

Nach seinen Eigenschaften steht das Arecaïn dem Trigonellin<sup>1)</sup> (Methylnicotinsäurebetaïn) nahe und ist vielleicht wie dieses ein betaïn-artiger Körper. Wegen Mangel an Material konnten jedoch bis jetzt weitere Versuche nicht angestellt werden. Ebenso wie das genannte Betaïn erwies sich auch das Arecaïn bei Thierversuchen unwirksam, wie Hr. Prof. Marmé gütigst mittheilte.

Das dritte, oben erwähnte Areca-Alkaloïd konnte nicht näher untersucht werden, da die zur Verfügung stehende kleine Menge nicht ausreichte, analysenreine Verbindungen darzustellen. Es ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwierig in Aether, von stark alkalischer Reaction. Das Platindoppelsalz krystallisirt in flachen Prismen oder Tafeln.

Göttingen, im November 1888.

### 630. H. Limpricht: Ueber Hydrazinsulfonsäuren und Triazoverbindungen.

(Eingegangen am 10. December.)

*m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure,  $C_6H_4 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3^3H, 2H_2O$ .

Eine Beschreibung dieser Säure habe ich in der chemischen Litteratur nicht auffinden können und glaube daher, dass die Veröffentlichung der Resultate einer schon vor 1 $\frac{1}{2}$  Jahren von W. Jaworowicz<sup>2)</sup> vollendeten Untersuchung nicht zu spät kommen wird.

Zu ihrer Darstellung wird die Diazoverbindung der *m*-Amidobenzolsulfonsäure in kleinen Portionen in eine mit Eis gekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen, in welcher sie sich unter theilweiser Zersetzung und Stickgasentwicklung auflöst. Nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff wird sie auf dem Wasserbade concentrirt und die sich ausscheidende Hydrazinsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Aus verdünnter Lösung krystallisirt sie in farblosen, regelmässigen rhombischen Tafeln, aus concentrirter in weissen Nadeln. Beim Aufbewahren färbt sie sich etwas gelblich. Bei 110<sup>0</sup> entweicht das Krystallwasser vollständig, bei 200<sup>0</sup> tritt noch keine Zersetzung ein;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2521 und XX, 2840.

<sup>2)</sup> Dissertation, Groiřswald, 13. Mai 1887.

auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter Aufblähen und hinterlässt schwer verbrennliche Kohle. In heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer, in Weingeist und Aether kaum löslich.

100 g Lösung enthalten nach 48 Stunden bei 22° = 2.8 g wasserfreie Säure.

In der Wärme entwickelt sie mit Eisenchloridlösung allen Stickstoff und reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und werden aus der concentrirten Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	9.1	9.1 pCt.
S	17.1	17.4 »
N	14.8	14.6 »

Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Natriumsalz zu einer schön krystallisirenden Verbindung:  $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3Na \\ \leftarrow \\ N_2H \end{matrix} . CH . C_6H_5 , 2H_2O$ . Die alkalisch reagirende Lösung der Hydrazinsäure in Natronlauge wird mit Bittermandelöl vermischt und dann bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterem auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung setzt sich die Verbindung beim Erkalten in weissen, regelmässigen Tafeln ab, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich sind. Sie verlieren bei 110° das Krystallwasser, zersetzen sich noch nicht bei 200° und verbreiten in noch höherer Temperatur unter Verkohlung den Geruch nach Bittermandelöl. Von Säuren werden sie in die Hydrazinsäure und Bittermandelöl zerlegt.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	11.5	11.3 pCt.
S	11.7	11.4 »
N	10.1	9.1 »

Bei länger dauerndem Einleiten von salpetriger Säure in starken Alkohol, in welchem die Hydrazinsäure suspendirt ist, scheidet sich ein braunes Oel am Boden ab, das nach Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit nach einiger Zeit, oder schneller auf Zusatz von absolutem Alkohol, zu feinen etwas gelblich gefärbten Krystallen erstarrt. An der Luft färben sich diese langsam, in verschlossenen Gefässen rasch roth. Sie reagiren sauer, lösen sich leicht in Wasser und zersetzen<sup>1)</sup> sich bei gelindem Erwärmen der Lösung unter lebhafter Stickgasentwicklung; beim Erwärmen mit Alkalien tritt unter

<sup>1)</sup> Diese Zersetzung beim Kochen mit Wasser ist wohl durch Beimengungen veranlasst, denn Neumann (siehe unten), der diese Säure in grösserer Menge und ganz rein darstellte, konnte sie mit Wasser ohne Zersetzung kochen.

dunkelrother Färbung der Flüssigkeit ebenfalls Stickgasentwicklung ein. Die dabei sich bildenden Zersetzungsproducte sind von theeriger Beschaffenheit und nicht näher untersucht. Auf dem Platinblech tritt schon bei gelindem Erwärmen Verpuffen ein.

Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, die zur Formel der *m*-Triazobenzolsulfonsäure,  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} SO_3H \\ N_3 \end{smallmatrix}\rangle$ , führen.

	Berechnet	Gefunden
C	36.2	35.4 pCt.
H	2.5	3.0 »
N	21.1	20.3 »
S	16.1	16.2 »

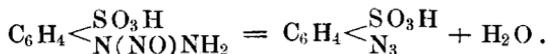
Bei einer so leicht zersetzbaren Substanz ist eine bessere Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung kaum zu erwarten. Beim Kochen mit Wasser entweichen nur 2 Atome Stickstoff:

	Berechnet	Gefunden
N	12.1	12.3 pCt.

Die wässrige Lösung liefert keine gut charakterisirte Verbindungen.

Wird bei der Darstellung der Triazobenzolsulfonsäure nicht lange genug salpetrige Säure eingeleitet und die sich abscheidende und abgepresste Krystallmasse mit Wasser gekocht, so geht sie unter starker Stickgasentwicklung in Lösung, aus der sich dann *m*-Amidobenzolsulfonsäure abscheidet.

Eine Nitroverbindung von der Formel  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} SO_3H_2 \\ N(NO) \end{smallmatrix}\rangle NH_2$ , deren Bildung bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Hydrazinsäure erwartet werden durfte, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Als in eine mit der berechneten Menge Schwefelsäure vermischte und mit einer Kältemischung stark gekühlte wässrige Lösung der Hydrazinsäure die berechnete Menge Natriumnitrit eingetragen wurde, trat sofort Gasentwicklung ein. Zwar schieden sich auch weisse Flocken ab, die sich aber sogleich zersetzten und nicht in zur Analyse geeigneten Zustand gebracht werden konnten. Vielleicht enthielten sie Stickoxyd, denn rasch zwischen Papier abgepresst, gaben sie die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure. Jedenfalls ist die Nitroverbindung sehr wenig beständig und zersetzt sich sogleich in die Triazobenzolsulfonsäure nach der Gleichung:



*m*-Hydrazinbenzoldisulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H \cdot SO_3H$ .

In geringer Menge wird diese Säure aus der *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure und Schwefelsäurechlorhydrin erhalten. Beim Zusammenbringen beider Verbindungen in einer Retorte findet heftiges Auf-

schäumen statt, nach dessen Aufhören langsam bis auf 90° erwärmt wird. Der feste Retorteninhalt wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand zur Entfernung der Schwefelsäure mit absolutem Alkohol gewaschen. Die freie Säure bildet feine seideglänzende Nadeln, löst sich leicht in Weingeist und Wasser und färbt sich beim Umkrystallisiren roth. Mit Eisenchlorid und Fehling'scher Lösung giebt sie die Hydrazinreaction.

Das Baryumsalz,  $C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} (SO_3)_2 \\ N_2H_3 \end{matrix} \right\rangle Ba$ , bildet sich bei Behandlung der Säure mit Baryumcarbonat und wird durch Alkohol aus der concentrirten wässrigen Lösung in röthlichen Warzen abgeschieden.

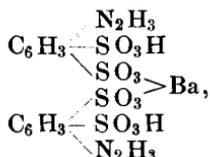
	Berechnet	Gefunden
Ba	34.0	34.1 pCt.

Aus der *m*-Amidobenzoldisulfonsäure ist diese Hydrazinsäure weit leichter zu erhalten. Von Zander<sup>1)</sup> wurde die Disulfonsäure durch Erhitzen der *m*-Amidobenzolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt, ihre Reinigung war jedoch ziemlich umständlich. Dagegen gewinnt man auf leichte Weise eine der berechneten nahe kommende Quantität, wenn die *m*-Amidobenzolsulfonsäure mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt wird. Aus ihr wurde das Diazobenzolsulfonsaure Baryum dargestellt und dieses in eine verdünnte, stark abgekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und des Baryums mit Schwefelsäure blieb beim Abdampfen eine Säure zurück, die mit der vorhin beschriebenen Hydrazinbenzoldisulfonsäure identisch war. Sie bildete feine weisse Nadeln, zerfloss an der Luft, löste sich leicht in Weingeist und zersetzte sich bei gelindem Erhitzen. Auch die Salze sind leicht löslich in Wasser, werden aber durch Alkohol gefällt.

Das Baryumsalz,  $C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} (SO_3)_2 \\ N_2H_3 \end{matrix} \right\rangle Ba$ , wurde wie oben beschrieben dargestellt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34.0	34.6 pCt.

