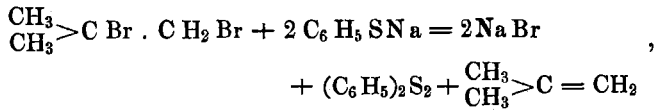
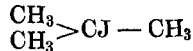


aufeinander reagiren, sondern sich, anscheinend quantitativ, nach der Gleichung:



unter Bildung von Bromnatrium zu Phenyldisulfid und Isobutylene zersetzen. Letzteres konnte mit Leichtigkeit durch Ueberführung in das bei 98—99° siedende Jodid des tertiären Butylalkohols:



(mittelst Jodwasserstoffs) nachgewiesen werden.

Diese auffallende Reaction lässt es angezeigt erscheinen, zur Ermittlung der hier etwa stattfindenden Gesetzmässigkeiten das Verhalten von ähnlichen Halogensubstituten von Kohlenwasserstoffen wie auch nahe verwandten Verbindungen gegen Mercaptide experimentell festzustellen.

Indem ich mir das sich hiernach ergebende Arbeitsgebiet vorbehalten haben will, bemerke ich noch, dass allem Anschein nach Trimethyläthylenbromid: $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C Br} \cdot \text{CH Br}(\text{CH}_3)$ sich ähnlich wie Isobutylenebromid gegen Natriumphenylmercaptid verhält¹⁾, und dass auch der Trichloracetester mit Natriumphenylmercaptid unter Bildung von Phenyldisulfid reagirt.

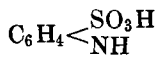
159. H. Limpricht: Ueber die Hydrazobenzoldisulfonsäure.
(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor zehn Jahren liess ich die bei Reduction der *m*-Nitrobenzoldisulfonsäure in alkalischer Lösung sich bildenden Verbindungen untersuchen, die als Azoxybenzolsulfonsäure, Azobenzolsulfonsäure und Hydrazobenzolsulfonsäure beschrieben wurden²⁾. Bald darauf sprach

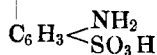
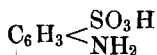
¹⁾ Bei Einwirkung von Natriumphenylmercaptid auf käufliches Amylenbromid, bekanntlich ein Gemenge von Trimethyläthylenbromid und Methyläthyläthylenbromid, wurde eine reichliche Menge eines bei 36—38° siedenden flüssigen Productes, wahrscheinlich Trimethyläthylen, erhalten.

²⁾ Mahrenholtz und Gilbert, Ann. Chem. Pharm. **202**, 331.
Brunnemann, Ann. Chem. Pharm. **202**, 340.
Balentine, Ann. Chem. Pharm. **202**, 351.
Jordan, Ann. Chem. Pharm. **202**, 360.

G. Schultz¹⁾ die Vermuthung aus, dass die für Hydrazobenzol-sulfonsäure



gehaltene Säure eine Benzidindisulfonsäure



sei, die sich aus jener unter Einwirkung von Mineralsäuren durch Umlagerung gebildet habe. Erst in letzter Zeit hatte ich Gelegenheit, dieser Frage wieder näher zu treten. Dass die von Schultz ausgesprochene Ansicht richtig ist, darüber kann heute kein Zweifel mehr herrschen, aber es treten dann wieder neue Fragen auf, die nur durch den Versuch beantwortet werden können.

Wenn die sogenannte Hydrazobenzol(di)sulfonsäure eine Benzidin-disulfonsäure ist, welche Eigenschaften besitzt dann die wirkliche Hydrazobenzoldisulfonsäure?

Die Isolirung dieser Säure stellte ich mir zunächst zur Aufgabe und wurde dabei durch Dr. Neumann unterstützt.

Es war vorauszusehen, dass die Versuche nur Erfolg haben könnten, wenn erstens die Berührung der Hydrazosäure mit freien Mineralsäuren vermieden würde, weil diese ihre Umlagerung zu einer Benzidinverbindung veranlassen, und zweitens die Luft so viel wie möglich abgehalten würde, um die in alkoholischer Lösung so leicht stattfindende Oxydation der Hydrazosäure zur Azosäure zu verhindern. Aber trotz aller Vorsicht ist es nicht gelungen, die Hydrazobenzoldisulfonsäure in ganz reinem Zustande zu erhalten. Auf ihr Vorhandensein konnte nur aus den folgenden Eigenschaften geschlossen werden:

Sie ist leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen sowie die ihrer Salze reduciren schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung nach einigen Secunden; auch aus der Fehling'schen Lösung scheiden sie Kupferoxydul ab, jedoch ist diese Reaction nicht so empfindlich. Versetzt man ihre Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen Krystalle der schwer löslichen Benzidin-disulfonsäure ab. Die Hydrazobenzoldisulfonsäure unterscheidet sich also von der letzteren namentlich durch ihre Leichtlöslichkeit und ihre reducirenden Eigenschaften, von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure, die sehr oft gleichzeitig mit ihr entsteht, ebenfalls durch ihre Fähig-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 314.

keit alkalische Silber- und Kupferlösung zu reduciren, sowie dadurch, dass diese Amidosäure von den Mineralsäuren nicht verändert wird und in alkalischer Lösung nicht durch Sauerstoffaufnahme in die gelb gefärbte Azosäure übergeht.

