

zeigen. — Diese letztere Thatsache scheint mir darauf hinzuweisen, dass die Farbenreactionen wesentlich einer Hydro-Orthoazobenzoëssäure zuzuschreiben sind; die nähere Untersuchung in Betreff dieses Punktes, sowie namentlich das Studium des violetten Farbstoffs, der aus alkoholischer Lösung in krystallinischer Form mit schönem Metallglanz erhalten wird, möchte ich Hrn. Mallmann vorbehalten.

191. Ad. Claus u. O. May: Ueber Azophtalsäure.

(Vorläufige Notiz von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Aehnliche Schwierigkeiten, wie bei der Darstellung der Orthoazobenzoëssäure, scheinen sich nach vorläufigen Versuchen auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrophtalsäure (Schmelzp. 220° C.) der Gewinnung eines einheitlichen, reinen Produktes entgegenzustellen. — Auf diese Reaction bezügliche Versuche, die wir Anfang des Winters unternommen hatten, wurden aufgehoben durch die Nothwendigkeit, für die beim Nitriren der Phtalsäure nach dem gewöhnlichen Verfahren gleichzeitig entstehenden Produkte eine Trennungs- resp. Reinigungs-Methode zu suchen — die Mittheilung unserer über diesen Gegenstand gemachten Erfahrungen müssen wir selbstverständlich verschieben, bis uns die ausführlichen Angaben des Hrn. Möller, der die Entstehung einer zweiten Nitrophtalsäure entdeckt und schon früher angezeigt hat (diese Berichte X, 709), zugänglich geworden sind (vergl. diese Berichte XI, 398). — Da aber gegenwärtig, wie ich erfahren habe, in verschiedenen Laboratorien über Nitrophtalsäure gearbeitet wird, so sehe ich mich veranlasst, durch diese Notiz Hrn. May das Recht zu wahren, die über die Einwirkung von Natriumamalgam auf die verschiedenen Nitrophtalsäuren begonnenen Untersuchungen ungestört fortsetzen zu können.

192. Ad. Claus u. Jul. Moser: Zur Kenntniss der Azobenzolsulfonsäuren.

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Die eingehende Untersuchung dieser Säuren hat durch die vor einiger Zeit (diese Berichte X, 1303) mitgetheilte, auffallende Reaction der Nitronaphtalinsulfonsäure, durch Einwirkung von Natriumamalgam in Naphtylamin und Schwefelsäure zu zerfallen, ein besonderes Interesse erhalten. — Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Moser zunächst die α Azobenzolsulfonsäure, aus α (Meta)-Nitrobenzolsulfonsäure (Schmelzp. des Chlorids = 61° C. des Amids = 161° C.) dargestellt, näher zu studiren begonnen.

Was die Ueberführung der Nitrosäure in die Azoverbindung anbelangt, so gelingt dieselbe, wie schon früher erwähnt (diese Berichte X, 1303), auf die gewöhnliche Weise durch Natriumamalgam sehr leicht. Die Reindarstellung der Azosäure aber, sowie ihrer Salze, bietet wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse gewisse Schwierigkeiten. Am besten wendet man für die Reduction das Barytsalz der Nitrobenzolsulfonsäure an. Uebersättigt man dann nach der Umsetzung des Natriumamalgams die alkalische Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich nach genügender Concentration der Flüssigkeit der azobenzolsulfonsaure Baryt als gelbes Krystallpulver ab. Allein rein ist dieses Salz noch durchaus nicht, und es bedarf noch vielfach wiederholten Umkrystallisirens, um es namentlich frei von Natriumverbindungen zu erhalten. Aus wässriger Lösung krystallisirt es in gelben, zusammenhängenden Krusten — durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure haben wir die Azobenzolsulfonsäure dargestellt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, glänzenden, gelben Nadeln, die in Aether unlöslich sind. Ganz frei von Aschenbestandtheilen konnten wir die Säure bislang auf diesem Wege nicht erhalten und die Angabe des Schmelzpunktes müssen wir uns daher noch vorbehalten.

