

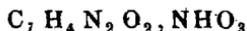
mit schwefliger Säure und mit Benzolsulfinsäure und mit letzterer auch das Paradiazophenetol Niederschläge, welche den im Vorigen beschriebenen ähnlich sehen. Um das Verhalten einer fetten Sulfinsäure zu prüfen, habe ich überschüssiges äthylsulfinsaures¹⁾ Natron in wässriger Lösung mit reinem salpetersaurem 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 Productes, 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.

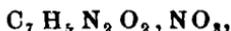
(Eingegangen am 8. August.)

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



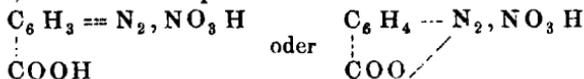
und nicht



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

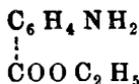


zu schreiben ist?

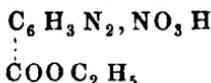
Auch hierauf giebt Griess ebendas. S. 1656 eine Antwort:

¹⁾ C. Pauly, diese Berichte X, 941.

Da auch der Aether der Amidobenzoësäure

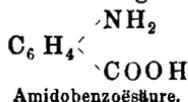


eine der salpetersauren Diazobenzoësäure vollkommen entsprechende Diazoverbindung liefert, so kann für diese nur die Formel



aufgestellt werden, das dritte At. H wird mithin aus dem Benzolkern genommen.

Ogleich nun die Structur der Amidosulfobenzolsäuren mit der der Amidobenzoësäuren grosse Aehnlichkeit besitzt, z. B.



so hat doch die an Stellê von CO₂H in der Amidosulfobenzolsäure vorhandene Gruppe SO₃H die Eigenschaften der letzteren so weit modificirt, dass das Verhalten gegen salpetrige Säure ein anderes geworden ist.

Während bei Behandlung der Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure die Diazobenzoësäure-Amidobenzoësäure entsteht, eine Verbindung an deren Bildung sich 2 Mol. Amidobenzoësäure betheiligen, erstreckt sich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidosulfobenzolsäuren in alkoholischer oder wässriger Lösung nur immer auf 1 Mol. der Säure. Die Diazoverbindungen der zahlreichen hier untersuchten Amidosulfobenzolsäuren sind immer durch Eintritt von 1 At. N an Stelle von 3 At. H in 1 Mol. der Amidosulfobenzolsäure entstanden.

Die Amidobenzoësäure in einer Säure aufgelöst, liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Verbindungen der Diazobenzoësäure mit der zugefügten Säure, z. B. die eben genannte salpetersaure Diazobenzoësäure



Ich habe vergeblich versucht, ähnliche Verbindungen aus den Amidosulfobenzolsäuren zu erhalten.

In einen Brei aus Metamidosulfobenzolsäure und Salpetersäure wurde unter Abkühlung salpetrige Säure geleitet und nach erfolgter Auflösung starker Alkohol hinzugefügt. Nach 12 Std. hatte sich eine Verbindung in kleinen Nadeln abgesetzt, von welcher noch mehr bei Vermischung der Mutterlauge mit Aether gewonnen wurde. Diese Nadeln waren die Diazoverbindung der Sulfobenzolsäure C₆H₄SO₃N₂, sie lieferten beim Erhitzen mit Wasser 15.7 pCt. N (ber. 15.2 pCt. N)

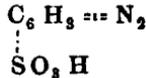
und nach der Zersetzung war in der wässrigen Lösung keine Salpetersäure nachzuweisen.

Auf gleiche Weise wurde die mit verdünnter Schwefelsäure angerührte Metamidisulfobenzolsäure behandelt und dabei wieder die reine Diazoverbindung erhalten, die bei der Analyse 15.3 pCt. N lieferte und keine Schwefelsäure enthielt.

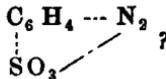
Die Metamidisulfobenzolsäure in Bromwasserstoffsäure vertheilt, gab nach dem Einleiten von salpetriger Säure beim Fällen mit Weingeist ebenfalls nur die Diazoverbindung der Sulfobenzolsäure mit 15.4 pCt. N und frei von Bromwasserstoff.

