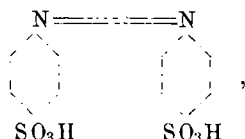


## 233. H. Limpricht: Ueber Azodisulfobenzolsäuren.

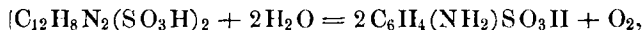
(Eingegangen am 9. Mai.)

Eine Notiz über diese Säuren ist schon von mir in diesen Berichten XIV, 1936 veröffentlicht worden und ich kann jetzt nach Untersuchungen von P. Rodatz Folgendes hinzufügen:

$\alpha$ -Azodisulfobenzolsäure,  $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2$ . Die Constitution dieser Säure ist



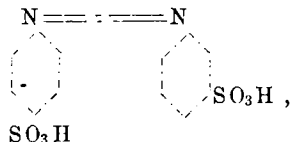
wie aus dem Verhalten gegen Salzsäure hervorgeht. Mit Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure, 2 Theile Wasser) in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden auf  $150^\circ$  erhitzt, entstand eine dunkelbraune Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren reine Paramidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure) in reichlicher Menge gewonnen wurde. Daneben hatten sich Kohlensäure und braune, schlecht charakterisirte Zersetzungsprodukte gebildet. Erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung



so erklärt sich das Auftreten dieser letztgenannten Verbindungen leicht aus der Einwirkung des Sauerstoffes bei  $150^\circ$ .

Die  $\alpha$ -Hydrazobenzoldisulfosäure, die nach einer früheren Angabe bei Einwirkung von Zinnchlorür auf die Azosäure entstehen sollte, ist — wie schon Laar (diese Berichte XIV, 1931) fand — Sulfanilsäure.

$\beta$ -Azodisulfobenzolsäure,  $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2$ . Diese zugleich mit der  $\alpha$ -Säure entstehende Verbindung hat die Constitution:



denn mit Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt, findet Zerlegung in Para- und Metaamidosulfobenzolsäure statt. Die  $\beta$ -Azodisulfobenzolsäure wird auch bei der Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle Para- und Metaamidosulfobenzolsäure mit übermangansaurem Kalium neben der  $\alpha$ -Säure und der von Mahrenholtz und Gilbert (Ann. Chem. Pharm. 202, 301) beschriebenen Azosäure erhalten. — Mannigfach abgeänderte Versuche haben es wahrscheinlich gemacht, dass die

$\beta$ -Azodisulfobenzolsäure mit Zinnchlorür eine Hydrazosäure liefert, jedoch konnte eine zur Feststellung ihrer Eigenschaften genügende Menge nicht gewonnen werden.

Ueber mehrere von P. Rodatz untersuchte Brom-Azodisulfobenzolsäure werde ich demnächst berichten.

Greifswald, 8. Mai 1882.

### 234. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von $\alpha$ -Oxyglutarsäure in der Melasse.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Auftreten gewisser, der Krystallisation des Zuckers schädlicher Calciumsalze in den Kalksaccharaten, welche nach den verschiedenen Methoden der Melassenzuckerung im Grossbetriebe gewonnen werden, habe ich das Vorkommen von Arabinsäure in denselben nachgewiesen<sup>1)</sup> und mich hierzu der vortrefflichen, von Bodenbender und Pauly<sup>2)</sup> zuerst angegebenen Methode bedient, deren Grundzüge hier nur kurz wiederholt seien.

Den trockenen, gut zerriebenen Zuckerkalk rührt man mit sechs Theilen siedenden Wassers an und neutralisirt ihn, unter fortwährendem Schütteln, durch Einleiten von Kohlensäure; hierauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, abfiltrirt, durch Zusatz von etwas Knochenkohle entfärbt und mit Bleiessig in geringem Ueberschuss versetzt, wobei eine nur geringe Fällung entsteht. Man entfernt dieselbe und verwandelt hierauf die Kalksalze durch etwas überschüssiges Ammoniak und neuerliches Einwirken von Kohlensäure in die entsprechenden Ammoniumsalze. Das Filtrat, mit viel Bleiessig versetzt, giebt beim Zugiessen einer grösseren Menge starken Alkohols eine massige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt; das gefällte Bleisalz wird abfiltrirt, ausgewaschen, bis es ganz zuckerfrei ist, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Lösung der freien Säuren dampft man stark ein und versetzt dieselbe mit viel absolutem Alkohol und Aether, wobei eine syrupöse, sehr zähe, dickflüssige Masse ausfällt, die jedoch bei längerem Stehen fest wird und sich dann leicht auswaschen lässt; die feste Substanz besteht fast ausschliesslich aus Glutaminsäure, während der ihr anhaftende klebrige Syrup die Arabinsäure enthält.

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie, 1880, 342.

<sup>2)</sup> Oesterreichische Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, 1877, 738.