

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper $C_{16}H_{12}O_2$ in der Kälte leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Wasser fällt ihn daraus unverändert wieder aus. Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung aber geht die grüne Fluorescenz in eine tiefblaue über. Wasser giebt nun keine Fällung mehr.

Beim Eintragen in kalte, rauchende Salpetersäure löst er sich auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Nitrokörper in gelben Flocken aus, leicht löslich in Aether. Beim Verdunsten des letzteren bleibt er krystallinisch zurück.

Chromsäure in Eisessig oder gewöhnliche Chromsäuremischung verändert den Spaltungskörper rasch; man erhält rothbraune, stark chromhaltige, harte Massen, denen Alkali einen durch Säuren in gelben Flocken fällbaren Körper entzieht. Derselbe ist schwer zu reinigen und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub in der Glühhitze behandelt, liefert der Spaltungskörper ein gelbes Destillat, das sofort zu einem harten Krystallkuchen vom Aussehen und Geruch des Phenanthrens erstarrte. Dasselbe bildet sich in sehr glatter Weise in grösster Menge bei verhältnissmässig niederer Temperatur. Roh schmolz es bei ungefähr 72° , nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt des Phenanthrens (gef. 99°). Mit Chromsäuremischung liefert es reichlich Diphensäure. Das Destillationsprodukt ist demnach ohne Zweifel identisch mit Phenanthren.

441. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. August.)

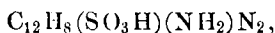
Ueber die Einwirkung von Diazosulfosäure auf primäre aromatische Amidverbindungen.

Obwohl ich das Studium des vorliegenden Gegenstandes schon im Jahre 1875 begonnen habe, so bin ich doch in Folge der häufigen und oft lange andauernden Unterbrechungen, welche dasselbe erfahren hat, erst jetzt im Stande meine dabei gewonnenen Resultate in einer einigermaassen abgerundeten Form veröffentlichen zu können. Ich beabsichtige dieses in zwei besonderen Mittheilungen zu thun, von denen die vorliegende nur die Beschreibungen derjenigen Reaktionen umfasst, welche bei der Einwirkung von Paraamidobenzolsulfosäure auf verschiedene primäre Amidverbindungen stattfinden, wogegen ich in einer

alsbald nachfolgenden Mittheilung das Verhalten mehrerer anderer Diazosulfosäuren, wie z. B. der Paradiazophenolsulfosäure und der Diazonaphtalinsulfosäure, gegen dieselben Amidoverbindungen berücksichtigen werde.

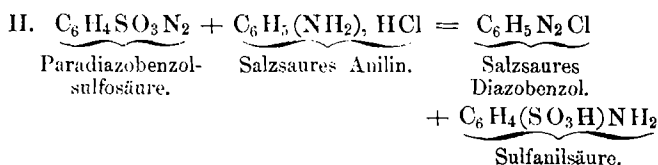
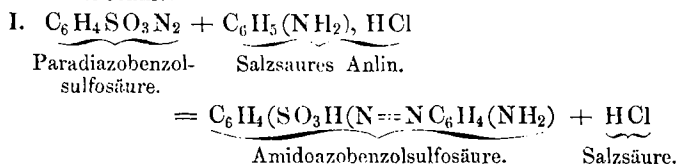
Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf Anilin.

Am einfachsten gestaltet sich diese Reaktion, wenn die Paradiazobenzolsulfosäure mit salzsaurem Anilin in Berührung gebracht wird und zwar so, dass gleiche Moleküle dieser Körper in wässriger Lösung mit einander vermischt und die Mischung dann ungefähr 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Nach dem Verlaufe dieser Zeit kann man sich leicht überzeugen, dass die ursprünglichen Verbindungen verschwunden und dass an deren Stelle drei andere getreten sind, nämlich eine neue Säure von der Zusammensetzung



welche ich Azoamidobenzolsulfosäure nennen möchte, salzsaures Diazobenzol und Sulfanilsäure: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$. Ueber die Azoamidobenzolsulfosäure, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser als gelblich-weißer Niederschlag abscheidet, werde ich weiter unten genauere Angaben machen. Das salzsaure Diazobenzol und die Sulfanilsäure befinden sich in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gelöst. Fügt man zu dieser letzteren eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, so wird das Diazobenzol sofort in der bekannten Form seines Perbromids niedergeschlagen; wogegen es beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen in bekannter Weise unter Stickgasentwicklung und Bildung von Phenol zersetzt wird. Die ebenfalls in der Flüssigkeit enthaltene Sulfanilsäure hinterbleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Anwendung von Thierkohle leicht vollkommen rein erhalten werden.

Die folgenden Gleichungen, nach welchen sich bei der in Rede stehenden Einwirkung gleichzeitig zwei verschiedene Reaktionen vollziehen, geben von dem Auftreten der drei erwähnten Produkte hinreichend Rechenschaft:

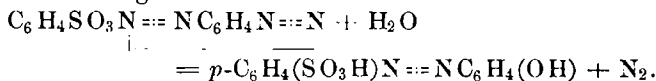


Wasser, woraus es in sehr schönen, glänzenden, orangegelben Blättchen anschießt, vollkommen rein erhalten läßt. Aus der kochend heißen, wässrigen Lösung dieses Ammoniaksalzes wird die Azoamidobenzolsulfosäure durch Salzsäure wieder ausgefällt und dann auf einem Filter so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis sie vollständig von der Mutterlauge befreit ist. Sie bildet gelblich-weiße, mikroskopische Nadelchen, die ebenso wie in Wasser, so auch in Alkohol, Aether und Chloroform nahezu vollkommen unlöslich sind. Anfangs ist sie ganz geschmacklos, hintennach aber schmeckt sie schwach bitter und schliesslich stark süß. Beim Erhitzen in einer Proberöhre verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Erwärmt man sie mit Zinn und Salzsäure, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasserstoff in Sulfanilsäure und Paraphenyldiamin, durch welche Zersetzung die oben für sie gegebene rationelle Formel ihre Bestätigung findet.

