

Berichte XI, 496), „dass Amato seine erste irrige Angabe über die für Dicarbaminessigsäure angesprochene Substanz bereits im Jahre 1873 selbst corrigirt habe.“ Es klingt das fast, als sollte mir damit der Vorwurf gemacht werden, die spätere Notiz Amato's übersehen und eine bereits erledigte Sache überflüssiger Weise noch einmal studirt zu haben. Dem gegenüber sehe ich mich genöthigt, hier zu betonen, dass die Bemerkung Schiff's vollkommen incorrect ist. In der von ihm citirten Notiz, diese Berichte VII, 81, ist allerdings mitgetheilt, dass nach Amato beim Erwärmen von Dichloressigäther mit einer angesäuerten (!) weingeistigen Lösung von (Liebig'schem!) Cyankalium neben den Hauptprodukten der Reaction stets noch eine geringe Menge Allophansäureäther entstehe — dass es aber die früher als Dicarbaminessigäther abgeleitete Substanz sei, die jetzt als Allophanäther erkannt sei, dass demnach ein solcher Dicarbaminessigäther überhaupt garnicht entstände, davon ist in der citirten Notiz absolut nichts angegeben. Zwischen den Zeilen zu lesen, dass dieses eigentlich gemeint sei, ist doch den früher angegebenen Analysen gegenüber nicht wohl möglich.

Uebrigens haben unsere fortgesetzten Untersuchungen ergeben, dass Dichloressigäther sowohl wie dichloressigsäures Kali durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung zersetzt werden, jedoch unter Bildung von nur Oxalsäure und Essigsäure und nicht Glycolsäure. Zur Bildung der letzteren ist immer freies Alkali nöthig — Malonsäure haben wir aus unserem reinen Dichloressigäther nie erhalten. In den Amato'schen Versuchen verdankte sie ihre Entstehung wohl der Gegenwart von Monochloressigäther.

Freiburg i. B., den 1. Mai 1878.

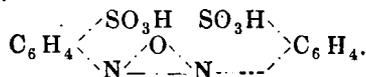
259. H. Limpricht: Ueber Azoxy-, Äzo- und Hydroazoverbindungen.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aus den aromatischen Nitrosäuren bei Behandlung mit weingeistigem Kali und mit Natriumamalgam sich bildenden Azoxy-, Azo- und Hydroazosäuren sind bisher weniger untersucht, als man in Anbetracht ihrer, zu eingehendem Studium auffordernden Structur wohl erwarten sollte. Vielleicht hat an dieser geringen Berücksichtigung die Form vieler dieser Verbindungen Schuld, die zum Theil — wie z. B. Metaazobenzoësäure und Paraazobenzoësäure — kaum krystallinisch sind und auch nicht durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salze etc. liefern. Dieses ist nun nicht der Fall bei den Azoxy-, Azo- und Hydroazosäuren, welche sich von den Nitrosulfosäuren ableiten, im

Gegentheil krystallisiren sie und ihre Salze sehr gut, gehören überhaupt zu den Körpern, deren Zersetzungen glatt und ohne gleichzeitige Bildung grösserer Mengen secundärer Produkte verlaufen.

Meta-Azoxysulfobenzolsäure



Diese Säure wird von Brunnemann untersucht. Das metanitrosulfobenzolsaure Kalium erleidet beim Eindampfen mit weingeistigem Kali und mehrstündigen Erhitzen des Rückstandes auf dem Wasserbade nur unvollständige Zersetzung, es muss einige Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt werden. Dabei ist eine bedeutende Ueberschreitung dieser Temperatur und zu lange Einwirkung derselben zu vermeiden, weil dadurch weitere Zersetzung unter Bildung dunkler, theeriger Massen bewirkt wird. Das Produkt wird in wenig Wasser gelöst und die nach einiger Zeit abgeschiedene krystallinische Masse von azoxysulfobenzolsaurem Kalium durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Die freie Säure, aus dem Bariumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, bildet kleine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Salze sind gelb gefärbt.

Kaliumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3\text{K})_2, 4\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche Nadeln.

Ammoniumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2, 2.5\text{H}_2\text{O}$. Gut ausgebildete, schiefe rhombische Säulen.

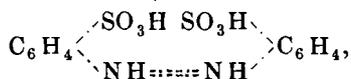
Bariumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3)_2\text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$. Schwer lösliche, kleine, rhombische Prismen.

Calciumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3)_2\text{Ca}, 3.5\text{H}_2\text{O}$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Bleisalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3)_2\text{Pb}, \text{H}_2\text{O}$. Wie das vorhergehende Salz.

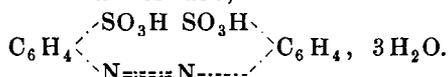
Chlorür, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_2\text{Cl})_2$. Es entsteht leicht bei Behandlung des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid und krystallisirt aus Toluol in gelbrothen, schiefrhombischen Säulen, die bei 138° schmelzen.

Die Azoxysulfobenzolsäure wird von Zinnchlorür verwandelt in Hydroazosulfobenzolsäure,



die in schwer löslichen, weissen, monoklinen Prismen krystallisirt. Dieselbe Säure entsteht bei Einwirkung reducirender Substanzen auf Azosulfobenzolsäure und soll weiter unten besprochen werden.

Metaazosulfobenzolsäure,



Von Mahrenholtz untersucht. Zur Darstellung derselben wurde zuerst nach Strecker's Vorschrift verfahren, nämlich eine Lösung von metanitrosulfobenzolsaurem Natrium so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis Wasserstoff sich reichlich entwickelte. Die vom Quecksilber abgegossene und eingedampfte Lösung lieferte Krystallisationen von kohlensaurem und azosulfobenzolsaurem Natrium, deren Trennung durch Auslesen und Umkrystallisiren bewirkt wurde.

Eine weit bequemere Darstellungsmethode dieser Azosäuren ist die folgende. In einer grossen Porzellanschale vermischt man die Lösung des nitrosulfobenzolsauren Kaliums mit Kalilauge und trägt unter fortdauerndem Erwärmen und Umrühren Zinkstaub ein, bis sich reichlich Wasserstoff entwickelt. Bei Bearbeitung grösserer Mengen — 200 bis 300 Gr. — ist die Operation in 2 bis 3 Stunden beendigt; die Flüssigkeit wird filtrirt, weit eingedampft und das nach dem Erkalten in gelben Nadeln oder solideren Krystallen anschliessende Kaliumsalz durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Die freie Säure, aus dem Bariumsalz abgeschieden, krystallisirt in schwach gelblichen, monoklinen, an den Enden mit Pyramiden versehenen Prismen, die ziemlich schwer in Wasser und noch viel weniger in Alkohol löslich sind. Die Salze sind gelb bis dunkelroth gefärbt.

Natriumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2, 3.5\text{H}_2\text{O}$. Schöne, monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Ammoniumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Grosse, dunkelrothe, monokline Tafeln.

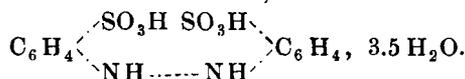
Bariumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}, 5\text{H}_2\text{O}$. Ziemlich leicht lösliche Tafeln.

Bleisalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_3)_2\text{Pb}, 4.5\text{H}_2\text{O}$. Ziemlich leicht lösliche, kurze Säulen.

Chlorür, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$. Es bildet sich leicht und krystallisirt aus Aether in sehr schönen, rubinrothen Nadeln. Schmpkt. 166—167°.

Amid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_2\text{CH}_2)_2$. Aus dem Chlorür mit Ammoniak dargestellt. In Wasser und Weingeist ziemlich schwer lösliche, gelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt über 260°. Auf dem Platinblech schmilzt es unter Bräunung.

