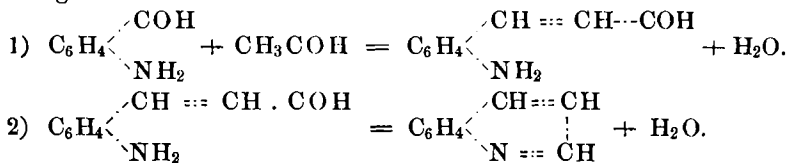
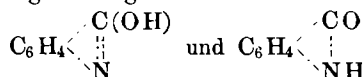


offenbar der, dass sich aus Aethylaldehyd und *o*-Amidobenzaldehyd, bei Gegenwart von Natronlauge zunächst *o*-Amidozimmtsäurealdehyd bildet¹⁾, welcher dann spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht.



Zum Schluss möchte ich hervorheben, dass der glatte Uebergang von Anthranil in Amidobenzaldehyd von den beiden in einer früheren Mittheilung²⁾ als möglich aufgestellten Formeln



für Anthranil bei Ausschluss einer Atomumlagerung im Molekül die zweite als wahrscheinlicher erscheinen lässt, so dass das Anthranil als das Lactam der Anthranilsäure zu betrachten wäre.

484. H. Janovsky: Beiträge zur Kenntniss der direkten Substitutionsprodukte des Azobenzols.

(Eingegangen am 30. Oktober.)

Die meisten Substitutionsprodukte des Azobenzols, welche in den letzten Jahren dargestellt wurden, konnten nicht durch direkte Einwirkung der Reagentien auf Azobenzol erhalten werden, sondern wurden entweder durch Reduktion der substituirten Nitrokörper oder durch Oxydation substituierter Amidokörper oder endlich durch Diazotirung und nachherige Bindung erzeugt (gemischte Azoverbindungen). Die beiden ersten Wege konnten nur zu symmetrischen Produkten führen, d. h. solchen, die in jedem Kerne eine gleiche Lage der substituierenden Gruppe gegen den Azostickstoff einnehmen. Solche Substitutionsprodukte wurden und zwar namentlich Sulfosäuren von Limpricht, Mahrenholz³⁾, Laar, Claus u. a. m. erhalten. Das Azobenzol wurde aber nicht als Ausgangspunkt gewählt. Mit Ausnahme der Griess'schen Azobenzolmonosulfosäure und ihrer Derivate, so wie auch der Bromderivate, Jodderivate und Nitroderivate, welche Werigo beschrieben und dargestellt hat, wurden keine Versuche gemacht, um

1) cfr. L. Claissen, diese Berichte XIV, 2468.

2) Diese Berichte XV, 2105.

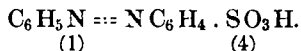
3) Diese Berichte XI, 1046; ebendasselbst 762; ebendasselbst XIII u. ff.

Azobenzol zu substituieren. — Es findet dies seinen Grund wohl darin, dass das Azobenzol von Reagentien nur sehr schwierig angegriffen wird.

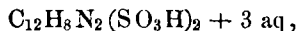
Im Jahre 1881¹⁾ publicirte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten O. Weigel eine Arbeit über Azobenzoldisulfosäuren, welche durch direkte Einwirkung von Krystallsäure auf Azobenzol erhalten wurden und bald darauf erschienen Arbeiten von Limpricht²⁾ und Laar³⁾, welche ebenfalls den Nachweis lieferten, dass durch direkte Sulfurirung eine Disulfosäure oder zwei (Limpricht) entstehen können.

Ich habe später die Constitution dieser Säuren festzustellen gesucht und sollen in folgendem die Resultate, wie ich sie bislang erzieht, angeführt werden.

Durch Sulfurirung mit rauchender Schwefelsäure von 10—14 pCt. aktiver Säure erhält man vorwiegend die Griess'sche Azobenzolmonosulfosäure ($C_{12}H_9N_2 \cdot SO_3H + 3 aq$) und beträgt die Ausbeute 87 bis 90 pCt. bei vorsichtigem Erwärmen auf 130° C. Es handelte sich vor Allem darum, die Stellung dieser Säure zu bestimmen. Der Abbau geht mit Eisen und Salzsäure ganz glatt vor sich und erhielt ich nach vollendeter Zersetzung salzsaures Anilin und Amidobenzolparasulfosäure (Sulfanilsäure). Die Formel der Griess'schen Monosulfosäure ist somit



