abgepresst, in wenig Chloroform gelöst und durch Petroleumäther gefällt. Die Analyse ergab ziemliche Uebereinstimmung mit der Formel



	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$
C	58.66	58.53
H	4.75	4.06
N	10.89	11.38
S	12.87	13.01.

Zur Darstellung von grösseren Mengen dieses Körpers bedient man sich zweckmässiger einer Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol, wie man sie durch Vermischen der Lösungen von den betreffenden Anilinsalzen und von salpetrigsaurem Natron erhält, versetzt diese mit essigsaurem Natron und giebt sie zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von benzolsulfinsäurem Natron im Ueberschuss, lässt einige Zeit in der Kälte stehen, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um Benzolsulfonsaures Natron reagirt unter denselben Bedingungen nicht auf Diazobenzolsalze. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das benzolsulfinsäure Diazobenzol $C_6H_5N=N.SO_2.C_6H_5$ in schön ausgebildeten, tafelförmigen, rothgelben Krystallen, welche nach den Messungen des Hrn. P. Friedländer im mineralogischen Institute der Universität Strassburg dem rhombischen Systeme angehören.

Das benzolsulfinsäure Diazobenzol schmilzt bei $75-76^{\circ}$ unter Gasentwicklung. Es ist in der Kälte unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform,

¹⁾ Diese Berichte IX, 1584.

Benzol leicht, in Petrolenm ather schwer. Es verpufft sehr schwach, wenn man es auf dem Platinblech erhitzt. Beim Kochen mit Wasser giebt es allen Stickstoff ab und liefert Phenol. Von conc. Salzsäure, Salpetersäure und von conc. Kalilauge wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und bleibt ungelöst; conc. Schwefelsäure löst es. Diese Beständigkeit theilt das benzolsulfinsaure Diazobenzol mit dem gelben diazobenzolsulfonsaurem Kali, zu welchem es in derselben Beziehung steht wie Sulfobenzid zu benzolsulfonsaurem Kali.

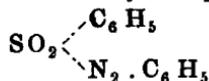
Benzolsulfinsaures Diazobenzol:



Diazobenzolsulfonsaures Kali:



Man könnte daher den Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ als eine Art gemischten Sulfons; als ein Phenyl Diazophenylsulfon



auffassen.

Das gelbe diazobenzolsulfonsaure Kali $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{K}$ geht durch Reduction über in das weiße Hydrazinderivat $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{K}$. Wird das benzolsulfinsaure Diabenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdots \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in alkoholischer Lösung mit Eisessig und Zinkstaub in der Kälte reducirt, zur Beendigung der Reaction gekocht und das Filtrat mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheiden sich weiße Blättchen aus, welche sich identisch erwiesen mit dem aus Diazobenzol und schwefliger Säure und mit dem aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid dargestellten Hydrazinderivat $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Reduction gelingt auch mittelst SO_2 in alkoholischer Lösung. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$
C	58.2	58.06
H	5.5	4.84.

In allerneuester Zeit hat Hr. E. Fischer in der Oxydation mittelst gelben Quecksilberoxyds einen Weg gefunden, die Hydrazinderivate in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen. Dies gelingt nun auch bei dem Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wenn man ihn in alkoholischer Lösung vorsichtig mit HgO erwärmt, rasch filtrirt und das erkaltete Filtrat mit Wasser versetzt. Die nach den drei oben angefuhrten verschiedenen Arten erhaltenen Produkte $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$ geben dabei dieselben gelben Krystalle von benzolsulfinsaurem Diazobenzol.

Die Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen, welche denen des Diazobenzols analog constituirt sind, scheint eine allgemeine zu sein. Wenigstens giebt Paradiazotoluol

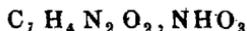
mit schwefliger Säure und mit Benzolsulfinsäure und mit letzterer auch das Paradiazophenetol Niederschläge, welche den im Vorigen beschriebenen ähnlich sehen. Um das Verhalten einer fetten Sulfinsäure zu prüfen, habe ich überschüssiges äthylsulfinsaures¹⁾ Natron in wässriger Lösung mit reinem salpetersaurem Diazobenzol versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und nach einiger Zeit scheidet sich ein rothgelbes Oel aus, welches nach längerem Stehen unter Wasser erstarrt und aus ätherischer Lösung weisse Krystalle absetzt; dieselben zersetzen sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Phenol. Mit der genaueren Untersuchung jenes krystallisirten Produktes, sowie der Verfolgung der Reaction von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen überhaupt und namentlich mit der Frage, ob dieselbe noch weiterer Anwendung — auch auf Diazophenole — fähig ist, bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

393. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

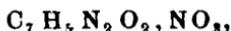
(Eingegangen am 8. August.)

I. Ueber die Structur der Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren.

In diesen Berichten IX, 1653 bespricht Griess die Structur einiger Diazoverbindungen und zeigt, dass z. B. die salpetersaure Diazobenzoësäure formulirt werden muss



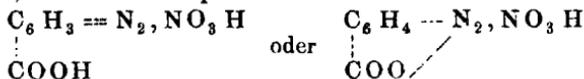
und nicht



denn nur die erste Formel lässt sich mit der Existenz der halb salpetersauren Diazobenzoësäure



in Einklang bringen. Wenn demnach bei Bildung dieser Diazoverbindungen der eintretende Stickstoff ausser den beiden At. H der Gruppe NH_2 noch ein drittes At. H in der Amidobenzoësäure — und nicht in der Salpetersäure — ersetzt, so ist es noch die Frage, ob dieses dritte At. H dem Benzolkern oder der Gruppe $COOH$ angehörte, ob also die salpetersaure Diazobenzoësäure



zu schreiben ist?

Auch hierauf giebt Griess ebendas. S. 1656 eine Antwort:

¹⁾ C. Pauly, diese Berichte X, 941.