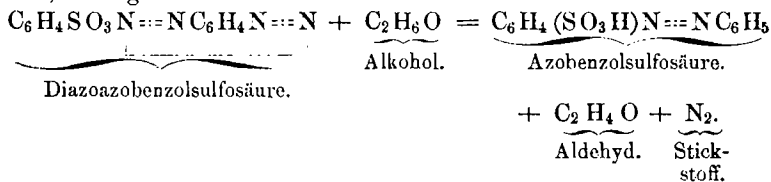
Baryumsalz $[C_{12}H_{10}N_3(SO_3ba)]_2 + 6H_2O$. Es krystallisirt in rothgelben, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

Diazoazobenzolsulfosäure, $C_6H_4SO_3N:::NC_6H_4N:::N$.

Sie wird erhalten, wenn man die in Wasser suspendirte Azoamidobenzolsulfosäure längere Zeit mit salpetriger Säure in Berührung läßt. Im Ansehen gleicht sie sehr ihrer Muttersubstanz. Sie bildet wie diese hellgelbe, mikroskopische, in allen neutralen Flüssigkeiten nahezu unlösliche Nadelchen. Von starker Kalilauge wird sie, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufgenommen und durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Sie ist fast ganz geschmacklos und zersetzt sich in höherer Temperatur unter lebhafter Verpuffung. Erhitzt man dieselbe mit Wasser längere Zeit zum Kochen, so wird sie unter Stickgasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst und dabei in das früher von mir beschriebene Azo-*p*-sulfoxybenzolphenol¹⁾ übergeführt, nach der Gleichung:



Auch durch lange andauerndes Erhitzen mit verdünntem Weingeist erleidet sie eine allmähliche Zersetzung und zwar, wie zu erwarten stand, in folgender Weise:



¹⁾ Diese Berichte XI, 2192.

Durch vergleichende Versuche habe ich mich auf's Bestimmteste überzeugt, dass die nach dieser Gleichung entstehende Azobenzolsulfosäure identisch ist mit derjenigen, welche ich schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Azobenzol erhalten habe¹⁾.

Azoamidobenzoldisulfosäure
(Azosulfoxybenzolahmidosulfoxybenzol),
 $C_6H_4(SO_3H)N \equiv NC_6H_3(NH_2)(SO_3H)$.

Diese Säure entsteht, wenn die in der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöste Azoamidobenzolmonosulfosäure so lange auf etwa 100° erhitzt wird, bis Wasserzusatz zu einer Probe der Lösung keine feste Substanz mehr abscheidet. Vermischt man nun das gesammte Produkt der Einwirkung mit beiläufig der dreifachen Menge Wasser und dann mit hinreichend viel starker Salzsäure, so wird die gebildete Azoamidobenzoldisulfosäure so gut wie vollständig abgeschieden. Man sammelt sie auf einem Filter, wäscht sie nach dem Abflauen der Mutterlauge mehrmals mit verdünnter Salzsäure und trocknet sie dann zwischen Fliesspapier. Wird sie nun noch einmal in möglichst wenig Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung wiederum durch Salzsäure abgeschieden, so erhält man sie vollständig rein. Die Azoamidobenzoldisulfosäure krystallisirt in stark glänzenden, violetten Nadeln, welche sehr leicht in heissem und ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind und im trockenen Zustande nach und nach zu einem braunvioletten Pulver verwittern. Auch von Alkohol wird sie leicht aufgenommen, daraus aber durch Aether wieder abgeschieden. Wolle und Seide wird davon, ebenso wie auch von der entsprechenden Monosulfosäure, schön gelb gefärbt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert sie als Spaltungsprodukte Sulfanilsäure und eine in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, die sich von der Sulfanilsäure namentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet und ohne Zweifel Diamidobenzolsulfosäure ist.

Baryumsalz, $C_{12}H_7N_2(NH_2)(SO_3)_2Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Dasselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln.

Diazoazobenzoldisulfosäure.

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man einen wässrigen Brei von Azoamidobenzoldisulfosäure so lange mit gasförmiger Säure behandelt, bis diese nicht mehr absorhirt wird. Vermischt man

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 208.

darauf die entstandene Lösung mit sehr starkem Alkohol und dann mit hinreichend viel Aether, so wird sie in schmutzig-gelben Nadelchen abgeschieden, die einen sauren und zugleich zusammenziehenden Geschmack besitzen und welche sich, wenn man sie im trockenen Zustande für sich erhitzt, unter lebhafter Zersetzung in eine lockere, sich nach Art der Pharaoschlängen äusserst aufblähende Kohle verwandeln. Beim Kochen mit Alkohol wird die Säure in eine Azobenzoldisulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)N::N C_6H_4(SO_3H)$, übergeführt, die in gelben, sternförmig gruppirten, an der Luft zerfliesslichen Nadelchen krystallisirt. Ob dieselbe mit einer der schon bekannten Azobenzoldisulfosäuren identisch ist oder nicht, bleibt noch zu ermitteln.

Bekanntlich hat sich Fr. Grässler (Reichspatent vom 12. Mai 1878) ein Verfahren zur Bereitung von Azoamidobenzolsulfosäuren im Grossen patentiren lassen, welches darin besteht, dass er Azoamidobenzol bei ungefähr 100° mit der drei bis fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure behandelt. Da nach den Angaben von Nietzki¹⁾ das nach dem Grässler'schen Patente dargestellte Produkt aus einer Mischung von Azoamidobenzolmono- und Azoamidobenzoldisulfosäure besteht, so lag es mir daran, zu erfahren, ob diese so gewonnenen Säuren mit den bezüglichen, oben von mir beschriebenen Azosäuren identisch sind oder nur isomer. Vergleichende Versuche ergaben alsbald, dass das erstere der Fall ist.