Auch Laar kam zu demselben Resultate, jedoch auf einem anderen Wege, er führte die Monosulfosäure in Disulfosäure über und bestimmte die Krystallform des Kalisalzes der letzteren als identisch mit dem von ihm früher synthetisch erhaltenen azobenzoldiparadisulfosaurem Kalium. Durch Behandlung von 1 Theil Azobenzol mit 4 Theilen Krystallsäure von 20—30 pCt. aktiver Säure bei 150 bis 160° C. erhält man vorwiegend zwei Säuren — ausserdem in geringer Menge noch eine dritte Säure — welche zwei Sulfogruppen enthalten. Nach dem Verdünnen mit 1½ Volumen Wasser und Erkalten erstarrt die ganze Masse. Die Säuren zeigen nach der Trennung folgendes Verhalten. Die erste Säure (α -Säure⁴⁾) krystallisirt in schönen, rubinrothen Nadeln, oder wenn sie nicht ganz rein ist, in büschelförmigen, orangerrothen Krystallen. Die ersten besitzen die Formel



1) Kaiserl. Akademie d. Wissensch. zu Wien 1881, S. 646 u. ff.

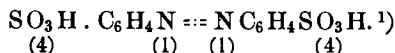
2) Diese Berichte XIV, 1928.

3) Ebendasselbst 1356.

4) Es ist wohl dieselbe, die auch Limpricht als α -Säure in der oben citirten Abhandlung bezeichnet.

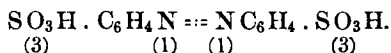
die letzteren enthalten nur 2 Moleküle Krystallwasser. Die Trennung gelingt entweder durch fraktionirte Krystallisation der Säuren oder Barytsalze.

Diese α -Säure liefert abgebaut nur Sulfanilsäure und ist dieselbe somit eine Disulfosäure, die beiden Sulfogruppen in zwei Kernen vertheilt in der Parastellung besitzt



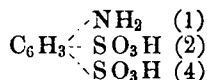
Dieselbe ist identisch mit der aus der Nitrosulfosäure des Benzols (1.4) wie aus der Amidosulfosäure (1.4) synthetisch dargestellten Säure. Sie entsteht auch neben der Griess'schen Monosulfosäure bei längerer Behandlung des Azobenzols mit rauchender Schwefelsäure — und beim Sulfuriren der Monosulfosäure (Laar).

Die zweite (β -) Säure, deren Salze leichter löslich sind²⁾, krystallisirt in gelben Blättern, die in Wasser leicht löslich sind, in concentrirter Salzsäure schwer löslich; unter dem Mikroskope zeigen sie schwalbenschwanzartige Zwillinge. Durch Reduktion der Säure mit Zinn und Salzsäure erhält man eine Amidobenzolsulfosäure, welche leichter löslich als die Sulfanilsäure (bei 15° C. in 100 Theile Wasser = 1.77 Theile), die mit Brom kein Tribromanilin giebt und beim Schmelzen mit Kali Resorcin giebt. — Diese Säure ist also eine Amidobenzolmetasulfosäure. Die Disulfosäure besitzt somit die Formel

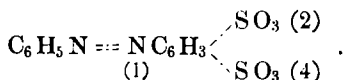


Sie krystallisirt über Schwefelsäure mit 5 Molekülen Krystallwasser.

Die dritte sich aus den Mutterlaugen der beiden früheren in Pyramiden abscheidende, körnig krystallisirende, Säure liefert beim Abbau Anilin und eine Amidobenzoldisulfosäure — sie entsteht auch durch Sulfurirung der Azobenzolparasulfosäure. Durch Diazotirung der Amidobenzoldisulfosäure und Schmelzen mit Aetzkali wurde Resorcin erhalten, die Amidodisulfosäure ist somit wahrscheinlich:



und die Formel der Azobenzoldisulfosäure ist



¹⁾ Ueber die Eigenschaften der Säuren und Salze, siehe Ber. der Kaiserl. Akademie zu Wien 1882, S. 762 u. ff.

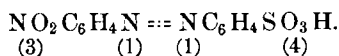
²⁾ Ebendasselbst.

Substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure.

Durch Nitrirung der Monosulfosäure erhält man je nach der Concentration der Salpetersäure zwei Mononitrosäuren, eine Dinitrosäure und eine Trinitrosäure, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. C. Hornoch untersuchte¹⁾.