Das saure Baryumsalz:



entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle des neutralen Salzes und der freien Säure. Es krystallisirt in dicken weissen Nadeln, löst

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 21.

sich ziemlich schwer in Wasser und verändert sich bei 150<sup>0</sup> noch nicht.

	Berechnet	Gefunden
N	8.3	8.1 pCt.
Ba	20.4	20.4 »

*p*-Hydrazinbenzoldisulfonsäure,  $C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} (SO_3H)_2 \\ N_2H_3 \end{smallmatrix} \right.$ . Die aus Sulfanilsäure und Schwefelsäurechlorhydrin dargestellte *p*-Amidobenzoldisulfonsäure wurde genau so wie die *m*-Säure in die Hydrazinverbindung übergeführt.

Dünne glänzende Blättchen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, bei 120<sup>0</sup> sich zersetzen und beim Aufbewahren sich roth färben.

Das Baryumsalz,  $C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} (SO_3H)_2 \\ N_2H_3 \end{smallmatrix} \right. Ba$ , wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als gelblich krystallinischer Niederschlag abgeschieden, zersetzt sich aber leicht.

Das saure Baryumsalz, (Formel wie oben), lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen rhombischen Tafeln erhalten, die bei 150<sup>0</sup> noch unverändert bleiben.

	Berechnet	Gefunden
N	8.3	8.1 pCt.
Ba	20.4	20.9 »

Bei den Versuchen Verbindungen der beiden Hydrazindisulfonsäuren mit Aldehyden darzustellen, trat sogleich Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

In diesen Berichten XVIII, 2186 und 2194 habe ich kurze Angaben über die Nitranilinsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot N^1H_2 \cdot N^3O_2 \cdot S^6O_3H$ , und die von ihr sich ableitende Hydrazinnitrobenzolsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$ , gemacht, welche von E. Raab untersucht wurden. Bei Fortsetzung dieser als Dissertation<sup>1)</sup> gedruckten Arbeit sind auch die Triazoverbindungen dargestellt, über welche ich hier noch nachträglich berichten will.

Triazonitrobenzolsulfonsaures Kalium,  $C_6H_3 \cdot N_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$ . — In eine kalt gehaltene concentrirte Lösung von Kaliumnitrit wird in kleinen Portionen fein gepulverte Hydrazinnitrobenzolsulfonsäure eingetragen. Unter schwacher Gasentwicklung verwandelt sich das weisse Pulver in einen gelben Niederschlag, der abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

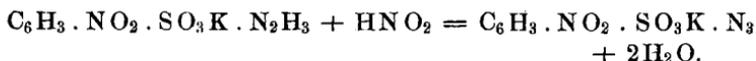
<sup>1)</sup> Greifswald, 12. Mai 1886.

Schöne glänzende, hellbraune Blättchen, die beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  lebhaft verpuffen und in heissem Wasser leicht ohne Zersetzung löslich sind. Mit Eisenchlorid entwickeln sie nicht Stickgas, Fehling'sche Lösung reduciren sie nicht und die Liebermann'sche Reaction zeigt keinen Nitrosokörper an. In überschüssiger Kalilauge lösen sie sich mit intensiv rother Farbe und beim Kochen tritt Gasentwicklung ein; dasselbe bewirken Zinnchlorür und Schwefelammonium schon in der Kälte. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein sehr unbeständiger Körper, der schon in der Kälte mit Eisenchlorid Stickgas entwickelt und Fehling'sche Lösung reducirt; beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung werden grosse Mengen Stickgas frei und die reducirenden Eigenschaften gehen verloren.

Das triazobenzolsulfonsaure Kalium verändert sich leicht. Schon beim Verweilen im Exsiccator tritt Farbenwechsel ein und beim Erwärmen färbt es sich schon unter  $100^{\circ}$  dunkel.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	25.5	26.6	26.2 pCt.
H	1.1	2.1	2.9 »
N	19.8	19.4	— »
S	11.3	11.7	11.6 »

Der leichten Zersetzlichkeit ist es zuzuschreiben, dass keine bessere Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung stattfindet. — Das Auftreten dieser Triazoverbindung beruht vielleicht auf der vorangehenden Bildung einer Nitroverbindung oder es wirkt auch die salpetrige Säure direct ein nach folgender Gleichung:



Das triazonitrobenzolsulfonsaure Kalium ist nicht sehr concentrirten Säuren gegenüber beständig. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure tritt unbedeutende Stickgasentwicklung ein und nach dem Verdampfen der Salzsäure besteht der Rückstand fast vollständig aus dem unveränderten Kaliumsalz. — Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, bewirkt dagegen bei anhaltendem Erhitzen starkes Aufschäumen und es scheidet sich ein Niederschlag ab, der dem Aussehen nach aus reiner Nitranilinsulfonsäure besteht, was durch die Analyse bestätigt wurde.

