

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	73.8 pCt.
H	5.21	5.4 »

Berichtigung.

Die Uramidobenzoëssäure verwandelt sich nicht, wie ich auf S. 2883 des XVII. Bandes dieser Berichte nach älterer Angabe Menschutkin's irrhümlich erwähnte, durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid, sondern zerlegt sich, wie Griess angab und Traube ¹⁾ bestätigt fand, im Sinne folgender Gleichung:



300. Adolf Spiegel: Notiz über eine neue Classe von Sulfonsäuren der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 28. Mai 1885.)

Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Verhaltens von doppelt schwefeligen Salzen zu Azofarbstoffen konnte ich vor nunmehr zwei Jahren die Beobachtung machen, dass beide sich zu labilen Verbindungen vereinigen, welche im Allgemeinen die leichte Zersetzlichkeit mit anderen längst bekannten Bisulfitverbindungen gemein haben.

Azofarbstoffe, entstanden durch Paarung eines Diazosalzes, sei es mit einem Phenol oder mit einer Base, liefern bei Behandlung mit Bisulfiten in einem den Farbstoff sowohl, als das doppelt schwefelige saure Salz lösenden Medium wasserlösliche Bisulfitverbindungen der betreffenden Azofarbstoffe, einerlei ob sich die ursprünglichen Farbstoffe in Wasser lösen oder nicht. Handelt es sich um einen in Wasser löslichen, sulfonirten Azofarbstoff, so lässt sich die Vereinigung mit Bisulfiten in wässriger Lösung in der Wärme mit grosser Schnelligkeit bewerkstelligen. Ist dagegen der Farbstoff nicht sulfonirt und

¹⁾ Traube, diese Berichte XV, 2122.

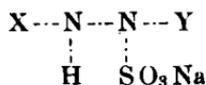
in Wasser unlöslich, so vollzieht sich die Reaction in alkoholischer Lösung und dies Dank dem Umstande, dass die doppelt schwefeligen Salze der Alkalien zum Unterschiede von den neutralen Sulfiten ebenfalls in Alkohol löslich sind.

Die so erhaltenen Bisulfitverbindungen geben gelbe, wässrige Lösungen, wenn die ursprünglichen Farbstoffe eine rothe Farbe besitzen, rothe Lösungen hingegen, wenn sie von den wenigen vorhandenen blauen Azofarbstoffen stammen. Durch den Farbenwechsel wird der Uebergang des Farbstoffes in seine Bisulfitverbindung mit dem Auge genau verfolgbar. Alle Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen zeichnen sich durch grosses Krystallisirvermögen aus, und es besitzen die Krystalle, je nachdem sie mehr oder weniger compact sind, eine mehr oder weniger dunkle Farbe und Metallglanz.

Die Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen sind gegen verdünnte Säuren sehr beständig, zerfallen aber unter dem Einflusse der Wärme oder eines Alkalis in den ursprünglichen Farbstoff und das neutrale Sulfit. Vermöge dieser Eigenschaft ist man im Stande, in Wasser unlösliche Azofarbstoffe in lösliche Form zu bringen und damit echte Färbungen auf der Textilfaser hervorzurufen. Zu diesem Zweck wird die wasserlösliche Bisulfitverbindung eines unlöslichen Azofarbstoffs aus dem Färbepade aufgezogen oder auch aufgedruckt und alsdann der unlösliche Azofarbstoff durch Dämpfen oder ein alkalisches Bad auf der Faser entwickelt.¹⁾

Die Analyse verschiedener derartiger Bisulfitverbindungen lehrte, dass es sich bei ihrer Entstehung um eine einfache Addition eines doppelt schwefeligen Salzes zu dem betreffenden Azofarbstoff handelt. Zur Erklärung dieser Fähigkeit von Azofarbstoffen muss einstweilen noch die Annahme der Gegenwart der doppelten Bindung der zwei Stickstoffatome dienen. Dass Azofarbstoffe auch ganz im Allgemeinen ein grosses Additionsvermögen besitzen, geht aus dem Umstande hervor, dass rothe Azofarbstoffe, mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren oder mit Schwefelsäure behandelt, violette bis blaue Additionsproducte liefern, die allerdings durch Wasser sofort zersetzt werden.

Den Bisulfitverbindungen von Azofarbstoffen dürfte die allgemeine Formel



zu Grunde liegen. Ob die freie Säure beständig ist, habe ich nicht festgestellt, obzwar ich beobachten konnte, dass bei Behandlung mit concentrirten Säuren ein Farbenumschlag der Lösung erfolgt, noch ehe sich der ursprüngliche Azofarbstoff abscheidet.