Dieselben Versuche wurden endlich noch mit der Paramidisulfobenzolsäure (Sulfanilsäure) ausgeführt und dabei dieselben Resultate gewonnen, woraus wohl geschlossen werden kann, dass die Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren nicht fähig sind, mit Säuren Verbindungen einzugehen.

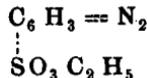
Ersetzt nun das 1 At. N in den Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren die 2 At. H der Gruppe NH_2 und 1 At. H im Benzolkern, wie dieses bei den Diazobenzoësäuren der Fall ist, und ist ihre Formel



zu schreiben, oder tritt der N an Stelle der beiden At. H der Gruppe NH_2 und des At. H in der Gruppe $\text{SO}_3 \text{H}$, ist also die Formel wie ich angenommen habe



Die erste Formel müsste adoptirt werden, wenn es gelänge, aus dem Aether einer Amidisulfobenzolsäure eine Diazoverbindung von der Formel

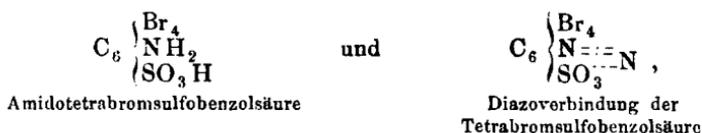


darzustellen.

Die Aether der Amidisulfobenzolsäuren sind noch nicht bekannt und einige zu ihrer Gewinnung angestellte Versuche haben mir die gesuchten Verbindungen auch nicht geliefert. Das Silbersalz der Metanitrosulfobenzolsäure wurde mit einer Mischung von Weingeist und Jodäthyl übergossen, dabei bildete sich unter Wärmeentwicklung Jodsilber und die abgegossene weingeistige Lösung lieferte beim Verdunsten grosse, leicht schmelzbare Krystalle, ohne Zweifel Metanitrosulfobenzoläther. Dieselben wurden nicht genauer untersucht, sondern sogleich ein Theil mit Schwefelammonium, ein anderer mit

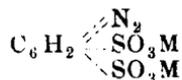
Zinnchlorür behandelt. Die Reaction trat unter starker Wärmeentwicklung ein, mit Schwefelammonium wurden jedoch nur harzige, schlecht charakterisirte Produkte, mit Zinnchlorür Metamidisulfobenzolsäure erhalten. Dass nach dieser oder anderen Methoden die Aether anderer Amidisulfobenzolsäuren nicht erhalten werden können, will ich nicht behaupten, es ist sogar wahrscheinlich, dass sie bei den gebromten Amidisulfobenzolsäuren entstehen. Ich habe diese Versuche aber vorläufig nicht weiter verfolgt, weil mir die gestellte Frage schon auf anderem Wege erledigt schien.

Beckurts¹⁾ hat im hiesigen Laboratorium die Amidotetrabromsulfobenzolsäure diazotirt und darauf mit Bromwasserstoffsäure in die Pentabromsulfobenzolsäure übergeführt. Die Bildung einer Diazoverbindung aus der Amidotetrabromsulfobenzolsäure ist aber nur möglich mit Annahme der Formeln:



und damit bewiesen, dass in den Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäure 1 At. N die Wasserstoffatome der Gruppen NH_2 und SO_3H in den Amidisulfobenzolsäuren vertritt.

An dieser Auffassung wurde ich zweifelhaft durch Resultate, welche Heinzelmann²⁾ bei Untersuchung der Metadisulfobenzolsäure erhielt. Er bekam nämlich nicht nur bei Behandlung der sauren, sondern auch der neutralen Salze der Amidisulfobenzolsäuren mit salpetriger Säure Diazoverbindungen und glaubte nach einigen Analysen den letzteren die Formel



geben zu müssen. Denn offenbar muss bei Eintritt des N in die neutralen Salze Wasserstoff des Benzolkerns ersetzt werden, wenn der Wasserstoff der beiden SO_3H schon durch das Metall vertreten ist.

In der Abhandlung finden sich noch keine Angaben über die Diazoverbindungen der neutralen Salze und ich erwähnte dort, dass dieses den bisherigen Erfahrungen gar nicht entsprechende Verhalten zuvor genauer untersucht werden sollte.