	Berechnet	Gefunden
S	14.7	14.7 pCt.

Diazotriazobenzolsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{SO}_3$ . . Fein

gepulverte salzsaure Hydrazinamidobenzolsulfonsäure wird in Alkohol suspendirt und salpetrige Säure in lebhaftem Strom eingeleitet. Die

anfangs weisse Masse färbt sich orangeroth, worauf sie abfiltrirt und zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet wird. Sie ist in hohem Grade explosiv: eine geringe Menge auf dem Platinblech der Flamme genähert verpufft mit starkem Knall; dasselbe geschieht durch den Schlag mit dem Hammer. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich rasch dunkelblau. Mit Wasser erwärmt zersetzt sie sich unter starker Gasentwicklung, von Alkohol wird sie aber selbst beim Sieden unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber nicht verändert. Sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung und giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Reaction.

Diese Eigenschaften lassen die Verbindung als einen Diazokörper erkennen, was auch durch das Freiwerden von 2 Atomen Stickstoff beim Kochen mit Wasser bestätigt wurde.

	Berechnet	Gefunden
2N	12.4	12.1 pCt.
S	14.2	14.1 »

Diese Diazoverbindung giebt mit Zinnchlorür eine Hydrazinverbindung, die jedoch wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht genau untersucht werden konnte. In kalt gehaltener Zinnchlorürlösung löste sich die Diazoverbindung langsam unter Gasentwicklung auf und die entzinnte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen eine in Wasser sehr leicht lösliche, blättrig krystallinische Masse, die mit Eisenchlorid und Fehling'scher Lösung die Reactionen der Hydrazinverbindungen gab. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wurde sie durch Alkohol als flockiger Niederschlag gefällt, der sich aber schon beim Abpressen zwischen Papier dunkel färbte und in eine schmierige Masse verwandelte.

Eine interessante Bildung der Triazoverbindungen ist von Griess<sup>1)</sup> bei Einwirkung der Diazoverbindungen auf Hydrazine entdeckt. Auch Fischer<sup>2)</sup> beobachtete dieselbe und Griess<sup>3)</sup> hat später diese Reaction benutzt, um mehrere Triazoverbindungen darzustellen. Besonders bemerkenswerth dabei ist, dass dieselben Producte entstehen, einerlei ob man die Diazoverbindung des einen mit der Hydrazinverbindung des andern Körpers, oder die Diazoverbindung dieses mit der Hydrazinverbindung jenes Körpers zusammenbringt. So lieferte salpetersaures Diazobenzol mit Hydrazinbenzoësäure: Triazobenzol, Triazobenzoësäure, Anilin und Amidobenzoësäure, dieselben Verbindungen resultirten aber auch bei Einwirkung von salpetersaurer Diazobenzoësäure auf Phenylhydrazin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1659.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 94.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1528.

Von M. Neumann ist diese Reaction zur Darstellung mehrerer Triazoverbindungen angewandt. Ich theile hier nur die Resultate seiner Untersuchung mit, da die ausführliche Beschreibung mit den analytischen Belägen erst später gegeben werden kann.

1. *m*-Triazobenzolsulfonsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} SO_3H \\ N_3 \end{smallmatrix} \right.$ . Es ist dieselbe Verbindung, welche Jaworowicz bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure erhielt. Aequivalente Mengen *m*-Diazobenzolsulfonsäure und *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure wurden mit wenig Wasser angerührt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald trat Lösung unter geringer Wärmeentwicklung ein und die roth gefärbte Flüssigkeit setzte feine Nadeln der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ab. Das Verfahren zur Abscheidung der Triazobenzolsulfonsäure war dasselbe, welches auch bei den später zu beschreibenden Triazoverbindungen angewandt wurde: Die von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde in flachen Glasschalen in gelinder Wärme zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen, welcher noch wenig Amidobenzolsulfonsäure ungelöst liess, dann der alkoholische Auszug fast vollständig wieder verdunstet und der extractartige Rückstand mit Aether behandelt. Der Aether nahm die Triazobenzolsulfonsäure auf und liess braune, harzige, nicht weiter untersuchte Zersetzungsproducte zurück. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die noch gelblich gefärbte Triazobenzolsulfonsäure mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Baryumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt.

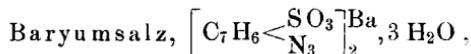
Das Baryumsalz,  $\left[ C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} SO_3 \\ N_3 \end{smallmatrix} \right. \right]_2 Ba$ , krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei  $130^\circ$  verpuffen.