Zur Darstellung der Azoamidobenzolmonosulfosäure hat sich Hr. Grässler nachträglich auch noch die oben von mir erwähnte Methode, welche ich, beiläufig bemerkt, schon im Jahre 1876 aufgefunden habe²⁾, patentiren lassen (Patentschrift No. 4186), jedoch sind seine bezüglichen Vorschriften der Art, dass es wohl Niemand gelingen würde, bei deren Einhaltung auch nur Spuren dieser Säure zu gewinnen. Man soll nämlich nach ihm die Paradiazobenzolsulfosäure so lange mit Anilin in Berührung lassen, bis »die Azoamidobenzolsulfosäure fertig gebildet erscheint, darauf den Körper durch Behandeln mit Salzsäure vom überschüssig angewandten Anilin befreien und ihn dann durch Kochsalz ausfällen«. Wie man aber eine Verbindung, welche, wie die in Rede stehende Säure, in Salzsäure unlöslich ist, durch Kochsalz daraus wieder ausfällen kann, bleibt noch zu ermitteln.

Sofort nachdem die Azoamidobenzolsulfosäure eine erhöhte technische Bedeutung zur Bereitung des zuerst von der Firma Kalle & Co. in den Handel gebrachten Biebricher Scharlachs erhalten hatte, habe auch ich mehrere Versuche angestellt, die von mir aufgefundene Dar-

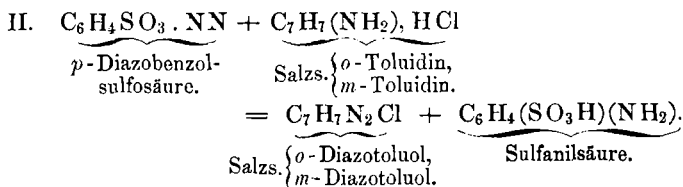
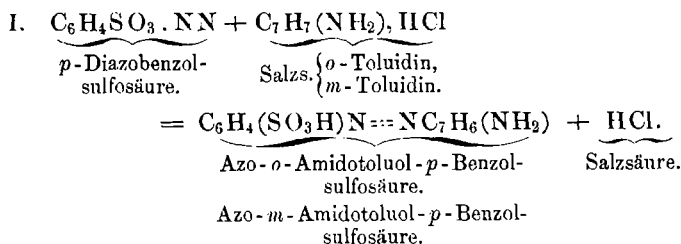
¹⁾ Diese Berichte XIII, 801.

²⁾ Diese Berichte IX, 630.

stellungsmethode derselben technisch verwerthbar zu machen, jedoch ohne Erfolg, indem nach ihr diese Säure gegenüber den anderen, sich gleichzeitig bildenden Umsetzungsprodukten immer nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge entsteht; in der That werden auch in den günstigsten Fällen kaum 20 pCt. der angewandten Paradiazobenzolsulfosäure erhalten.

Paradiazobenzolsulfosäure und die isomeren Toluidine.

Die Umsetzungen, welche zwischen Paradiazobenzolsulfosäure und Orthotoluidin einerseits und Metatoluidin andererseits stattfinden, sind qualitativ ganz gleich, jedoch findet bezüglich der quantitativen Verhältnisse der dabei sich bildenden Produkte ein sehr bedeutender Unterschied statt. Ich erwähne nur diejenigen Reaktionen, welche zwischen dieser Diazosäure und den salzsauren Salzen der beiden genannten Basen sich vollziehen, etwas eingehender. Sie vollenden sich nach folgenden Gleichungen:



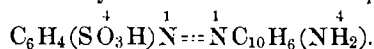
Bemerkenswerth ist nun die Thatsache, dass bei Anwendung von salzsaurem Orthotoluidin die Umsetzung vorzüglich im Sinne der letzten Gleichung verläuft, wogegen sie umgekehrt bei Anwendung von salzsaurem Metatoluidin zum bei weitem grössten Theile der ersten Gleichung gemäss sich vollzieht. Bezüglich der nach der Gleichung I. entstehenden Azoamidotoluolbenzolsulfosäuren bemerke ich hier nur, dass sie beide, ebenso wie die oben beschriebene Azoamidobenzolsulfosäure, in sehr kleinen, hellgelben, in Wasser und Aether nur sehr schwer löslichen Nadelchen krystallisiren und dass sie auch in anderer Beziehung mit der letzteren Säure eine sehr grosse Uebereinstimmung zeigen.

Von den obigen Umsetzungen in einem Punkte wesentlich abweichend ist diejenige, welche zwischen der in Rede stehenden Diazosäure und salzsaurem Paratoluidin beobachtet wird, indem dieselbe stets nur nach einer einzigen Gleichung, nämlich nach der vorher unter II. erwähnten, verläuft, unter Bildung von salzsaurem Paradiazotoluidin und Sulfanilsäure. Selbst das Auftreten der geringsten Spuren von Azoparaamidotoluolbenzolsulfosäure konnte niemals bemerkt werden¹⁾.

Paradiazobenzolsulfosäure und α - und β -Naphthylamin.

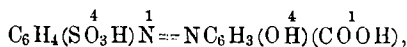
Das Verhalten der Diazobenzolsulfosäure gegen die beiden isomeren Naphthylamine ist auffallend verschieden von demjenigen, welches sie gegen Anilin und die 3 Toluidine zeigt. Sie verbindet sich nämlich damit, und zwar einerlei ob man die Basen in Form ihrer salzsauren Salze oder im freien Zustande anwendet, oder ob man die Reaktion in der Kälte oder in der Wärme sich vollziehen lässt, geradeauf und ohne Bildung von Nebenprodukten zu den betreffenden Azoamidonaphthalinbenzolsulfosäuren.

Azo- α -Amidonaphthalin- p -Benzolsulfosäure (Azo- p -Sulfoxybenzol- α -Amidonaphthalin),



Da ich die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure schon früher bei einer anderen Gelegenheit beschrieben habe²⁾, so beschränke ich mich hier darauf, nur einige Salze derselben zu erwähnen.