Hydroazosulfobenzolsäure,

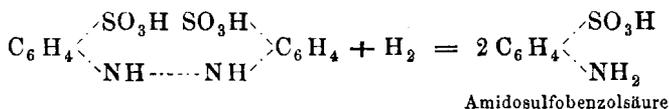


Die Azosulfobenzolsäure in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol oder

Zinkstaub gekocht, verwandelt sich in diese Hydrazosäure, die aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällt werden kann. Viel einfacher gestaltet sich diese Wasserstoffaddition bei Anwendung von saurer Zinnchlorürlösung; das in wenig Wasser gelöste Natriumsalz wird mit etwas Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, der nach kurzer Zeit gebildete Niederschlag in Sodalösung aufgelöst, vom etwa ausgeschiedenen Zinnoxidul abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt. Die nach einiger Zeit abgeschiedene Hydrazosäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Um die Menge des von der Azosulfobenzolsäure aufgenommenen Wasserstoffs zu bestimmen, wurde wie diese Berichte XI, 41 beschrieben ist verfahren. Die Azosulfobenzolsäure soll beim Uebergang in die Hydrazosäure 0.518 pCt. H aufnehmen, es wurden gefunden 0.512 pCt. H als nur im Wasserbade und 0.515 pCt. als auf 120° erhitzt wurde.

Um zu versuchen, ob die Hydrazosulfobenzolsäure noch mehr Wasserstoff aufnehmen und nach der Gleichung



sich zerlegen könne, wurde sie mehrere Tage mit Zinnchlorür im zugeschmolzenen Rohr, zuletzt bis auf 200° erhitzt, aber eine Aenderung war nicht eingetreten, die ganze Menge des angewandten Zinnchlorürs wurde beim Titriren wieder gefunden. Auch beim Erhitzen der Hydrazosulfobenzolsäure mit Jodwasserstoffsäure konnte obige Spaltung nicht bewerkstelligt werden.

Die Hydrazosulfobenzolsäure krystallisirt in schönen, weissen Prismen, die schwer in Wasser und noch weniger in Weingeist löslich sind.

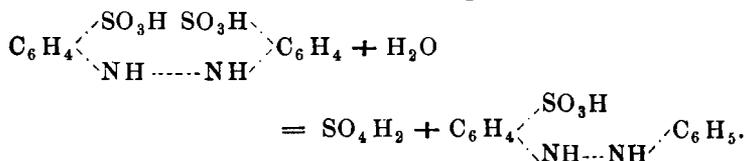
Kaliumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2(\text{SO}_3\text{K})_2, 1.5\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche, weisse, monokline Prismen.

Bariumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche Tafeln.

Bleisalz, $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2(\text{SO}_3)_2\text{Pb}, 4\text{H}_2\text{O}$. Schwach röthlich gefärbte, rhombische Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Ein Chlorür der Hydrazosäure konnte nicht erhalten werden. Beim Zusammenreiben und Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid trat Einwirkung ein und die gebildete feste, gelbliche Masse liess nach dem Auswaschen mit Wasser einen kaum krystallinischen Rückstand, der in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. unlöslich war und nach längerem Auswaschen mit Wasser nur 3.5 pCt. Cl enthielt.

Die Hydrazosulfobenzolsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210° nach der Gleichung



Diese Zersetzung erfolgt sehr langsam und selbst nach mehreren Tagen ist noch immer ein Theil der Hydrazosäure unverändert.

Die neue Monosulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3\text{H}$, $2.5\text{H}_2\text{O}$, deren Benennung und Formel erst später festgestellt werden kann — die hier gegebene soll nur die Entstehung aus der Hydrazosulfobenzolsäure verdeutlichen — wird aus dem flüssigen Inhalt der Röhren durch Kochen mit kohlenurem Barium, Eindampfen des Filtrats und Fällung des Bariums mit der grade hinreichenden Menge Schwefelsäure gewonnen. Ihre Lösung über Schwefelsäure verdunstet, liefert schwach gelblich gefärbte, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln anschiessen.

Kaliumsalz, $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3\text{K}$, $4\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche, gelbe Blätter.

Bariumsalz, $[\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$, $4\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche, gelbe Blätter

Bleisalz, $[\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_3]_2\text{Pb}$, $3\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche, röthliche Nadeln.

