

und daher zu dem Rathe, sie und ihre möglichen Folgen zu vermeiden.

Für die Chemiker, welche sich mit der Untersuchung der Lebensmittel beschäftigen, dürfte auf Grund des vorstehenden Berichtes die Aufgabe erwachsen, eine einfache und rasch auszuführende Methode des Nachweises und besonders der quantitativen Bestimmung der Borsäure in den Speisen und Getränken aufzufinden.

Amsterdam, im Juli 1883.

### 337. Ad. Claus und G. Hemmann: Zur Kenntniss der Azophtalsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

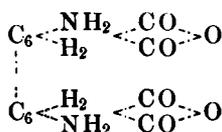
Wird Azophtalsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, oder besser mit concentrirter Zinnchlorürlösung gekocht, so erfolgt eine charakteristische Veränderung des goldgelben Pulvers, indem sich dasselbe, meist ganz plötzlich, in eine viel voluminösere, hellschwefelgelbe, lockere Masse verwandelt. — Von der Lösung ist keine Spur einer organischen Substanz aufgenommen, und nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen stellt das erhaltene Reduktionsprodukt ein leichtes, hellgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., wie in verdünnten Säuren unlöslich ist, dagegen von Alkalien mit bräunlicher Farbe gelöst wird.

Die neue Verbindung enthält kein Zinn und ist den Analysen nach das Anhydrid der Benzidintetracarbonsäure, welches in der salzsauren Lösung durch Umlagerung der isomeren Hydrazoverbindung entstanden ist. Durch Kochen mit kohlenurem Kali wird das Anhydrid in ein schön krystallisirendes, 2 Atome Kalium enthaltendes, Kalisalz übergeführt, aus welchem durch verdünnte Säure wieder das Anhydrid, mit der direkt erhaltenen Verbindung in allen Eigenschaften auf das Genaueste übereinstimmend, abgeschieden wird. Für die Analysen wurde das aus dem reinen krystallisirten Kalisalz abgeschiedene Anhydrid verwendet: Dasselbe schmilzt erst über 360° C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die unter Entwicklung von Wasser und Kohlensäure ein gelblich weisses, aus sehr zarten, biegsamen, glänzenden Nadelchen bestehendes Sublimat ausgiebt. — Das aus dem Kalisalz ausgefällte Anhydrid verliert, wenn lufttrocken, beim Erhitzen

auf 120° C. nichts an Gewicht: Das so hergestellte Präparat liess bei den Analysen folgende Zahlen finden:

|   | I.    | II.        |
|---|-------|------------|
| C | 59.29 | 59.32 pCt. |
| H | 2.89  | 2.70 »     |
| N | 8.85  | — »        |

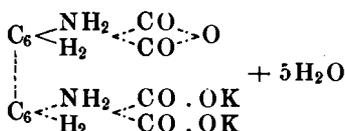
Für die Formel



berechnen sich:

|   |            |
|---|------------|
| C | 59.25 pCt. |
| H | 2.46 »     |
| N | 8.64 »     |

Das saure Kalisalz



durch Kochen einer Lösung von Kaliumcarbonat mit dem Anhydrid bis zu neutraler Reaktion dargestellt, krystallisiert in grossen säulenförmigen, bernsteingelben Krystallen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur verwittern und bei 110° C. ihr Krystallwasser vollkommen abgeben: Das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch. — Gefunden wurden aus den Krystallen 18.39 pCt. Wasser, und aus dem entwässerten Salz 18.42 pCt. Kalium, während nach der Berechnung 17.88 pCt. Wasser und 18.70 pCt. Kalium verlangt werden.

Das saure Natriumsalz,  $\text{Na}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ , haben wir bis jetzt nicht in deutlichen Krystallen erhalten können, es scheidet sich aus concentrirten Lösungen in grauen, schwammartigen Aggregaten, die aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehen, ab. Nach dem Trocknen dieser voluminösen Massen, mit denen eine Krystallwasserbestimmung auszuführen nicht möglich ist, bildet das wasserfreie Salz ein schwach graues Pulver, welches sich, wie alle löslichen Salze der Benzidintetracarbonsäure, in Wasser mit brauner Farbe löst. Die Analysen liessen 11.727 und 11.83 pCt. Natrium finden, während die obige Formel 11.94 pCt. Natrium erfordert.

Aus den Lösungen dieser Alkalisalze fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber das entsprechende

Saure Silbersalz von der Formel  $\text{Ag}_2\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$  als feines hellgelbes Pulver, das sich unter der Einwirkung des Lichtes, sowie

beim Erhitzen in feuchtem Zustand schnell zersetzt. Die Analysen des vorsichtig getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

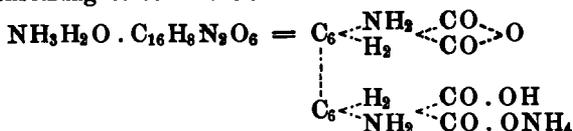
|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| C  | 34.65     | 34.23 pCt. |
| H  | 1.44      | 1.44 »     |
| N  | 5.03      | 5.37 »     |
| Ag | 38.98     | 38.31 »    |

Wird das trockne Silbersalz erhitzt, so entsteht in ganz ähnlicher Weise, wie beim Erhitzen des Säureanhydrids, ein gelblich weisses, krystallinisches, lockeres Sublimat, das nur einen etwas höheren Schmelzpunkt, als das durch Sublimation des Anhydrids erhaltene, unten näher beschriebene, Präparat zeigt.