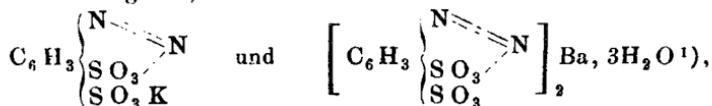
Die Untersuchung hat ergeben, dass das neutrale Kalium- und Bariumsalz der β -Amidisulfobenzolsäure³⁾ in wässriger Lösung mit

¹⁾ Diese Ber. IX, 479; Ann. 181. 225.

²⁾ Ann. 188, 173.

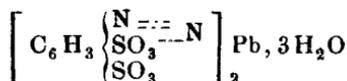
³⁾ Ann. 188, 170.

salpetriger Säure behandelt, dieselben Diazoverbindungen wie die sauren Salze geben, nämlich

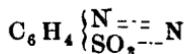


und dass aus den von diesen Verbindungen abfiltrirten Mutterlaugen die salpetersauren Salze des Kaliums und Bariums krystallisiren. Beim Einleiten der salpetrigen Säure werden also die neutralen Salze durch Wegnahme von 1 At. des Metalls in die sauren Salze und diese dann in die Diazoverbindungen übergeführt.

Ganz so übersichtlich ist der Verlauf beim Diazotiren des neutralen α -amidosulfobenzolsauren Bariums und Bleis²⁾ nicht. Die concentrirte wässrige Lösung des Bariumsalzes erstarrt beim Einleiten salpetriger Säure zu einer Gallerte, die sich bald in mikroskopische Prismen umsetzt; wird längere Zeit salpetrige Säure hindurchgelcitet, so löst sich der Niederschlag wieder und Weingeist fällt aus der Lösung mikroskopische, vierseitige Tafeln, welche aber bei mehreren Analysen Zahlen lieferten, die nicht auf die Zusammensetzung der Diazoverbindung (weder der vom neutralen noch sauren Salz sich ableitenden) passten. Vollkommen ähnlich verhielt sich das Bleisalz bei gleicher Behandlung, aber bei diesen war das letzte Produkt, wie Eigenschaften und Zusammensetzung bewiesen, die Diazoverbindung des sauren Bleisalzes



Die Existenz von Diazoverbindungen, welche sich von den neutralen Salzen der Disulfobenzolsäuren ableiten, konnte also nicht erwiesen werden und damit ist der Einwurf beseitigt, welcher gegen die Formel der Diazosulfobenzolsäure



hätte erhoben werden können.

II. Ueber die Zersetzung der substituirtten Sulfobenzolsäuren mit Wasser und Säuren in höherer Temperatur.

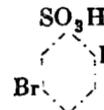
Seit der vorläufigen Veröffentlichung³⁾ über diesen Gegenstand habe ich mich fortwährend mit demselben beschäftigt und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche allerdings nicht so einfach sind, wie es nach den ersten Versuchen schien, aber von besonderem Interesse

¹⁾ L. c. 188, 176.

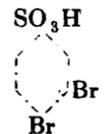
²⁾ L. c. - 169.

³⁾ Diese Ber. X, 315.

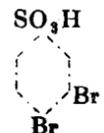
zu werden versprechen, weil sie über den Einfluss, den die Stellung der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen ausübt, Aufschluss geben können. Das bis jetzt vorliegende Material genügt freilich noch nicht, daraus mit Sicherheit theoretische Folgerungen zu ziehen, ich werde mich daher auch auf Mittheilung einiger That-sachen beschränken.

Paradibromsulfo-benzolsäure,  Br. Mit Wasser auf

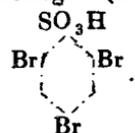
220° erhitzt tritt keine Zersetzung ein. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ist nach 8 St. bei derselben Temperatur theilweise, bei 250° dagegen vollständige Zersetzung in Schwefelsäure und Paradibrombenzol (Schmelzp. 89°) erfolgt.

Orthodibromsulfo-benzolsäure,  Br. Diese Säure ist

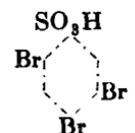
in höherer Temperatur gegen Bromwasserstoffsäure viel beständiger als die vorige. Nach achtstündigem Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 220° ist geringe, auf 250° bedeutendere Zersetzung in Schwefelsäure und ein flüssiges Dibrombenzol, ohne Zweifel Orthodibrombenzol, eingetreten.