¹⁾ Bekanntlich wird bei der Bildung von Azoverbindungen durch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf amidirtes und hydroxyliertes Benzol stets derjenige Wasserstoff des Benzols durch die Diazogruppe ersetzt, welcher sich der Amido- bzw. Hydroxylgruppe gegenüber in der Parastellung befindet, und man hat deshalb angenommen, dass solche substituirten Benzole, in welchen das genannte Wasserstoffatom bereits anderweitig vertreten ist, überhaupt nicht fähig seien, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen. Diese Annahme beruht jedoch auf einem Irrthum, was dadurch bewiesen wird, dass sich die Paraoxybenzoësäure, der Paradiazobenzolsulfosäure gegenüber, genau ebenso verhält wie die Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure. Sie verbindet sich nämlich damit geradeauf zu Azoparasulfoxybenzolparaoxybenzoësäure:



welche in hellgelben, in heissem Wasser leicht und in kaltem schwer löslichen Blättchen krystallisirt, und welche mit der früher von mir beschriebenen, auf dieselbe Weise aus Salicylsäure erhaltenen Azosäure, die allergrösste Aehnlichkeit zeigt.

²⁾ Diese Berichte XII, 224.

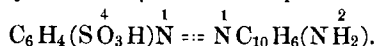
Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3Ka)N:::\alpha NC_{10}H_6(NH_2) + 3H_2O$.

Es krystallisirt in braungelben, undeutlichen Blättchen, welche sehr leicht in heissem Wasser löslich sind, aber schwer von kaltem aufgenommen werden.

Baryumsalz, $[C_6H_4(SO_3ba)N:::\alpha NC_{10}H_6(NH_2)]_2 + 3H_2O$.

Es krystallisirt in braunen, oft sternförmig gruppirten Nadelchen, die selbst in heissem Wasser nur schwerlöslich sind.

Azo- β -Amidonaphtalin-*p*-Benzolsulfosäure (Azo-*p*-Sulfoxybenzol- β -Amidonaphtalin),



Um diese Säure zu erhalten, wird am besten genau ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der vorerwähnten, ihr isomeren Säure, nämlich auf die Weise, dass man eine wässrige Lösung von salzsaurem β -Naphtylamin mit einer äquivalenten Menge Para-Diazobenzolsulfosäure versetzt, die Mischung darauf eine Zeit lang sich selbst überlässt und dann so lange zum Kochen erhitzt, bis die gebildete neue Säure, welche anfangs amorph erscheint, eine krystallinische Form angenommen hat. Sie wird nun in ihr Kaliumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig gereinigt und dann aus der heissen, wässrigen Lösung desselben durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält sie so in gelbrothen, kleinen, dicken Nadelchen oder Würzchen, die, obwohl sie in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind, beim Arbeiten mit kleinen Quantitäten, vorthellhaft daraus umkrystallisirt werden können. Auffallend ist ihre grosse Löslichkeit in heissem Alkohol, durch welche Eigenschaft sie sich von der ihr isomeren Säure, welche darin so gut wie ganz unlöslich ist, sehr bestimmt unterscheidet. Aether nimmt sie gar nicht auf. Beim Erhitzen für sich erleidet sie eine lebhaftere Verkohlungs, unter gleichzeitiger Verflüchtigung einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Base, die wohl ohne Zweifel β -Naphtylamin ist.

Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3Ka)N:::\beta NC_{10}H_6(NH_2) + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Es krystallisirt in gelbrothen, goldglänzenden, zarten Blättchen, die leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich ist.

Zersetzung der isomeren Azoamidonaphtalinbenzolsulfosäuren mit Zinn und Salzsäure.

Erhitzt man diese beiden Säuren mit Zinn und Salzsäure, so erleiden sie beide die gewöhnliche Umsetzung, indem sie nämlich je vier Atome Wasserstoff aufnehmen, zerfallen sie in Sulfanilsäure und Diamidonaphtalin, wobei jedoch zu bemerken ist, dass dasjenige Diamidonaphtalin, welches aus der α -Säure entsteht, verschieden ist von dem,

welches aus der entsprechenden β -Säure erhalten wird. Da sich die Trennung und Reindarstellung dieser Spaltungsprodukte, bei Berücksichtigung ihrer Eigenschaften, von selbst ergibt, so beschränke ich mich hier darauf, nur die beiden isomeren Diamidonaphtaline etwas genauer zu kennzeichnen.

Diamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, aus Azo- α -Amidonaphtalin-*p*-Benzolsulfosäure.

Es ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aber ziemlich schwer in heissem Wasser, aus welchem es in weissen Nadeln oder kleinen Prismen krystallisirt, welche sich namentlich im feuchten Zustande rasch grünlich färben. Seine wässrige Lösung zersetzt sich bald unter Abscheidung violetter Flocken. Es hat einen ekelerregenden, brennend beissenden Geschmack und erzeugt, in etwas grösserer Menge auf die Zunge gebracht, äusserst heftige, Tage lang andauernde Schmerzen. Bei 120° schmilzt es zu einem braunen Oel, das beim Verdampfen stark nach Chinon riecht. Versetzt man eine verdünnte, neutrale Lösung seines salzsauren Salzes mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe zunächst grün, dann gelb, und bald darauf scheidet sich ein brauner, voluminöser Niederschlag aus, der eine reichliche Menge haarfeiner Nadeln beigemengt enthält, die sich namentlich durch ihre Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen und ihren eigenthümlichen Geruch sofort als α -Naphtochinon zu erkennen geben. Fügt man das Eisenchlorid anstatt zu einer neutralen zu einer stark salzsauren Auflösung der Base, so treten die erwähnten Farbenerscheinungen nicht ein, sondern es erstarrt alsbald die Lösung zu einem hellgelben Krystallbrei von α -Naphtochinon.

Salzsaures Diamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NH_2)_2, HCl$.

Es krystallisirt in scharf ausgebildeten, weissen, glänzenden, vierseitigen Blättchen, die sich leicht namentlich in heissem Wasser auflösen, aber fast ganz unlöslich sind in Salzsäure.