Die freie Säure ist zerfliesslich und krystallisirt über Schwefelsäure in weissen Nadeln. Mit Wasser kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, mit Salzsäure erhitzt entwickelt sie Stickgas. Von Zink wird sie in essigsaurer Lösung in *m*-Amidobenzolsulfonsäure verwandelt.

2. *p*-Triazo-*o*-toluolsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H} \cdot \overset{4}{N_3}$ . Es wurde die sehr fein gepulverte Hydrazinverbindung<sup>1)</sup> in die stark verdünnte Lösung der Diazoverbindung eingetragen und dann 24 Stunden stehen gelassen. Es schied sich *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure ab und aus

<sup>1)</sup> Die Hydrazinverbindung der *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure ist von Pasche [Dissertation; Greifswald, 5. Juli 1887] auf bekannte Weise aus der Diazoverbindung mit Zinnchlorür dargestellt. Sie krystallisirt in feinen weissen, glänzenden rhombischen Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Baryumsalz liefern.

dem Filtrat wurde wie angegeben die Triazoverbindung gewonnen. Sie krystallisirt in weissen zerfliesslichen Nadeln und bildet ein



das in weissen Nadeln krystallisirt.

3. Die *o*-Triazo-*p*-toluolsulfonsäure bildet sich erst nach achttägigem Stehen der Diazoverbindung mit der Hydrazinsäure und gleicht in ihren Eigenschaften der vorigen Verbindung.

4. Einwirkung der *m*-Diazobenzolsulfonsäure auf Hydrazindibrombenzolsulfonsäure. Als Ausgangsmaterial für die Hydrazinsäure diente die Dibromamidobenzolsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{SO}_3\text{H}} \cdot \overset{3}{\text{NH}_2} \cdot \overset{4}{\text{Br}} \cdot \overset{6}{\text{Br}_2}$ , welche beim Eintragen von 2 Molekülen Brom in eine wässrige Lösung der *m*-Amidobenzolsulfonsäure entsteht. Es sind früher<sup>1)</sup> schon zahlreiche Versuche angestellt, um diese Säure zu diazotiren, jedoch immer mit schlechtem Resultat.

Man erhält die Diazoverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{N}$ , fast in

berechneter Menge, wenn man zur Lösung des dibromamidobenzolsulfonsauren Natriums Natriumnitrit, und dann unter guter Abkühlung Salzsäure setzt. Statt des Natriumnitrits darf nicht Kaliumnitrit genommen werden, weil sich dann sogleich schwer lösliches dibromamidobenzolsulfonsaures Kalium abscheidet. Die Diazoverbindung scheidet sich in goldgelben, glänzenden kleinen Krystallen ab, löst sich kaum in kaltem Wasser, unter Stickgasentwicklung in kochendem Wasser und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig.

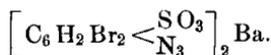
Die Hydrazinverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{N}_2\text{H}_3 \end{array} \right\rangle$ , fällt sofort beim Eintragen der Diazoverbindung in eine gekühlte salzsaure Zinnchlorürlösung nieder. Zur Entfernung des Zinns wird sie nach dem Abpressen in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. In Wasser ist sie selbst in der Wärme schwer löslich, mit Eisenchlorid, Fehling'scher Lösung und Silbernitrat giebt sie die Hydrazinreactionen.

Aequivalente Mengen dieser Hydrazinverbindung und *m*-Diazobenzolsulfonsäure wurden mit Wasser übergossen. Nach vier Tagen hatte sich schwer lösliche Dibromamidobenzolsulfonsäure abgesetzt und das eingedampfte Filtrat schied auf Zusatz von Alkohol die *m*-Amidobenzolsulfonsäure ab. Die mit Aether von harzigen Producten befreite Lösung gab beim Neutralisiren mit Baryumcarbonat

<sup>1)</sup> Berntsen, Ann. 177, 86. — Reincke, Ann. 186, 288. — Knuth, Ann. 186, 303. — Langfurth, Ann. 191, 184. — Bässmann, Ann. 191, 229.

