

	Gefunden		Berechnet für $(C_2H_5SO_3)_2 Ba + 2 H_2O$
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O	9.18	—	9.20
Ba	—	35.44	35.04

Hiernach hat das krystallisirte äthylsulfonsaure Baryum die Zusammensetzung  $[C_2H_5SO_3]_2 Ba + 2H_2O$ . Bender<sup>1)</sup> fand darin 8.9 pCt. Wasser, giebt jedoch die incorrecte Formel  $C_2H_5SO_3 Ba + H_2O$  statt der richtigen  $C_2H_5SO_3 ba + H_2O$  oder  $(C_2H_5SO_3)_2 Ba + 2 H_2O$ .

Löwig und Weidmann, Kopp und Hemilian geben den Wassergehalt des äthylsulfonsauren Baryums zu niedrig an (ca. 5 pCt.), was vielleicht auf theilweise Verwitterung des Analysenmaterials zurückzuführen ist.

#### Aethylsulfonsäurechlorid, $C_2H_5SO_2Cl$ .

Das Chlorid der Aethylsulfonsäure wurde durch Zusammenreiben von getrocknetem Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid, Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Rectification des sich abscheidenden Oeles in guter Ausbeute erhalten. Der Siedepunkt lag bei 171—173° (uncorr.). Carius<sup>2)</sup> fand den Siedepunkt bei 177.5° (corr.), Otto<sup>3)</sup> bei 171°.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

#### 133. R. Kusserow: Ueber zwei beim Erhitzen der *m*-Hydrazobenzoësäure mit Zinnchlorür entstehende Säuren.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Griess<sup>4)</sup> wurde beim Erhitzen der *m*-Azoxybenzoësäure mit Zinn und Salzsäure die Diamidodiphensäure erhalten und dabei das Auftreten einer amorphen Substanz, die er für ein Zinndoppelsalz der Diamidodiphensäure ansprach, beobachtet. G. Schultz<sup>5)</sup> stellte nach demselben Verfahren aus der *m*-Azoxybenzoësäure und *m*-Azobenzoësäure die Diamidodiphensäure dar, erwähnt aber, dass beim Kochen mit Zinn und Salzsäure nach einiger Zeit vollständige Lösung eingetreten sei. Als ich zur Gewinnung der Diamidodiphensäure ein ähnliches Verfahren einschlug, welches sich von dem von Griess und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 98; Inaug.-Diss. p. 12.

<sup>2)</sup> Carius, Jahresbericht 1870, 727.

<sup>3)</sup> Otto, diese Berichte XV, 122.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VII, 1609.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 19.

Schultz angewandten nur dadurch unterschied, dass ich von der *m*-Hydrazobenzoëssäure ausging und nicht mit Zinn und Salzsäure, sondern mit einer Zinnchlorürlösung erwärmte, beobachtete ich das Auftreten von noch zwei anderen Säuren, die, wie ich glaube, noch nicht bekannt sind.

*m*-Nitrobenzoëssäure wurde mit Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zuerst gelbe Flüssigkeit vollkommen farblos geworden war und sich Wasserstoff reichlich entwickelte.

Bei Anwendung von 50 g Nitrobenzoëssäure ist die Reaction in  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde beendigt. Es wird dann in Salzsäure filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen und mit so viel Zinnchlorürlösung, dass auf 2 Mol. der Nitrobenzoëssäure 1 Mol. Zinnchlorür kommt, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei geht der grösste Theil als Diamidodiphensäure in Lösung, aber selbst nach 24 Stunden bleibt noch ein gelber, zinnhaltiger Rückstand, der auch, für sich mit erneuter Zinnchlorürlösung erwärmt, nicht gelöst wird. — Dieser Rückstand wird mit siedender Sodalösung behandelt, welche unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Zinnhydroxyd die zwei Säuren aufnimmt. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der einen in weissen Nadeln aus, während das der anderen sich erst aus dem durch Eindampfen concentrirten Filtrat abscheidet. Von beiden Natriumsalzen zusammen wurden aus 300 g Nitrobenzoëssäure etwa 35 g gewonnen.

Ich vermurthe, dass auch der von Griess beobachtete und für eine Zinnverbindung der Diamidodiphensäure gehaltene Rückstand diese beiden Säuren enthielt.

#### I. Säure, $C_{14}H_{12}N_2O_4$ .

Sie ist in dem zuerst auskrystallisirenden, schwerer löslichen Natriumsalz enthalten und wird aus der Lösung desselben durch Salzsäure in voluminösen, gelben Flocken gefällt. In Wasser und Weingeist ist sie kaum löslich; ihr Schmelzpunkt liegt über 290°. Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelwasserstoffwasser oder leitet in dieselbe Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich die Säure sogleich in citronengelben, feinen Nadeln ab, die frei von Schwefel sind und beim Verbrennen keine Asche hinterlassen. Das Natriumsalz wird von Schwefelwasserstoff fast vollständig zersetzt. 4 g wasserfreies Natriumsalz gaben 3.2 g der Säure (berechnet 3.6 g), das Filtrat hinterliess beim Abdampfen Schwefelnatrium, gemengt mit geringen Spuren organischer Substanz.