Ich habe kaum einen Zweifel darüber, dass dieses Diamidonaphtalin identisch ist mit demjenigen, welches Perkin schon im Jahre 1866 durch Reduktion des Azo- α -amidonaphtalins erhalten hat¹⁾, und ebenso sicher scheint es mir auch, dass die gleichnamige Base, welche Liebermann und Dittler aus ihrem α -Amidonitronaphtylamin darstellten²⁾ und von der sie sagen, dass sie sich aus ihren Lösungen als Harz ausscheide, nichts anderes war als die Perkin'sche Verbindung in einem unreinen Zustande. Namentlich die Thatsache, von der ich mich überzeugt habe, dass alle diese 3 Basen verschiedener Herkunft

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 359.

²⁾ Daselbst 183, 239.

durch Eisenchlorid in α -Naphtochinon übergeführt werden, scheint mir für deren Identität auf das Entschiedenste zu sprechen.

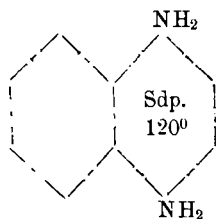
Diamidonaphtalin aus Azo- β -amidonaphtalin-*p*-benzolsulfosäure.

Diese Verbindung ist in Aether, Alkohol und Chloroform ebenso leicht löslich wie die vorige, aber schwerer löslich als diese in heissem Wasser, aus welchem sie sich, nach vorübergegangener Trübung, in weissen silberglänzenden, rhombischen Blättchen ausscheidet, die jedoch leicht eine graue Farbe annehmen. Es hat einen beissend bitteren Geschmack und schmilzt bei 95° . Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen seines salzsauren Salzes ähnliche Farbenercheinungen wie bei der vorigen Verbindung, jedoch ist es mir nicht gelungen, aus dem schliesslich entstehenden braunen, amorphen Niederschlag ein Naphtochinon, oder irgend eine andere krystallinische Verbindung abzuscheiden.

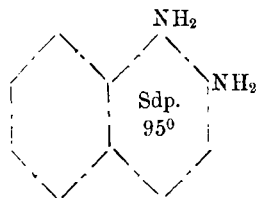
Salzsaure Verbindung.

Sie ist sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser und wird daraus durch Salzsäurezusatz in weissen, undeutlich ausgebildeten Blättchen abgeschieden.

Ausser den beiden obigen existiren noch zwei andere Diamidonaphtaline, nämlich das sogenannte α - und β -Diamidonaphtalin, welche de Aguiar¹⁾ aus den betreffenden Dinitronaphtalinen dargestellt hat, und deren Schmelzpunkt bei 189° und 66° beziehungsweise, gefunden wurden. Ich unterlasse es, mich über die Constitution der nunmehr bekannten 4 Diamidonaphtaline näher auszusprechen, möchte jedoch bemerken, dass sich bei Berücksichtigung der bezüglich dieser Verbindungen bekannten Thatsachen mit ziemlicher Sicherheit beweisen lässt, dass in ihnen die Amidgruppen in nachstehender Weise gegen einander geordnet sind:

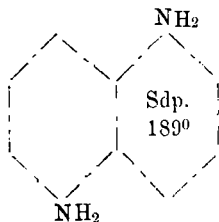
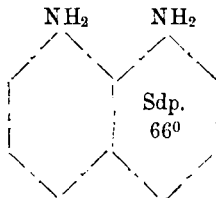


aus Azoamidonaphtalin, α -Amidonitronaphtalin und Azo- α -amidonaphtalinbenzolsulfosäure



aus Azo- β -amidonaphtalinbenzolsulfosäure

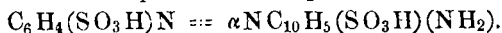
¹⁾ Diese Berichte VII, 307. In einem, wie es scheint, nicht ganz reinen Zustande wurde das sogenannte α -Diamidonaphtalin bekanntlich zuerst von Zinin erhalten, und von ihm als Seminaphtalidin bezeichnet. Ann. Chem. Pharm. 85, 328.

aus sog. α -Dinitronaphtalinaus sog. β -Dinitronaphtalin.

Paradiazobenzolsulfosäure und Amidonaphtalin-sulfosäuren.

Ganz ebenso wie gegen die isomeren Naphtylamine verhält sich die in Rede stehende Diazosäure gegen die Sulfosäuren dieser isomeren Basen. Sie verbindet sich nämlich damit ohne Weiteres und vollständig zu den betreffenden Azoamidonaphtalinsulfo-*p*-benzolsulfosäuren. Nur eine der letzteren, nämlich diejenige, welche vermittelt der α -Amidonaphtalinsulfosäure (Naphtionsäure von Piria) entsteht, habe ich etwas genauer untersucht.

Azo- α -amidonaphtalinsulfo-*p*-benzolsulfosäure,



Ihre Darstellung geschieht, indem man die α -Amidonaphtalinsulfosäure in mässig verdünnter Kalilauge löst, in diese dann ferner eine äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure einträgt, nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit Essigsäure stark ansäuert, darauf zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt. Der entstehende rothbraune Niederschlag, welcher aus dem sauren Baryumsalz der zu gewinnenden Säure besteht, wird durch Waschen mit kaltem Wasser vollständig von der Mutterlauge befreit und dann mit einer genau hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt. Nach dem Eindampfen der vom schwefelsauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbade erhält man die Azo- α -amidonaphtalinsulfo-*p*-benzolsulfosäure als eine gelbrothe, schwach krystallinische Masse, die schon von kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht, aber von Aether gar nicht aufgenommen wird. Aus ihrer concentrirten, wässrigen Lösung wird sie durch concentrirte Salzsäure in undeutlichen Nadelchen oder Blättchen abgeschieden. Wolle und Seide wird davon schön orange gefärbt.

Saures Baryumsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_6)_2, \text{Ba} + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Seine Darstellung wurde bereits erwähnt. Es bildet violettbraune, etwas grünlänzende Nadelchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist.

Neutrales Baryumsalz, $(C_{16}H_{11}N_3S_2O_6)Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$.