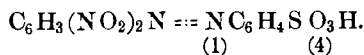
Durch Behandeln mit einer Salpetersäure von 1.41 Volumgewicht resultiren vorwiegend zwei Nitrosäuren, die beim Eindampfen zurückbleiben. Die eine ist in Wasser schwer löslich (α), die zweite in Wasser leicht löslich (β). Die schwer lösliche Säure löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure auf, sie sieht aus wie Azobenzol-sulfosäure, liefert jedoch fast ungefärbte Salze, sie krystallisirt in goldgelben, rhombischen Blättern, das Kalisalz ist fast farblos; beim reservirten Abbau der Nitrogruppe liefert dieselbe eine Amidosulfosäure des Azobenzols, deren Stellung noch nicht sicher gestellt werden konnte. — Die Amidosulfosäure ist blassgelb und krystallisirt in monoklinen Blättern, das Kalisalz in rhombischen Tafeln. Die Formel der Säure ist $C_6H_4(NO_2).N::N.C_6H_4SO_3H$.

Die leicht lösliche Säure krystallisirt in büschelförmigen, sehr zerfliesslichen Krystallen, bei völligem Abbau liefert dieselbe Sulfanilsäure und Metaphenylendiamin und ergiebt sich demnach ihre Stellung zu



Die Salze derselben sind gelb gefärbt und das Kali und Bleisalz sehr charakteristisch, das erstere krystallisirt in rhombischen, orangerothen Tafeln wasserfrei, das letztere in orangegelben, brillantglänzenden Nadeln ($C_{12}H_8(NO_2).N_2.SO_3K$). Bei reservirtem Abbau der Nitrogruppe liefert sie eine Amidoazobenzolsulfosäure, die in büschelförmigen Nadeln (orangegeb) krystallisirt. Dieselbe ist ein Isomer des aus Sulfanilsäure und Anilin mittelst Diazotirung erzeugten Anilins — ihr Kalisalz bildet gelbe, prismatische Nadeln.

Durch Nitrirung mit einer Säure von 1.45 Volumgewicht erhält man aus der Azobenzolparasulfosäure nur eine Dinitrosäure und entsteht dieselbe somit wahrscheinlich aus beiden Mononitrosäuren. Die Säure krystallisirt nur mikroskopisch in concentrisch gruppirten Nadeln. Bei völligem Abbau liefert sie Sulfanilsäure und ein noch nicht näher auf die Stellung untersuchtes Triamidobenzol, ihre Formel bestimmte ich zu



Das Kalisalz bildet gelbe, flache, dicke Nadeln, die beim Erhitzen heftig explodiren.

¹⁾ Siehe Berichte d. Kaiserl. Akademie, Juliheft 1882.

Durch Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure mit einer Salpetersäure von 1.5 Volungewicht resultirt eine in mikroskopischen Blättern krystallisirende Trinitrosäure, die sehr explosible Salze liefert, diestellungsfrage derselben ist noch nicht entschieden. Ich behalte mir vor, seiner Zeit über diestellungsfrage der Di- und Trinitrosäure ausführlicher zu berichten. Die Amidosäuren bieten insofern grosses Interesse, als sie Isomere der durch Diazotirung erhaltenen Sulfosäuren der Azofarbstoffe sind, mit der Untersuchung derselben bin ich eben beschäftigt.

Reichenberg, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, Oktober 1882.

485. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Ueber Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Oktober.)

1. Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.

Zur Mässigung der Reaktion wurde die berechnete Menge des Aethylchlorocarbonats (Molekül auf Molekül) mit dem doppelten Volumen wasserfreien Aethers verdünnt. Die Einwirkung, welche sich durch freiwilliges Aufsieden der Flüssigkeit manifestirt, erlahmt nach wenigen Minuten und es ist nothwendig, zu ihrer Beendigung noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Sobald die Reaktion beendet ist, scheidet sich am Boden des Gefässes neben Chlorkalium und ein Wenig Pyrrolroth eine schwere Flüssigkeit ab, welche, nachdem man den Aether und etwa zurückgebliebenes Aethylchlorocarbonat aus dem Wasserbade abdestillirt hat, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird. Es beginnt bei 120° zu sieden, während das Thermometer schnell steigt und um 180° constant wird. Es ist leicht nach ein bis zwei Destillationen eine Fraktion zu separiren, welche constant bei 179—181° siedet. Bei einem Druck von 770 mm liegt der Siedepunkt des neuen Körpers genau bei 180°. Derselbe ist eine ölige Flüssigkeit, fast unlöslich in Wasser und schwerer als dieses, ihm aber seinen Geruch mittheilend, welcher angenehm ist und an den der zusammengesetzten Aether erinnert. Die neue Verbindung ist stark lichtbrechend, vollständig farblos und erhält sich auch so an der Luft und am Licht; erst nach einiger Zeit nimmt sie eine gelbbraune Färbung an. Chlorwasserstoffsäure verharzt sie und Alkalien zersetzen sie beim Kochen. Die Verbindung ist als