

Die Versuche aus der α - und β -Azobenzoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Alle in dieser Mittheilung mit Formeln versehenen Verbindungen sind analysirt worden.

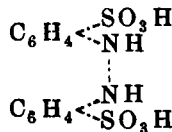
Bei länger dauernder Behandlung des Azobenzols mit rauchender Schwefelsäure bei 180° entstehen — unter Entwicklung schwefliger Säure — wie es scheint mehrere Verbindungen, darunter grosse, glänzende Krystalle, die auch Janovsky erwähnt. Diese Beobachtung wurde von Heinzelmann schon vor 2 Jahren gemacht, eine eingehendere Untersuchung wird jetzt von Brunnemann ausgeführt, und ich hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Greifswald, den 13. Juni.

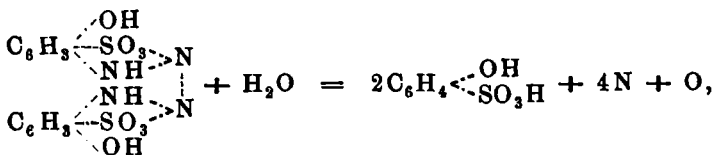
256. H. Limpricht: Ueber eine aus der Diazoverbindung der Hydrazodisulfobenzolsäure mit Bromwasserstoff entstehende Säure.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Mahrenholz, Gilbert und Brunnemann¹⁾ beschriebene Hydrazodisulfobenzolsäure



giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, deren Zusammensetzung nach den Untersuchungen Balentine's²⁾ wohl feststeht, deren Verhalten jedoch von dem der übrigen Diazoverbindungen so abweicht, dass die Constitution noch keineswegs über allen Zweifel erhaben ist. Die von Brunnemann beobachtete Umwandlung der Diazoverbindung in Sulfophenolsäure beim Erhitzen mit Wasser:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 387.

²⁾ Ibid., 351.

lässt sich mit der angenommenen Formel allerdings recht gut in Einklang bringen, dasselbe lässt sich aber nicht von ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure sagen.

Dieses Verhalten hat P. Rodatz untersucht. In die sehr concentrirte Bromwasserstoffsäure wird die Diazverbindung in kleinen Mengen eingetragen und dabei gelinde erwärmt, weil in der Kälte keine Einwirkung stattfindet. Unter Stickgasentwicklung färbt sich die Flüssigkeit tief roth und hinterlässt beim Abdampfen einen dunkel gefärbten Rückstand, der in Wasser gelöst, mit Bleicarbonat neutralisirt und zur vollständigen Entfernung des Brombleis mit Weingeist versetzt wird. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgetrennte Säure konnte nicht in Krystallen erhalten werden und eben so wenig irgend ein Salz der Säure.

Das Baryumsalz, $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$ bildet sich bei Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum und wird von einem beigemigten, braunen, harzigen, Baryum enthaltenden Körper durch Vermischen der concentrirten wässrigen Lösung mit Weingeist befreit. Es trocknet zu einer gummiartigen, kaum gelblich gefärbten Masse ein und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.4255 g getr. bei 140° lieferten 0.1625 g $BaSO_4$
 0.3885 g - - - 0.1490 g $BaSO_4$
 0.3120 g - - - 0.2665 g CO_2 und 0.0485 g H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	23.6	23.3 pCt.
H	1.3	1.7 -
Ba	22.5	22.5 - .

Diese Zahlen führen zur oben aufgestellten Formel, welche die eines bromsulfobenzolsauren Baryums ist; die Eigenschaften stimmen jedoch nicht mit einem dieser Baryumsalze.

Das Kaliumsalz, $C_6H_4BrSO_3K$, wurde durch Zersetzung des Barymsalzes mit kohlensaurem Kalium gewonnen. Um den geringen Ueberschuss dieses letzteren zu entfernen, wurde die sehr concentrirte Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit absolutem Alkohol ausgefällt. Der mit absolutem Alkohol ausgewaschene Niederschlag war das reine Kaliumsalz. Es bildet eine farblose, gummiartige, leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösliche Masse.

0.4120 g getrocknet bei 140° lieferte 0.1300 g K_2SO_4
 0.3730 g - - - 0.3050 g $BaSO_4$
 0.4230 g - - - 0.2870 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
K	14.2	14.2 pCt.
S	11.6	11.4 -
Br	29.1	28.9 -

Auch hier ist die Zusammensetzung wieder die eines bromsulfo-
benzolsauren Kaliums.

Das Chlorür bildet sich aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid
und ist nach dem Waschen mit Wasser eine in der Kälte harte, in
der Wärme zähe, weisse Masse. Es löst sich in Aether und giebt
beim freiwilligen Verdunsten der Lösung kleine, weisse, harte Kry-
stalle, deren Schmelzpunkt bei 185 und 187° beobachtet wurde.

Das Amid entsteht aus dem Chlorür bei Digestion mit concen-
trirtem Ammoniak. Nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks
auf dem Wasserbade schieden sich beim Erkalten der Lösung weisse,
zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die bei 225—230° unter gleich-
zeitiger Zersetzung schmolzen.

Eine Gleichung für die Bildung dieser Säure aus der Diazover-
bindung lässt sich leicht aufstellen:

$$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{HBr} = 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{SO}_3\text{H}) + 4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O},$$

der auf der rechten Seite stehende Sauerstoff konnte die Bildung des
braunen harzigen Produktes oder auch Zersetzung der concentrirten
Bromwasserstoffsäure bewirkt haben. Ob aber diese Gleichung dem
wirklichen Vorgange entspricht und ob die Säure wirklich eine Brom-
sulfo-benzolsäure ist, das scheint mir noch sehr zweifelhaft.

Greifswald, den 13. Juni.

257. R. B. Warder: Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther.

(Eingegangen am 10. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Geschwindigkeit und Grenze von Esterbildung ist schon
Gegenstand mehrerer Untersuchungen¹⁾ gewesen; woraus hervorgeht,
dass die Wirkung eine gegenseitige ist und dass sie auch einen durch
das Wasser veranlassten Verseifungsprocess in sich schliesst. Die
Verseifung eines Esters durch Aetznatron dagegen ist sehr einfach,
und die Reaktion

$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{NaOH} = \text{NaOC}_2\text{H}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

scheint für das Studium der zeitlichen Verhältnisse sehr geeignet zu sein.

1. Untersuchungsmethode.

Man mischt schnell bekannte Volumina verdünnter Lösungen der
Ester und des Aetznatrons. Am Ende einer bestimmten Zeit versetzt
man rasch die Mischung mit überschüssiger Oxalsäure aus einer
Bürette und vollendet die Bestimmung, wenn es nöthig ist, mittelst

¹⁾ Hell und Urech geben eine Literaturanweisung zu Schriften über Ester-
bildung und Reaktionsgeschwindigkeit in diesen Berichten XIII, 531.