Metadibromsulfo-benzolsäure,  Br. Sie ist nach mehr-

stündigem Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 180° vollständig in Schwefelsäure und Metadibrombenzol — in Schnee und Kochsalz nicht erstarrendes Oel — zerlegt. (Langfurth.)

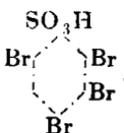
Tribromsulfo-benzolsäure,  Br. Mit verdünnter Salz-

säure ist nach 4 St. bei 140—150° noch keine Zersetzung eingetreten, mit rauchender Salzsäure in derselben Zeit bei derselben Temperatur vollständige in Schwefelsäure und Tribrombenzol (Schmelzp. 118.5°) (Bässmann).

Tribromsulfo-benzolsäure  Br. Concentrirte Brom-

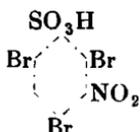
wasserstoffsäure zersetzt sie in einigen Stunden bei 200° in Schwefel-

säure und Tribrombenzol (feine Nadeln, Schmelzpunkt 44°) (Langfurth).

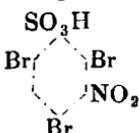
Tetrabromsulfobenzolsäure  , Beim Erhitzen mit

concentrirter Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure auf 150° ist sie schon in einigen Stunden in Schwefelsäure und Tetrabrombenzol (Schmelzpunkt 98.5°) zerlegt (Langfurth).

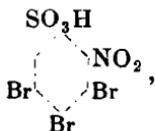
Die nitrirten Sulfobenzolsäuren sind noch nicht auf ihr Verhalten gegen Wasser bei höherer Temperatur untersucht. Mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erhitzt, erleiden sie häufig eine tiefer gehende Zersetzung, welche schon durch das Auftreten rother Dämpfe angezeigt wird.

Nitrotribromsulfobenzolsäure  Mit concen-

trirter Salzsäure 3 Std. auf 140° erhitzt bleibt sie unverändert, nach 5 Std. ist sie bei $180-185^{\circ}$ zum grössten Theil in Schwefelsäure und Nitrotribrombenzol (Schmelzp. 125°) gespalten (Bässmann).

Die Nitrosäure  wird von concentrirter Salzsäure

erst bei 220° angegriffen, dabei treten rothe Dämpfe auf und es hat sich eine aus Weingeist in Nadeln krystallisirende und bei 53° schmelzende Verbindung gebildet, welche aber nicht Nitrodibrombenzol ist.

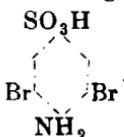
Ganz ähnlich war das Verhalten der Säure  , welche mit

conc. Bromwasserstoffsäure 6 Std. auf 210° erhitzt auch reichlich rothe Dämpfe entwickelte und ein in Wasser unlösliches, aus Weingeist in schönen Nadeln krystallisirendes Produkt lieferte, das aber, wie die zwischen 149° und 230° liegenden Schmelzpunkte der verschiedenen Krystallisationen lehrten nur ein Gemenge war.

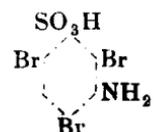
Nach diesen Erfahrungen habe ich vorläufig diese Reactionen bei den Nitrosäuren nicht weiter verfolgt.

Auch bei vielen Amidosulfobenzolsäuren schien mir die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser in einer Weise vorzugehen, welche kaum einen Rückschluss auf die Structur der Säure gestattete. Nachdem

jedoch die Untersuchungen mit mehr Material wiederholt und die Reactionsbedingungen vielfach modificirt wurden, erkannte ich, dass die zuerst abgeschiedenen gebromten Aniline durch die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure in höherer Temperatur weiter zersetzt wurden, eine Beobachtung, welche vollkommen mit den Angaben Fittig's¹⁾ über die Zersetzung des Parabromanilins bei der Destillation und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° übereinstimmt. Von den in Untersuchung befindlichen Bromamidosulfobenzolsäuren wähle ich zwei aus, um ein Bild von den stattfindenden Metamorphosen zu geben.