Es wird am besten durch Kochen des in Wasser suspendirten sauren Salzes mit kohlensaurem Baryum erhalten. Dasselbe krystallisirt in dunkelrothen Nadeln oder Blättchen, die in der Regel besenförmig gruppirt sind. In kochendem Wasser ist es sehr leicht löslich, krystallisirt aber daraus beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert die neue Azosäure Sulfanilsäure und Diamidonaphtalinsulfosäure, welche beiden Umsetzungsprodukte durch heisses Wasser von einander getrennt werden können. Die letztere Säure ist nämlich darin viel schwerer löslich als die Sulfanilsäure und krystallisirt daraus in kleinen, grau gefärbten Nadeln oder Blättchen, die in Alkohol so gut wie ganz unlöslich sind. Selbst in sehr verdünnten wässrigen Lösungen dieser Säure wird durch Eisenchlorid ein grünblauer Niederschlag erzeugt. Analysirt habe ich dieselbe nicht.

Paradiazobenzolsulfosäure und die drei isomeren Phenylendiamine.

Beim Eintragen von Paradiazobenzolsulfosäure in eine wässrige Lösung von salzsaurem Paraphenylendiamin, wird erstere sofort unter lebhafter Stickgasentwicklung aufgenommen und beim nachherigen Verdampfen der Lösung hinterbleibt eine braune, in Alkohol und Aether unlösliche, gummiartige Masse, deren Natur ich nicht weiter verfolgt habe.

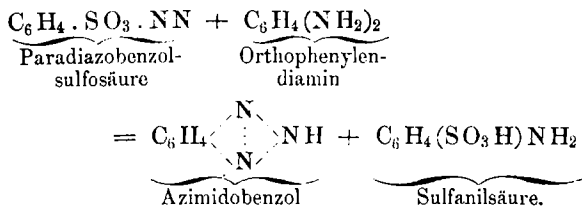
Aehnlich sind die Erscheinungen, welche beobachtet werden, wenn die Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaures Orthophenylendiamin einwirkt, jedoch findet hier insofern ein Unterschied statt, als die nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibende braune, gummiartige Masse auch noch etwas Sulfanilsäure und ferner eine in weissen Krystallen anschliessende, schwach basische Verbindung beigemengt enthält, welche letztere der braunen Masse leicht durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann, und nach dem Verdampfen desselben zunächst als Oel hinterbleibt, das aber alsbald krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man diese Verbindung in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. Alle erwähnten Eigenschaften derselben, sowie auch ihr gegen 100^0 liegender Schmelzpunkt beweisen, dass dieselbe identisch ist mit dem Azimidobenzol:



welches zuerst von Ladenburg durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthophenylendiamin erhalten wurde¹⁾. Seine von mir auf-

¹⁾ Siehe meinen andern Aufsatz in dieser Nummer S. 1878.

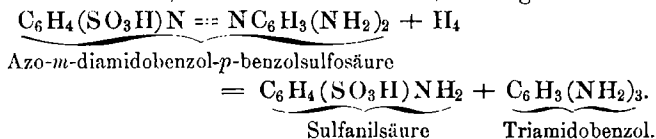
gefundene Bildungsweise kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Man sieht, dass diese Reaktion einige Aehnlichkeit hat mit einer der beiden Umsetzungen, welche zwischen Paradiazobenzolsulfosäure und Anilin stattfinden, nämlich mit der auf Seite 3 unter II erwähnten.

Was drittens die Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaures Metaphenylendiamin anbelangt, so besteht diese einfach darin, dass sich beide Verbindungen unter Freiwerden von Salzsäure zu Azo-*m*-phenylendiamin-*p*-benzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, welche in braunrothen, glänzenden, selbst in heissem Wasser nur sehr wenig löslichen Nadelchen krystallisirt, vereinigen. Eine Säure von gleicher Zusammensetzung ist von O. N. Witt durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das sogenannte Chrysoidin erhalten und von ihm unter dem Namen Chrysoidinmonosulfosäure bereits beschrieben worden¹⁾. Es hat sich ergeben, dass diese Säure mit der meinigen identisch ist. Als mich Hr. Witt zu Ostern 1877 mit seinem Besuche beehrte, hatten wir Gelegenheit, uns von dieser Thatsache durch den direkten Vergleich beider nach verschiedenen Methoden gewonnenen Substanzen überzeugen zu können.

Behandelt man die in Rede stehende Säure mit Zinn und Salzsäure, so erleidet sie, wie zu erwarten stand, die folgende Umsetzung:



Wird nach beendigter Reaktion die Flüssigkeit mit beiläufig dem doppelten Volumen Wasser vermischt und dann über Nacht der Ruhe überlassen, so krystallisirt die gebildete Sulfanilsäure fast vollständig aus. Zur Gewinnung des Triamidobenzols wird von letzterer abfiltrirt, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, wiederum filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, darauf in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die Lösung dann in sehr concentrirte Natronlauge eingetragen, wodurch das Triamidobenzol als ein zu Klumpen erstar-

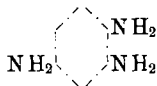
¹⁾ Diese Berichte X, 660.

rendes Oel ausgeschieden wird. Um es vollkommen rein zu erhalten, muss es rasch von der Mutterlauge befreit und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier der Destillation unterworfen werden, wobei es als schwach gelblich gefärbtes Oel übergeht, das sich schon im Retortenhalse in eine blättrig krystallinische Masse verwandelt. Dasselbe wird von kaltem Wasser und Alkohol mit grosser Leichtigkeit aufgenommen, wogegen es schwer in Chloroform und noch schwerer in Aether löslich ist. Aus Chloroform krystallisirt es in nahezu ganz farblosen Blättchen. Es hat einen schwach bitteren, etwas kratzenden Geschmack. Namentlich im feuchten Zustande wird es durch die Einwirkung der Luft sehr rasch unter Braunfärbung zersetzt. Selbst seine sehr verdünnten, wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid schön weinroth gefärbt.

Schwefelsaures Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3, SH_2O_4$.