Durch Erhitzen von Fünffachchlorphosphor werden die azobenzolsulfonsauren Salze in das schön krystallisirende Chlorid übergeführt, das aus ätherischer Lösung in prachtvoll glänzenden, rothgelben Krystallblättchen anschießt (Schmelzp. 145° C.). Wir hatten gehofft, auf dieses Chlorid eine einfache Methode zur Reindarstellung der Säure gründen zu können. Zu dem Ende wurde die alkalische Lösung, wie sie aus der Einwirkung des Amalgams auf die Nitrosäure resultirt, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und die staubtrockne Masse mit PCl_5 behandelt. Allein auch hier stellten sich wenigstens beim Arbeiten mit etwas grössern Mengen unerwartete Schwierigkeiten entgegen, insofern zur einigermaßen vollständigen Umsetzung des azobenzolsulfonsauren Salzes ein bedeutender Ueberschuss an Phosphorchlorid nöthig ist, durch diesen aber eine weitere Zersetzung, wahrscheinlich durch Einwirkung auf die Azogruppe, bedingt wird. Nach dem Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser und Ausziehen mit Aether hinterblieb aus der ätherischen Lösung nicht das schön krystallisirende Chlorid, sondern eine harzartige, zähe, rothe Masse, die allerdings allmählig fest wurde, aber nur wenig Krystalle enthielt.

Versuche, die Säure aus dem Bleisalz durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff rein zu erhalten, lieferten ebenfalls kein günstiges Resultat, da der letztere, wie vorausszusehen, auch auf die Säure selbst verändernd einwirkt. Wir erhielten nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung ein unverkennbar aus verschiedenen Produkten bestehendes Gemenge.

Wir setzen unsere Untersuchungen über diese, wie die isomeren Azobenzolsulfonsäuren fort, und beabsichtigen auch weitere Derivate derselben zu studiren. Einstweilen sei noch erwähnt, dass bei der trocknen Destillation des azobenzolsulfonsauren Baryts neben Azophenylen noch ein schwefelhaltiger Körper — offenbar Azobenzolsulhydrat — entsteht, der beim Behandeln mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol lösliche, krystallisirende Quecksilberverbindung liefert.

Freiburg i. B., 9. April 1878.

193. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide.
III. Mittheilung.

Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzotrinitril.

Im weiteren Verfolg unserer Untersuchung über die Umwandlung der Nitrile in Imide haben wir auch die Wirkung der Schwefelsäure auf Nitrile einem erneuten Studium unterzogen. Hofmann und Bukton (Ann. 100, 129 etc.) haben bekanntlich aus Benzotrinitril durch Erhitzen desselben mit rauchender Schwefelsäure Benzoölsulfosäure und Benzoldisulfosäure, aus Acetonitril Methylendisulfosäure erhalten. Vermeidet man jedoch jede Temperaturerhöhung, so gelangt man zu wesentlich anderen Resultaten.

Löst man Benzotrinitril in rauchender Schwefelsäure, so beobachtet man nach einigen Stunden schwachen Geruch nach schwefliger Säure. Giesst man nach ca. 24 Stunden die Lösung in das 5—6fache Vol. Wasser, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether, und nach dem Umkrystallisiren aus Toluol, worin er beim Erwärmen leicht löslich ist, durch seinen Schmelzpunkt (231°), als Kyaphenin $3C_7H_5N$ erwies.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist demnach in der Hauptsache dem Benzotrinitril gegenüber eine polymerisirende. Nur der kleinere Theil bleibt nach der Verdünnung in Lösung und besteht aus einer zweiten Substanz, die mit der in den folgenden Zeilen zu beschreibenden identisch ist.

Vermischt man hingegen das Benzotrinitril mit seinem gleichen Gewicht Benzol und trägt das Gemenge in kalt gehaltene Schwefelsäure, so beobachtet man ebenfalls nach einiger Zeit schwachen Geruch nach schwefliger Säure, aber wenn man nach etwa 24 Stunden die Schwefelsäure unter Vermeidung von Wärmeentwicklung mit Wasser verdünnt, so entsteht nur eine geringe Fällung von Kyaphenin, während fast die gesammte Menge in Lösung bleibt. Auf Zusatz von Natronlauge bildet sich dagegen, sobald die Flüssigkeit alkalisch geworden ist, eine sehr reichliche Fällung, welche abfiltrirt, in verdünnter