¹⁾ Gegenstand einer Patentanmeldung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Amidodiphenylsulfaminsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right\}$

Nachdem nachgewiesen war, dass die Fähigkeit, Bisulfitverbindungen zu liefern, allen ausgeprägten Azofarbstoffen gemein ist, war es erforderlich, die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen und auf andere Azokörper auszudehnen. Wenn ich auch dieses Capitel noch nicht erschöpfend bearbeiten konnte, so hat doch schon eine Untersuchung der Einwirkung von Bisulfiten auf Azobenzol in alkoholischer Lösung ein ganz unerwartetes Resultat gegeben. Beim Erwärmen des Gemisches entstand nicht etwa eine Bisulfitverbindung des Azobenzols, sondern eine neue Sulfonsäure des Benzidins. Die Reaction bleibt in diesem Falle bei der Addition nicht stehen, sie bewirkt auch noch eine Umlagerung ganz analog derjenigen, welche das Azobenzol resp. Hydrazobenzol an sich zeigen.

Azobenzol, mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt, geht Anfangs gänzlich in Lösung. Alsbald aber wird die Lösung heller und es beginnt die Abscheidung fast weisser, blumenkohlartiger Massen. Nach einigen Stunden ist das ganze Gefäss damit erfüllt und die Ueberführung vollendet. Zur Abscheidung wird der Brei filtrirt, der Filtrerrückstand wiederholt mit Wasser und Alkohol gewaschen und in heisser, verdünnter Soda gelöst. Die Lösung wird filtrirt und durch Zusatz von Säure der neue Körper in Form einer fast amorph zu nennenden, gelatinösen Masse gefällt.

Er besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften, liefert farblose krystallisirte Alkalisalze und erweist sich als eine eigenthümliche Mono-Sulfonsäure des Benzidins, deren Analyse einen Schwefelgehalt von 11.7 pCt. ergab, während die Theorie für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ 12.1 pCt. Schwefel verlangt.

Die Entstehungsweise schliesst es aus, dass die Sulfongruppe in den Kern eingetreten sei; vielmehr muss der Schwefelsäurerest sich am Stickstoff befinden. Diese Annahme wird durch die Thatsache bestätigt, dass die Sulfonsäure mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Benzidin zerfällt. Die Säure löst sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure einen Augenblick lang klar auf; unmittelbar darauf tritt indessen unter Erwärmung Abscheidung von Krystallen von schwefelsaurem Benzidin ein. Aus diesem Salze konnte die freie Base isolirt und durch den Schmelzpunkt sowohl, als durch das intensiv gefärbte chromsaure Salz identificirt werden.

Wenn auch eine genauere Kenntniss der neuen Säure sich nur aus einem eingehenderen Studium derselben ergeben kann, so steht es doch schon fest, dass sie einer Gruppe von Körpern angehört, von der sich viele Glieder herstellen lassen, und als deren Grund-

typus die merkwürdigen Sulfonsäuren des Ammoniums aufzufassen sind, mit denen uns Fremy¹⁾ bei Untersuchung der Einwirkungsproducte von salpetrigen Säuren auf schweflige Säure Salze bekannt gemacht hat.

Wird ein aromatischer Nitrosokörper z. B. Nitrosonaphtol, das man als Derivat der salpetrigen Säure zu betrachten berechtigt ist, mit einem Bisulfit erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein, und das Nitrosonaphtol geht in Lösung. Auf Zusatz einer Säure scheidet die Lösung ein gelbliches Pulver ab, das in Alkalien löslich ist, durch Säuren aus dieser Lösung gefällt wird und sich hierdurch als Säure charakterisirt. Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt liefert sie Naphtohydrochinon.

Wie auf den erwähnten Nitrosokörper wirkt Bisulfit auch auf andere ein. Selbst gewisse Nitrokörper verfallen ähnlichen Umwandlungen. Ich will nur an die längst bekannte Eigenschaft des Nitrophenanthrenchinons erinnern, das mit Bisulfit in Lösung geht, ohne dass es gelänge, aus der so erhaltenen Lösung das ursprünglich verwandte Nitrophenanthrenchinon wieder auszufällen.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass wir es in den eigenthümlichen Sulfonsäuren von aromatischen Amidokörpern mit einer grossen Classe von Körpern zu thun haben, deren nahe Anverwandten sich auch in der fetten Reihe finden werden. Ausführliche Untersuchungen werden darüber Aufschluss geben, in wie weit diese Annahme berechtigt ist.

301. Ludwig Gattermann: Ueber einige Derivate des *m*-Nitro-*p*-Toluidins.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die in dem Referatenthail des 5. Heftes der diesjährigen Berichte auf Seite 153 im Auszug veröffentlichte Arbeit van Romburgh's, betreffend die Nitrirung dialkylierter Toluidine, veranlasst mich, die folgenden Untersuchungen, welche vor Jahresfrist auf Veranlassung des verstorbenen Prof. Hübner unternommen wurden, mitzutheilen, da ich, wenn auch auf ganz anderem Wege, dabei zu theilweise denselben Körpern wie van Romburgh gelangt bin.

Die Darstellung meines Ausgangsmaterials, des *m*-Nitro-*p*-Toluidins, geschah nach folgendem, sehr bequemem Verfahren:

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3), 15, 408.