Chlorür, $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH})_2\text{SO}_2\text{Cl}$. Aus Aether krystallisirt es in gelben Blättchen, die erst über 240° auf dem Platinblech schmelzen.

Die Azoxy-, Azo- und Hydrazosulfobenzolsäuren werden leicht von salpetriger Säure zersetzt. Aber dieser Process muss noch gründlich studirt werden, bevor er sich in Formeln übersetzen lässt. Nach vorläufigen Versuchen zeigen alle 3 Säuren ein ähnliches Verhalten, das hier kurz von der Hydrazosulfobenzolsäure angegeben werden soll.

Die sehr fein zerriebene und in Wasser suspendirte Säure löst sich nach einiger Zeit, wenn durch die kalt gehaltene Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet wird. Auf Zusatz von absolutem Alkohol setzen sich dann weisse, nadelförmige Krystalle ab, die auf dem Platinblech verknistern und mit Wasser erhitzt reichlich Stickgas entwickeln. Mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer Quecksilbersäule erhitzt, entwickelte sie ebenfalls Stickgas und es bleibt eine gelbliche, amorphe Substanz, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, auch mit kohlenurem Barium und Wasser gekocht sich kaum löst, dagegen von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird. Die Lösung in Barytwasser hinterlässt nach Entfernung des überschüssigen Baryts

mit Kohlensäure beim Eindampfen ein gelbes, glasiges, vollkommen amorphes Bariumsalz.

Wird das Einleiten der salpetrigen Säure nach erfolgter Lösung fortgesetzt, so entwickelt sich Stickgas in grosser Menge und die nach Beendigung dieser Entwicklung gelbe, wässrige Flüssigkeit liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure wieder weisse Krystalle, die wie die Diazoverbindungen auf dem Platinblech verknistern und mit Wasser erhitzt Stickgas liefern.

Die Erscheinungen bei Behandlung der in Rede stehenden Azosäuren mit salpetriger Säure weichen von den bei den Amidverbindungen beobachteten ab, weshalb ich sie mit besonderer Aufmerksamkeit verfolgen werde.

Aus der Paranitroorthosulfotoluolsäure ist von Palis durch Behandlung mit Natriumamalgam und auch durch Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge eine Azosulfotoluolsäure dargestellt, welche in kleinen, gelblichen Prismen anschießt und gut krystallisierende Salze bildet. Das Kalium-, Natrium-, Barium- und Bleisalz enthalten je 4 Mol. Krystallwasser und die beiden letzten sind ziemlich schwer löslich. — Beim Erwärmen mit Zinnchlorür nimmt die Azosulfotoluolsäure $2H$ auf und geht über in die Hydrazosulfotoluolsäure, die aus weissen, sehr schwer löslichen Blättchen besteht und gut krystallisierende Salze bildet. — Diese Säuren werden jetzt ausführlicher untersucht. —

Auch eine Azodisulfobenzolsäure und Hydrazodisulfobenzolsäure ist ohne Schwierigkeiten erhalten worden, dagegen haben die Dinitrosulfosäuren bei vorläufigen Versuchen sie in Azosäuren zu verwandeln nur braune, schlecht krystallisierende Produkte geliefert.

Diese Azo- und Hydrazosulfosäuren sind jetzt von mehreren Practicanten hier in bedeutenden Quantitäten dargestellt und ich hoffe, dass die Untersuchungen im Laufe des Sommersemesters so weit vorschreiten, dass Ende desselben wenigstens eine der wichtigsten Verhältnisse mit Sicherheit festgestellt sind. Bis dahin würde ich auch mit der Veröffentlichung gewartet haben, wenn nicht das letzte Heft dieser Berichte Notizen über dieselben Verbindungen gebracht hätte und ich deshalb Collisionen mit Fachgenossen befürchten müsste. Es liegt mir aber sehr viel daran, dieses Feld noch einige Zeit allein bebauen zu können, nachdem schon seit einem Semester so zahlreiche Vorarbeiten ausgeführt worden sind.

Greifswald, den 1. Mai 1878.