Zur Analyse wurde die Säure bei 170° getrocknet.

- I. 0.2632 g Substanz lieferten 0.5928 g Kohlensäure und 0.1224 g Wasser.
- I. 0.3986 g Substanz lieferten 36.5 ccm Stickstoff bei 14° und 758 mm.
- II. 0.2348 g Substanz lieferten 20.5 ccm Stickstoff bei 13° und 771 mm.

Die Säure zu dieser letzten Stickstoffbestimmung war mit Schwefelwasserstoff aus dem Natriumsalz gefällt.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.7	61.4	— pCt.
H	4.4	5.1	— »
N	10.3	10.7	10.5 »
O	23.6	—	— »
	100.0		

Die Säure ist einbasisch und verbindet sich mit 1 Mol. Säure zu Salzen.

#### Natriumsalz, $C_{14}H_{11}N_2O_4Na, 4H_2O$ .

Weisse Nadeln, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht bei  $180^\circ$ .

0.9095 g lufttrockene Substanz lieferten 0.1860 g Wasser.

0.5077 g Substanz, bei  $180^\circ$  getrocknet, lieferten 0.1138 g Natriumsulfat.

0.4060 g Substanz, bei  $180^\circ$  getrocknet, lieferten 24 ccm Stickstoff bei  $13^\circ$  und 746 mm.

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	19.7	20.4 pCt.
Na	7.8	7.3 »
N	9.6	9.7 »

Das Kaliumsalz wurde durch Kochen der bei Behandlung der Hydrazobenzoësäure mit Zinnchlorür sich abscheidenden unlöslichen Verbindung mit einer Kaliumcarbonatlösung erhalten. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die kürzer sind als die des Natriumsalzes und in Wasser etwas leichter löslich zu sein scheinen.

#### Baryumsalz, $(C_{14}H_{11}N_2O_4)_2Ba, 2H_2O$ .

Die Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbaryum gefällt. Gelbe, mikroskopische Nadeln, in Wasser fast unlöslich. Bei  $200^\circ$  entweicht das Krystallwasser, wobei die gelbe Farbe in weiss übergeht.

I. 0.4856 g lufttrockene Substanz lieferten 0.0343 g Wasser.

I. 0.3247 g wasserfreie Substanz lieferten 0.1144 g Baryumsulfat.

II. 0.3736 g wasserfreie Substanz lieferten 0.1300 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
$H_2O$	7.5	7.1	— pCt.
Ba	20.2	20.7	20.4 »

#### Silbersalz.

Silbernitrat bringt in der Lösung des Natriumsalzes einen weissen, käsigen Niederschlag hervor, der in heissem Wasser kaum, in Ammoniak leicht löslich ist und beim Kochen der ammoniakalischen Lösung kein Silber abscheidet. Im feuchten Zustande schwärzt sich

der Niederschlag am Lichte. Das lufttrockene Salz erleidet bei 180° keinen Gewichtsverlust. Die Analysen dieses Salzes lieferten Zahlen, welche mit den aus der Formel  $C_{14}H_{11}N_2O_4Ag$  berechneten nicht übereinstimmen.

- I. 0.303 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0.5574 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.
- I. 0.3134 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 19 cem Stickstoff bei 16° und 773 mm.
- I. 0.2995 g Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0.1094 g Chlorsilber.
- II. 0.2788 g lufttrockene Substanz lieferten 0.1026 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_4Ag$		Gefunden	
		I.	II.
C	44.3	50.2	— pCt.
H	2.9	3.3	— »
N	7.4	7.2	— »
O	16.9	—	— »
Ag	28.5	27.5	27.7 »
100.0			

Zur nochmaligen Darstellung des Silbersalzes, um die Ursache dieses nicht erwarteten Resultates aufzusuchen, fehlte mir das Material.

**Chlorwasserstoffverbindung,  $C_{14}H_{12}N_2O_4, HCl$ .**

Verdünnte Salzsäure wirkt auf die Säure nicht ein, concentrirte verwandelt die gelbe Säure in einen Brei weisser, mikroskopischer Nadeln, die in heisser Salzsäure nur wenig löslich sind. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird die Salzsäure der Verbindung entzogen und die ursprüngliche Säure scheidet sich in gelben Nadeln ab. Die von Salzsäure noch feuchte Verbindung kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Zur Bestimmung der Salzsäure wurde mit Wasser aufgeköcht, die abgeschiedene Säure bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt. 0.3473 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.1523 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden
HCl	11.8	11.2 pCt.