Es krystallisirt in kleinen Nadeln oder Prismen, die schwer löslich sind in kaltem Wasser und fast gar nicht von Alkohol aufgenommen werden.

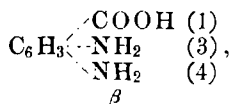
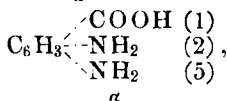
Wie zu erwarten stand, ist dieses Triamidobenzol dasselbe wie dasjenige, welches ich schon früher neben Anilin bei der Reduktion des sogenannten Chrysoïdins erhalten habe, jedoch auf letztere Weise nicht in einem reinen Zustande gewinnen konnte, was ebensowenig Hrn. Witt gelang¹⁾, welcher denselben Versuch ausführte. Witt hat aus gewissen Farbenreaktionen geschlossen, dass dieses Triamidobenzol ferner identisch sei mit demjenigen, was Hr. Salkowsky²⁾ durch Reduktion des sogenannten Dinitroanilins erhielt und welchem die Constitution



zukommt, eine Ansicht, welcher ich beizustimmen geneigt bin. Ich bemerke noch, dass sich dieses Triamidobenzol mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit nach der von mir gegebenen Vorschrift darstellen lässt.

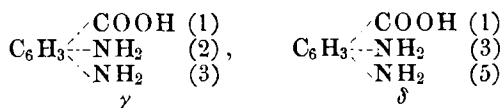
Paradiazobenzolsulfosäure und die isomeren Diamidobenzoësäuren.

Von den sechs nach der Kekulé'schen Theorie möglichen Diamidobenzoësäuren sind bekanntlich bis jetzt nur vier bekannt geworden, nämlich die folgenden:



¹⁾ Diese Berichte X, 658.

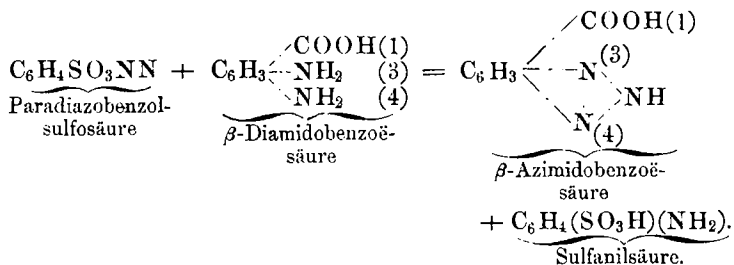
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 265.



Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass die erste dieser Säuren die Amidgruppen in derselben gegenseitigen Stellung enthält wie das Paraphenylendiamin, wogegen sie in der zweiten und dritten wie im Orthophenylendiamin und in der vierten wie im Metaphenylendiamin zu einander geordnet sind, und hiermit in Uebereinstimmung ist auch das Verhalten dieser Diamidosäuren gegen die Paradiazobenzolsulfosäure. Je nachdem dieselben nämlich die Amidgruppen in der Para-, Ortho- oder Metastellung enthalten, gleichen sie darin dem Para-, Ortho- und Metaphenylendiamin beziehungsweise. Die relativ verschiedene Stellung, in welcher sich in ihnen die Carboxylgruppe befindet, ist hier durchaus von keinem Einfluss.

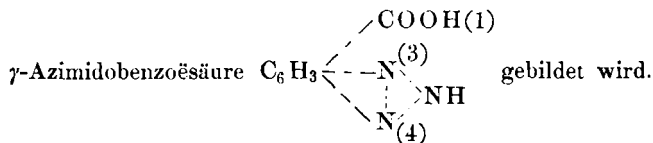
Ich erwähne zunächst die Einwirkung von Paradiazobenzoësäure auf die α -Diamidobenzoësäure etwas genauer. Wie schon angedeutet, verläuft dieselbe ebenso wie diejenige, welche zwischen dieser Diazosäure und Paraphenylendiamin stattfindet. Vermischt man nämlich die erstere Säure mit einer äquivalenten Menge in kaltem Wasser gelöster, salzsaurer α -Diamidbenzoësäure, so wird sie alsbald unter lebhafter Entwicklung von Stickgas aufgenommen und es entsteht auch hier eine braune, gummiartige, zu einer näheren Untersuchung nicht einladende Masse, welche nach dem Eindampfen der Lösung im Rückstande verbleibt.

Lässt man die Paradiazobenzolsulfosäure in derselben Weise auf salzsaure β -Diamidbenzoësäure einwirken, so tritt ebenfalls zunächst Lösung der ersteren unter Stickgasentwicklung ein, jedoch scheidet sich aus der Flüssigkeit, wenn sie einige Zeit lang sich selbst überlassen wird, eine reichliche Menge eines krystallinischen Niederschlages ab, welcher, wie ich mich leicht überzeugen konnte, aus einer Mischung der früher von mir beschriebenen β -Azimidbenzoësäure und Sulfanilsäure besteht. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin die erstere Säure viel schwerer löslich ist als die letztere, können beide leicht von einander getrennt werden. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

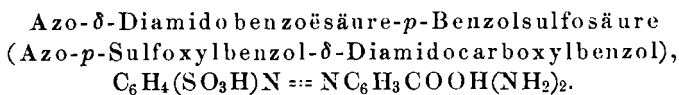


Uebrigens sind diese beiden Säuren nicht die einzigen Produkte, welche bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf β -Diamidobenzoësäure gebildet werden, sondern es entsteht zu gleicher Zeit auch noch eine dritte, welche sich in der von den beiden ersten abfiltrirten Mutterlauge gelöst befindet und durch deren Auftreten höchst wahrscheinlich die oben erwähnte, bei dieser Reaktion bemerkbare Stickgasentwicklung bedingt ist. Dampft man die Mutterlauge zur Trockne ein und behandelt man darauf den Rückstand mit etwas Wasser, so bleibt noch eine weitere Menge Sulfanilsäure ungelöst, wogegen die dritte Säure mit grösster Leichtigkeit aufgenommen wird und beim Verdampfen des Wassers als eine braune, zähe Masse hinterbleibt. Es ist mir bisher noch nicht gelungen, sie in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten.