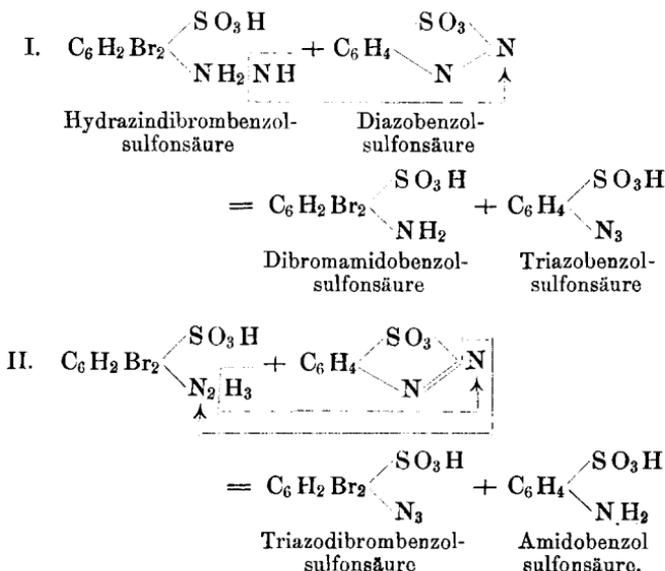
sogleich Krystalle von triazodibrombenzolsulfonsaurem Baryum und die davon getrennte Mutterlauge lieferte beim Eindampfen Krystalle des triazobenzolsulfonsauren Baryums. Alle diese Verbindungen wurden gereinigt und analysirt. — Bisher unbekannt war

Triazodibrombenzolsulfonsaures Baryum,



Es krystallisirt in schönen, glänzenden, blassrothen, breiten Blättchen, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, verpufft heftig auf dem Platinblech und entwickelt mit concentrirter Salzsäure Stickgas. — Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Triazodibrombenzolsulfonsäure krystallisirt leicht beim Verdunsten ihrer Lösung im Exsiccator in kleinen Nadeln.

5. Einwirkung der Diazodibrombenzolsulfonsäure auf *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure. Es wurde genau wie unter 4 beschrieben ist verfahren und die Resultate waren absolut dieselben. — Diese beiden letzten Versuche lassen keinen Zweifel, dass zwischen den Diazoverbindungen und Hydrazinverbindungen die Umsetzungen immer nach den folgenden beiden Gleichungen erfolgen:



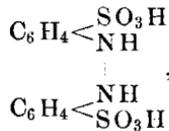
Nach Gleichung I giebt die Hydrazinverbindung NH an die Diazoverbindung ab, diese dadurch in eine Triazoverbindung verwandelnd, während sie selbst zu einer Amidoverbindung wird. Nach Gleichung II tauscht die Hydrazinverbindung 3 Atome Wasserstoff gegen Stickstoff der Diazoverbindung aus, letztere dadurch in eine

Amidoverbindung überführend, während sie selbst in eine Triazoverbindung übergeht. — Dass nach diesen Gleichungen gleiche

Producte entstehen müssen, wenn — wie in 5 —  $C_6H_2Br_2$  

und  $C_6H_4$   in Reaction treten, ist klar.

6. Die *m*-Hydrazobenzoldisulfonsäure,



liefert eine Diazoverbindung, die in mehreren Beziehungen sich abweichend von den bekannten Diazoverbindungen verhält und deren Structur noch immer in Frage steht, trotz mehrerer Untersuchungen<sup>1)</sup>, die unternommen wurden, um zu einer befriedigenden Antwort zu gelangen. Die erweiterten Kenntnisse über die Hydrazin- und Triazoverbindungen konnten in ihrer Anwendung auf die fragliche Diazoverbindung vielleicht den gewünschten Anschluss geben und in dieser Absicht hat M. Neumann auch die Hydrazobenzoldisulfonsäure in den Bereich seiner Arbeit gezogen.

Die Darstellung der schon bekannten Verbindungen wurde durch Anwendung verbesserter Methoden sehr vereinfacht, dieselben sollen deshalb hier kurz angeführt werden.

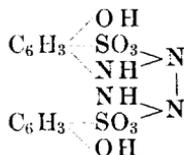
Darstellung der Hydrazobenzoldisulfonsäure. Die *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit Natronlauge und Zinkstaub in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die gelb werdende Flüssigkeit wieder farblos ist, wodurch die Umwandlung der zuerst entstandenen Azoverbindung in die Hydrazoverbindung angezeigt wird. Die schnell filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, nach 24 Stunden der Niederschlag gesammelt, in Sodalösung aufgenommen und mit Salzsäure aus der filtrirten Flüssigkeit die Hydrazobenzoldisulfonsäure wieder gefällt.

Darstellung der Diazoverbindung. Zur concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Hydrazobenzoldisulfonsäure wird die berechnete Menge Natriumnitrit gesetzt und, nachdem Eisstücke eingetragen sind, langsam unter Umrühren Salzsäure zugefügt, bis die anfänglich tief braune Farbe verschwunden ist. Es scheidet sich die Diazoverbindung sogleich in feinen, gelblichweissen Nadeln ab.

<sup>1)</sup> Brunnemann, Ann. 202, 348. — Balentine, Ann. 202, 351. — Hoth, diese Berichte XVIII, 2195.