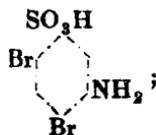
Die Dibromamidosulfobenzolsäure , welche bei

Behandlung der Sulfanilsäure mit Brom entsteht, wird schon bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° zerlegt. Dabei treten Schwefelsäure und ein in der verdünnten Säure unlösliches Produkt auf, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann und auch mit Wasserdämpfen theilweise leicht überdestillirt. Wird zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, so verflüchtigt sich ein farbloses Oel, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt und aus Weingeist in schönen, farblosen Nadeln anschießt, aber nicht aus einer, sondern aus zwei Verbindungen besteht, die in wechselnden Mengen auftreten. Beide krystallisiren in Nadeln und besitzen, der Brombestimmung nach, die Zusammensetzung des Bibromanilins, die eine schmilzt jedoch bei 70—71°, die andre erst bei 84°. Die mit den Wasserdämpfen nicht oder sehr schwer flüchtige Verbindung ist das gewöhnliche, bei 119° schmelzende Tribromanilin. Die Quantität, in welcher die einzelnen Verbindungen auftreten, ist aber abhängig von der Dauer des Erhitzens und der Höhe der Temperatur und der Verlauf des Processes scheint nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen der folgende zu sein. Zuerst tritt Spaltung in Dibromanilium (wahrscheinlich das mit dem Schmelzp. 84°) und Schwefelsäure ein, letztere bewirkt dann Umsetzung des Dibromanilins in Tribromanilium und Bromanilin, das aus der schwefelsäurehaltigen Lösung mit Ammoniak gefällt werden kann. Für das Auftreten der beiden Dibromaniline mit dem Schmelzp. 70° und 84° kann ich noch keine Erklärung geben.

Die Tribromamidosulfobenzolsäure  verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser im offenen Gefäss langsam, bei

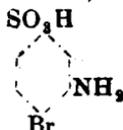
¹⁾ Ann. 188, 23.

150° schnell in die Dibromamidosulfobenzolsäure



wird diese mit Wasser 4 Std. auf 250° erhitzt, so bildet sich zuerst

die Bromamidosulfobenzolsäure



und zuletzt Met-

amidossulfobenzolsäure.

Abweichend von den übrigen Säuren wird bei diesen nicht die Gruppe SO_3H , sondern das Br gegen H ausgetauscht, der dabei aus dem Wasser abgeschiedene Sauerstoff wird wahrscheinlich auf einen Theil der Substanz oxydirend wirken, wofür das Auftreten braun gefärbter, bei längerem Erhitzen theerigen Produkte spricht.

Greifswald, 7. Aug. 1877.

394. Carl Reischauer: Das Juglon (Nucin).

(Aus dessen Nachlasse mitgetheilt von Griessmayer).

In früheren Jahrgängen von Buchner's Repertorium der Pharmacie (V. und VII.) war von Reischauer und Vogel gemeinschaftlich über einen neuen Körper berichtet worden, welchen beide HH. aus den grünen Schalen der Wallnüsse (*Juglans regia*) dargestellt hatten. Dieser anfangs Nucín, später aber Juglon genannte Körper krystallisirt in langen, gelben Nadeln, anblimirt schon bei 90° C. und löst sich in Ammon mit prachtvoll rother Farbe auf. Er enthält keinen Stickstoff. Die Elementaranalyse des Juglons und seiner Kupferverbindung ist meines Wissens noch nirgends publicirt, und so übergebe ich denn das, was sich hierüber im Nachlasse Reischauer's, meines verehrten und leider allzufrüh dahingegangenen Freundes findet, der Oeffentlichkeit. Das in der Zwischenzeit von Phipson (*Cts. rend. t. 69, pag. 1372*) mit demselben Rohmaterial dargestellte Regianin scheint mit dem Juglon identisch, aber nur weniger rein gewesen zu sein.

Ich lasse nunmehr wörtlich folgen, was sich in Reischauer's Manuscript hierüber findet:

Da wir durch die Operationen vom verwichenen Herbste mit hinlänglichem Materiale versehen waren, so konnten wir nun daran denken, die Specialuntersuchung des vorliegenden Körpers zu beginnen. Bei der Flüchtigkeit des Körpers schien es nicht rathsam, die Mischung mit Kupferoxyd auch nur bei wenig erhöhter Temperatur durch die