Bezüglich der Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf salzsaure γ -Diamidobenzoësäure bemerke ich nur, dass diese mit der zuvor beschriebenen Umsetzung in jeder Beziehung auf's Genaueste übereinstimmt, natürlich mit dem selbstverständlichen Unterschied, dass dabei anstatt der β -Azimidobenzoësäure eine entsprechende Menge



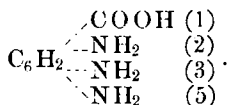
Schliesslich bleibt noch die Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf δ -Diamidobenzoësäure zu erwähnen. Wie zu erwarten stand, vereinigen sich beide Verbindungen direkt zu



Die Darstellung dieser Säure geschieht am besten auf die Weise, dass man eine kalte, wässrige Lösung von freier oder salzsaurem δ -Diamidobenzoësäure mit einer äquivalenten Menge Paradiazobenzolsulfosäure versetzt und die Mischung dann unter öfterem Umrühren einige Zeit lang sich selbst überlässt, wobei sie sich in braunrothen Nadeln oder kleinen Blättchen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird sie in verdünnter, kalter Kalilauge aufgelöst und nach dem Filtriren daraus durch Salzsäure wieder ausgefällt. Ebenso wie in Wasser ist sie auch in kaltem Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich. Bemerkenswerth ist ihre grosse Unbeständigkeit; schon wenn man sie mit Wasser zum Kochen erhitzt, erleidet sie Zersetzung und wird in eine braune, amorphe Substanz übergeführt. Mit Zinn und

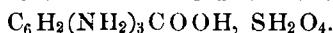
concentrirter Salzsäure spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasserstoff in Sulfanilsäure und eine neue Triamidbenzoëssäure, welch' letztere ich etwas näher kennzeichnen möchte.

Triamidbenzoëssäure,



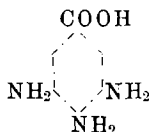
Ihre Trennung von der Sulfanilsäure und Reindarstellung ergibt sich aus ihren im Nachfolgenden erwähnten Eigenschaften von selbst. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und scheidet sich aus der heiss gesättigten und mit Thierkohle entfärbten, wässerigen Lösung, beim Erkalten in nahezu farblosen Warzen ab, welche sich im feuchten Zustande rasch braun färben. Selbst von heissem Alkohol wird sie nur sehr wenig aufgenommen und gar nicht von Aether. Sie hat einen sauren und zugleich zusammenziehenden Geschmack. Ihre wässrige Lösung färbt sich schon nach kurzer Zeit schön weinroth und nach und nach scheidet sich daraus eine braune, amorphe Säure aus. Letzteres Zersetzungsprodukt wird sofort gebildet, wenn man die Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Für sich oder mit Sand der Destillation unterworfen, verkohlt die Säure fast vollständig unter gleichzeitiger Entbindung von Ammoniak, und nur ein sehr geringer Theil derselben verwandelt sich in eine ölige, nach und nach erstarrende Base, die möglicher Weise mit dem oben beschriebenen Triamidbenzol identisch ist.

Schwefelsaure Triamidbenzoëssäure,



Sie bildet sehr kleine, weisse Nadelchen, welche selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich sind und gar nicht in Alkohol, und kein Krystallwasser enthalten.

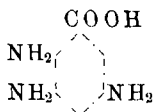
Ausser der eben beschriebenen ist nur noch eine andere Triamidbenzoëssäure bekannt geworden, nämlich die von H. Salkowski¹⁾ durch Reduktion der Chrysanissäure (Dinitro-*p*-amidbenzoëssäure) erhaltene, deren Constitution unzweifelhaft dem Bilde:



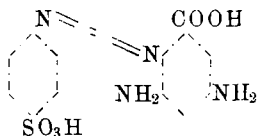
entspricht. Bei Berücksichtigung dieser Thatsache, und eingedenk des Ursprungs der von mir beschriebenen Säure, ergibt eine einfache Be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 12.

trachtung, dass der letzteren keine andere relative Formel als die oben gegebene



zukommen kann. Von selbst verständlich ist ferner auch, dass in Uebereinstimmung hiermit die Constitution der Azo- δ -diamidobenzoë-säure-*p*-benzolsulfosäure durch



auszudrücken ist.

Schliesslich bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. F. Fuchs, welcher einige auf diese Abhandlung sich beziehende Analysen für mich hat ausführen wollen, und dieses auch wirklich gethan hat, meinen verbindlichsten Dank für die mir bewiesene Güte auszusprechen.

442. H. Schwarz: Ueber neue Körper aus dem Steinkohlentheer, α -, β -, γ -Isomeren des Pyrocressols.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch einen meiner ausgezeichnetsten Schüler, Hrn. Smerzlika, derzeit chemischer Dirigent der grossen Steinkohlentheer-Destillation zu Angern bei Wien erhielt ich ein butterartiges Destillat, welches entsteht, wenn man die sauren Oele des Steinkohlentheers auf einmal durch Natronlauge auszuziehen versucht. Die erhaltene Lösung trübt sich alsdann beim Verdünnen, selbst nach dem Abdampfen, und die daraus erhaltene Carbonsäure giebt gegen Ende der Destillation, besonders wenn die Wände des Destillationsgefässes überhitzt werden, dieses butterartige Produkt. Dasselbe färbt sich an der Luft braun. Es lässt sich leicht nachweisen, dass hier keineswegs das sonst wohl als Begleiter des Phenols angenommene Naphtalin vorliegt, da die Krystalle in Schmelzpunkt, Flüchtigkeit und Zusammensetzung wesentlich abweichen (s. u.). Hr. Smerzlika stellte mir später auf meine Bitte durch Abpressen zwischen heissen Pressplatten grössere Mengen der fraglichen Substanz in reinerem Zustande dar und zur Diposition, und bin ich ihm für seine freundliche Unterstützung auf das Herzlichste verbunden.