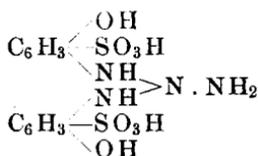
Darstellung der Hydrazinverbindung. Unter sehr guter Kühlung wird die Diazoverbindung langsam in eine saure Zinnchlorür-lösung eingetragen. Es findet fast keine Gasentwicklung statt und ist nicht zu viel Zinnchlorür genommen, so erstarrt die Flüssigkeit durch Abscheidung der Hydrazinverbindung. Die abgeschiedenen Krystalle sind fast unlöslich in Wasser und Alkohol, lösen sich aber klar in heisser Sodalösung auf, obgleich sie viel Zinn enthalten; dasselbe scheidet sich nur langsam aus, und aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die Hydrazinsäure, die noch durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Chlornatrium befreit wird.

Für die Diazoverbindung hat Balentine die Formel:



gegeben, die auch nach den jetzt ausgeführten Versuchen durch keine bessere ersetzt werden kann. Nach demselben<sup>1)</sup> weicht das Verhalten dieser Diazoverbindung gegen Alkohol so wesentlich von dem der übrigen ab, dass der Versuch nochmals wiederholt wurde. Das Erhitzen fand unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule statt, dabei trat, abweichend von den Angaben Balentine's, deutlich der Geruch nach Aldehyd auf, und es schied sich schon beim Kochen ein Zersetzungsproduct ab, das unter dem Mikroskop aus hellgelben, tafelförmigen Blättchen bestand. Leider war es in allen neutralen Lösungsmitteln ganz unlöslich, nur Natronlauge nahm es unter Zersetzung mit tiefrother Farbe auf, Säuren brachten aber keinen Niederschlag in der Lösung hervor. Die Analysen der aus Weingeist abgeschiedenen Verbindung variirten so sehr unter einander, dass eine Formel nicht abgeleitet werden konnte.

Die Hydrazinverbindung:

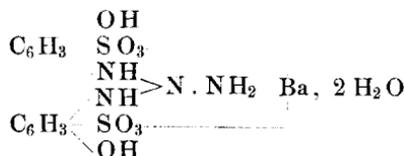


ist ein hartes, gelbliches Pulver, das unter dem Mikroskop schöne glänzende, dem rhombischen System angehörige Zwillingskrystalle erkennen lässt; am Lichte färbt sie sich braun. Sie ist in Alkalien, aber nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 357.

löslich. Beim Erhitzen verpufft sie lebhaft, mit Eisenchlorid entwickelt sie Stickgas, und Fehling'sche Lösung reducirt sie schon in der Kälte.

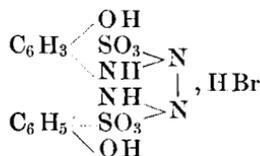
Das Baryumsalz:



ist sehr leicht löslich in Wasser und wird daraus durch Alkohol in seideglänzenden, gelblichen Nadeln gefällt.

Zahlreiche Analysen der Hydrazinsäure führen zu keiner anderen als der aufgestellten Formel, wodurch die Formel der Diazoverbindung eine Bestätigung erhält.

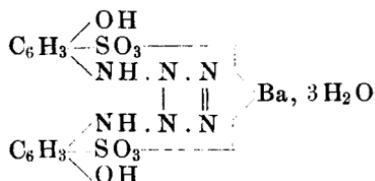
Die Hydrazinsäure löst sich beim Uebergiessen mit kaltem Bromwasser bald auf und nach kurzer Zeit scheiden sich glänzende gelbe Blättchen aus, die, um Zersetzung zu vermeiden, sogleich abgepresst und mit Alkohol gewaschen werden müssen. Sie haben die Zusammensetzung:



und werden von Wasser unter Abscheidung der Diazoverbindung zersetzt.

7. Einwirkung der Hydrazinverbindung auf die Diazoverbindung. Aequivalente Gewichtsmengen der beiden unter 6 beschriebenen Verbindungen wurden mit viel Wasser übergossen. Es trat sogleich Gasentwicklung ein und nach 24 Stunden war die Flüssigkeit tief roth gefärbt. Nach mehreren Tagen zeigte sie nicht mehr die Reaction der Diazoverbindungen, während noch unveränderte Hydrazinverbindung am Boden lag. Um letztere auch umzusetzen, wurde noch mehr der Diazoverbindung eingetragen und bald begann die Ausscheidung einer ziemlich schwer löslichen Säure, die von der noch beigemengten Hydrazinsäure durch Auskochen mit Wasser getrennt werden konnte. Wäre die Umsetzung normal verlaufen, so hätte diese Säure die Hydrazophenoldisulfonsäure sein müssen, sie war jedoch Hydrazobenzoldisulfonsäure. Die Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hatte, wurde, wie unter 1 beschrieben, verarbeitet und aus der ätherischen Lösung