Das saure Bleisalz,  $\text{PbC}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$ , ebenfalls durch doppelte Umsetzung der oben erwähnten Alkalisalze dargestellt, ist ein nach dem Trocknen schwefelgelbes, amorphes Pulver: Bei der Analyse wurden 35.48 pCt. Blei gefunden, während sich für obige Formel 35.96 pCt. Blei berechnen.

Ausser diesen zweibasischen Salzen scheinen auch noch die wirklich neutralen, vierbasischen Salze der Benzidintetracarbonsäure zu existiren; allein es ist uns nicht gelungen, eines derselben mit alkalischer Basis zu isoliren, nur ein Silbersalz von der Formel  $\text{Ag}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$  haben wir erhalten als eine Lösung des Anhydrids in überschüssigem Ammoniak, die so lange stehen geblieben war, bis sie den Geruch von Ammoniak nicht mehr erkennen liess, mit Silberalpeter gefällt wurde: Dieses Silbersalz, welches dem oben beschriebenen Salz mit 2 Atomen Silber äusserlich vollkommen ähnlich ist, liess bei der Analyse 54.25 pCt. Silber finden, während die Formel  $\text{Ag}_4\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$  54.70 pCt. Silber verlangt.

Dampft man die Lösung des Anhydrids in wässrigem Ammoniak ein, so entweicht das Ammoniak, und es fängt nach einiger Zeit Anhydrid an, sich in Flocken aus der Lösung abzusecheiden; löst man diese Ausscheidung durch Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Ammoniaklösung auf und dampft die Lösung nicht weiter ein, so krystallisirt in schönen durchsichtigen, prismatischen Krystallen von gelber Farbe ein Ammoniaksalz heraus, welches den zuerst beschriebenen zweibasischen Salzen nicht entspricht, sondern nahezu die Zusammensetzung eines einbasischen Salzes

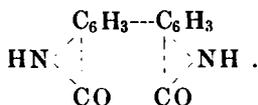


hat. Für diese Formel berechnen sich 4.75 pCt.  $\text{NH}_3$ , und gefunden wurden (durch Bestimmung als Platinsalmiak) 5.1 pCt.  $\text{NH}_3$ , für das

Salz mit  $2\text{NH}_3$  dagegen werden verlangt 9.04 pCt.  $\text{NH}_3$ . — Ein anderes Ammoniak Salz haben wir in fester Form nicht isoliren können.

Das beim Erhitzen des Anhydrids auf höhere Temperatur entstehende Sublimat bildet, wie schon gesagt, kleine, zarte, hellgelbe Krystallnadelchen, die durch Umkrystallisiren aus Aether oder absolutem Alkohol gereinigt werden können, und bei  $283^\circ\text{C}$ . (uncorr.) schmelzen. Die Entstehung dieser Verbindung ist jedoch keine glatte: Vielmehr verkohlt beim Erhitzen immer ein beträchtlicher Theil des Anhydrids, so dass die Ausbeute an Sublimat keine sehr reichliche ist.

Die Analysen führen zu der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ , so dass man die Verbindung als ein Anhydrimid einer Benzidindicarbonsäure etwa der folgenden Struktur auffassen kann:



|   | Berechnet   | Gefunden |            |
|---|---|----------|------------|
|   | für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ | I.       | II.        |
| C | 71.18   | 71.11    | 71.47 pCt. |
| H | 3.39  | 3.63     | 3.87 »     |
| N | 11.86   | 11.77    | 12.09 »    |

Die Analyse I. ist mit einem aus Alkohol umkrystallisirten, die Analyse II. mit einem, nicht weiter gereinigten, direkt durch Sublimation erhaltenen, Präparat ausgeführt.

Durch Erhitzen mit Wasser im eingeschmolzenen Rohr bis auf Temperaturen von  $160\text{--}200^\circ\text{C}$ . wird das Anhydrimid im wesentlichen nicht verändert: nur Spuren lösen sich dabei, der Lösung eine braune Farbe ertheilend, auf. Ebenso scheint Natriumäthylat ohne jede Einwirkung zu sein, man erhält nach dem Eindunsten der Lösung, wenn das Hinzukommen von Wasser vermieden wird, die unveränderte Verbindung durch Ausziehen mit Aether wieder. Von wässrigen Alkalien wird das Anhydrimid sofort mit dunkelgelber Farbe gelöst, und diese Lösungen färben sich beim Kochen, aber auch schon beim Stehen an der Luft, immer dunkler, offenbar in Folge von Oxydation: Etwas krystallinisches ist daraus nicht zu gewinnen, und beim Eintrocknen erhält man eine dunkle Masse, die zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellt und sich in Alkohol und Wasser leicht löst. Durch Säuren fällt aus diesen Alkalisalzen ein braunrother Körper in voluminösen Flocken aus, der in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether schwerer löslich ist, und nach dem Trocknen ein braunes Pulver liefert, das bei circa  $235^\circ\text{C}$ . unter Zersetzung zu einer sich aufblähenden Masse schmilzt.

Freiburg i. B., Juli 1883.