**Bromwasserstoffverbindung,  $C_{14}H_{12}N_2O_4, HBr$ .**

Sie bildet weisse, mikroskopische Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden und sich bei 100° nicht verändern.

0.4376 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.236 g Bromsilber.

Berechnet		Gefunden
HBr	23.0	23.2 pCt.

**Jodwasserstoffverbindung.**

Sie gleicht vollkommen den vorhergehenden, wurde aber nicht analysirt.

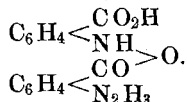


cumentirt sie sich durch reichliche Stickgasentwicklung beim Erwärmen mit Eisenchlorid oder Kupfervitriol.

0.2058 g bei 140° getrocknet, lieferten 25.5 ccm Stickstoff bei 14° und 749 mm.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_4$	Gefunden
N 14.6	14.3 pCt.

Die Constitution dieser Verbindung würde sein, wenn die oben gegebene Formel angenommen wird,



Bekanntlich liefert das Baryumsalz der Diamidodiphensäure bei der Destillation mit Aetzbaryt-Benzidin, derselbe Versuch mit der von mir beschriebenen Säure ausgeführt gab kein brauchbares Resultat. Es wurden 4 g des Baryumsalzes mit entwässertem Aetzbaryt zuerst in einem böhmischen Rohr erhitzt, weil aber starkes Aufblähen eintrat, musste der Inhalt des Rohres in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase gebracht werden. Obgleich nun schliesslich bis zum schwachen Rothglühen erhitzt wurde, traten nur einige Milligramme eines Destillates auf, das sich im Retortenhalse in eisblumenartigen Krystallen absetzte und in einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure sich leicht zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit löste.

## II. Säure, $C_{14}H_{10}N_2O_3$ .

Oben ist angeführt, dass in der Mutterlauge des Natriumsalzes der ersten Säure noch das Natriumsalz einer zweiten enthalten ist. Aus der mit Thierkohle entfärbten Mutterlauge scheidet es sich nach der Concentration in feinen weissen Nadeln ab, die von Wasser ziemlich leicht aufgenommen werden und eine blau fluorescirende Lösung bilden. Salzsäure fällt daraus die freie Säure, die aus heissem Wasser in gelblichen Nadeln anschießt und auf dem Platinblech nicht schmilzt.

0.2418 g der bei 100° getrockneten Säure lieferten 21.6 ccm Stickstoff bei 12.5° und 766 mm.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
N 11.0	10.6 pCt.

## Baryumsalz, $(C_{14}H_9N_2O_3)_2Ba, 7H_2O(?)$ .

Es scheidet sich in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln ab, wenn die heisse Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum verzetzt wird. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

1.7003 g über Schwefelsäure getrocknet, lieferten bei 140° = 0.2659 g Wasser.

0.3866 g bei 140° getrocknet, lieferten 0.735 g Kohlensäure und 0.1064 g Wasser.

0.3631 g bei 140° getrocknet, lieferten 28 ccm Stickstoff bei 11° und 746 mm.

0.5328 g bei 140° getrocknet, lieferten 0.190 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
7 Krystallwasser	16.4	15.6 pCt.
(C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba		
C	52.1	51.9 »
H	3.1	3.0 »
N	8.7	9.2 »
O	14.9	— »
Ba	21.2	21.0 »
	100.0.	

Das Silbersalz wird durch Silbernitrat aus der Lösung des Natriumsalzes als weisser Niederschlag erhalten, der sich im feuchten Zustande am Lichte schwärzt, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak ist und beim Kochen der ammoniakalischen Lösung kein Silber abscheidet.

Die Lösungen der Salze zeigen blaue Fluorescenz. Während die Salze der ersten Säure durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung der freien Säure zersetzt werden, geschieht dieses bei den Salzen der zweiten Säure nicht.

#### Chlorwasserstoffverbindung, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HCl.

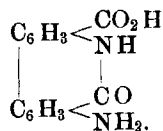
Beim Erwärmen der Säure mit mässig concentrirter Salzsäure entsteht diese Verbindung, die von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht zersetzt wird. Sie krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln und verträgt 100<sup>0</sup> ohne Zersetzung.

0.488 g bei 100<sup>0</sup> getrocknet lieferten 0.2318 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
HCl	12.6	12.4 pCt.

Eine Diazoverbindung scheidet sich als gelber Niederschlag auf Zusatz von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Natriumsalzes aus. Sie scheint beständiger zu sein, als die aus der ersten Säure gewonnene.

Diese zweite Säure ist wie die erste einbasisch und einsäurig, enthält also nur einmal die Gruppen CO<sub>2</sub>H und NH<sub>2</sub>. In der Zusammensetzung unterscheidet sie sich von der ersten durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser und ihre Constitution lässt sich vielleicht durch die folgende Formel geben:



Greifswald, den 20. März 1890.