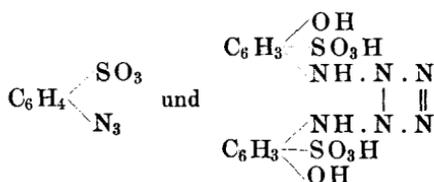
das Baryumsalz der Triazosäure, welchem die Formel



zukommt, dargestellt. Es krystallisirt in gelblich gefärbten Täfelchen und verpufft lebhaft beim Erhitzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich langsam unter Stickgasentwicklung, viel schneller in höherer Temperatur. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt nur einige Procente der berechneten Menge.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure krystallisirt nicht, sondern entwickelt fortwährend unter Aufschäumen Stickgas.

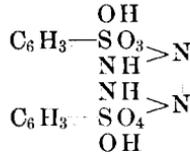
8. Einwirkung der *m*-Hydrazinbenzolsulfosäure auf die Diazohydrazophenoldisulfosäure. Aequivalente Mengen der *m*-Hydrazinbenzolsulfosäure und der aus der Hydrazobenzoldisulfosäure dargestellten Diazoverbindung wurden mit durch Eisstückchen gekühltem Wasser zusammengebracht. Nach einiger Zeit war unter starkem Aufschäumen eine roth gefärbte Lösung entstanden, aus der sich nach einigen Stunden Krystalle der Hydrazobenzoldisulfosäure abschieden. Die abgessene Flüssigkeit wurde in Glasschalen in gelinder Wärme verdunstet und dann mit Alkohol versetzt, worauf Krystalle von *m*-Amidobenzolsulfosäure niederfielen. In dem Filtrat mussten die Triazoverbindungen



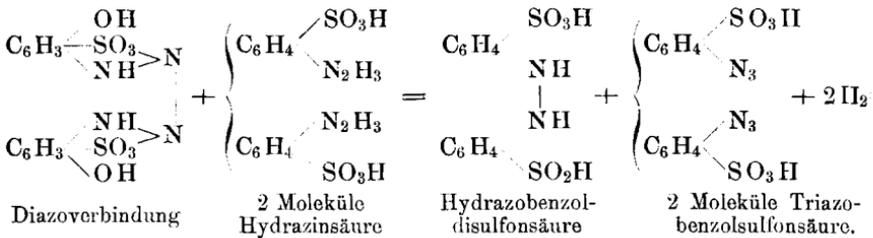
sein, zu deren Gewinnung erst mit Aether ein braunes harziges Zeretzungsproduct gefällt und dann nach Entfernung des Aethers mit Baryumcarbonat neutralisirt wurde. Die concentrirte Lösung setzte Krystalle der Baryumsalze beider Säuren ab, die nach dem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle nur noch schwach gelblich waren, deren Lösung beim Abdampfen sich aber wieder bräunte. An eine Trennung beider Salze durch Krystallisation, da ausserdem ihre Löslichkeit dieselbe war, konnte nicht gedacht werden, es wurde deshalb eine Analyse des Salzgemenges ausgeführt, welche auch auf ein solches Gemenge passende Zahlen lieferte.

Das aus den Baryumsalzen mit Schwefelsäure abgeschiedene Säuregemenge entwickelte beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure Stickgas und hinterliess eine zähe ölige Masse. — Durch Reduction der frisch bereiteten Lösung der Säuren mit Zinkstaub und Essigsäure hätten Hydrazobenzoldisulfonsäure und Amidobenzolsulfonsäure entstehen müssen, es gelang aber nur die letztere rein zu erhalten.

Unter 7 und 8 ist erwähnt, dass aus der Diazoverbindung



nicht, wie zu erwarten war, Hydrazophenoldisulfonsäure, sondern Hydrazobenzoldisulfonsäure entstand. Diese Erscheinung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Von der Hydrazinsäure giebt jedes Molekül die 3 Atome Wasserstoff der Gruppe N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> her und nimmt dafür aus der Diazverbindung Stickstoff auf, welcher Austausch die Bildung der 2 Moleküle Triazobenzolsulfonsäure veranlasst. Die 6 Atome Wasserstoff bilden mit den beiden Hydroxylgruppen der Diazverbindung 2 Moleküle Wasser, verwandeln die beiden Radicale C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und die beiden SO<sub>3</sub> in SO<sub>3</sub>H, verwandeln also die Diazverbindung, welche schon 2 Atome Stickstoff abgegeben hat, in die Hydrazobenzoldisulfonsäure.

Greifswald, den 10. December 1888.