Versetzt man eine Auflösung des *m*-Azobenzoldisulfonsauren Kaliums mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht ein schön rother, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, der selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist und daher mit diesem bis zur vollständigen Entfernung der Kaliumsalze ausgewaschen werden kann. Er verliert nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 110° kein Wasser und lieferte bei einer Analyse 57,8 pCt. Blei, ist also ein basisches Bleisalz der Azobenzoldisulfonsäure.

Wird dieses Bleisalz mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so ist in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit Hydrazobenzoldisulfonsäure enthalten.

1. Es wurden 10 g des Salzes mit kaltem Wasser angerührt und nur so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis von dem rothen Bleisalz nichts mehr zu erkennen war. Das gelb gefärbte Filtrat gab zwar mit Silberlösung die Reaction auf die Hydrazosäure, aber die intensiv gelbe Farbe deutete auf noch viel unveränderte Azosäure.

2. Das mit kaltem Wasser angerührte azobenzolsulfonsaure Blei wurde durch längere Zeit fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt und das jetzt farblose Filtrat durch Abdampfen in einer Retorte concentrirt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit stark gelb und schied Benzidindisulfonsäure in solcher Menge aus, dass wegen des heftigen Stossens die Destillation unterbrochen werden musste.

Die Retorte wurde verkorkt, nach 24 Stunden die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Benzidindisulfonsäure abgossen und wieder in einer Retorte abgedampft. Die concentrirte Lösung erstarrte in einem verschlossenen Kölbchen nach einiger Zeit unter Abscheidung feiner weisser Nadeln, die sich unter Zurücklassung von wenig Benzidindisulfonsäure ziemlich leicht in kaltem Wasser wieder lösten, aber zum grössten Theil aus *m*-Amidobenzolsulfonsäure bestanden.

Mehrere in ähnlicher Weise ausgeführte Versuche, deren nähere Beschreibung ich hier unterlassen kann, führten zu den folgenden Resultaten: Bei Zersetzung des in kaltem Wasser suspendirten azobenzoldisulfonsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff entsteht bei länger dauernder Einwirkung Hydrazobenzoldisulfonsäure, zugleich aber durch Aufnahme von mehr Wasserstoff auch *m*-Amidobenzolsulfonsäure. Beim Abdampfen der Lösung tritt häufig, aber nicht immer, Gelb-

färbung ein und auch bei Abwesenheit von Mineralsäuren Abscheidung von Benzidindisulfonsäure. Die freie Hydrazobenzoldisulfonsäure oxydirt sich nicht oder wenigstens nur unbedeutend an der Luft, bei mehreren Versuchen lieferte das Filtrat vom Schwefelblei beim Verdunsten in einer Schale auf dem Wasserbade einen weissen krystallinischen Rückstand, in dem nur Benzidindisulfonsäure, Hydrazobenzoldisulfonsäure und *m*-Amidobenzolsulfonsäure nachgewiesen werden konnte.

Bei einem Versuche wurde die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in zwei Theile getheilt, der eine nach Zusatz von Salzsäure eingedampft und der andere mit Baryumcarbonat gesättigt. Die mit Salzsäure vermischte Lösung hinterliess eine gelbe krystallinische Masse, die aus Benzidindisulfonsäure und etwas Azobenzoldisulfonsäure bestand; letztere, mit wenig kaltem Wasser extrahirt, wurde durch Zinnchlorür in Benzidindisulfonsäure übergeführt. Die mit Baryumcarbonat neutralisirte Lösung setzte beim Eindampfen röthlich gefärbte Krystalle des hydrazobenzoldisulfonsauren Baryums ab, die aus ammoniakalischer Silberlösung momentan Silber ausschieden, die röthliche Färbung wurde von einer Verunreinigung durch die Azosäure herbeigeführt.

3. Das azobenzoldisulfonsaure Blei wurde mit heissem Wasser übergossen und das Gefäss während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs in einem Wasserbade erwärmt. Das farblose Filtrat hinterliess beim Eindampfen in einer Schale einen grauen krystallinischen Rückstand, der nur zum Theil in Wasser leicht löslich war. Das schwerer Lösliche war ein Gemenge von *m*-Amidobenzolsulfonsäure mit Benzidindisulfonsäure; das Leichtlösliche lieferte beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure wieder eine graue krystallinische Masse, die bis auf wenig Amidosäure von kaltem Wasser leicht aufgenommen wurde. Aus dieser Lösung endlich wurde beim Verdunsten die Hydrazobenzoldisulfonsäure so rein gewonnen, wie ich sie überhaupt erhalten konnte.

Sie bildet feine weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop sogleich von den solideren Krystallen der Benzidindisulfonsäure zu unterscheiden sind, löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung auf Zusatz des mehrfachen Volumens Alkohol nicht gefällt. Auf dem Platinblech verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen. Dass sie stark reducierend wirkt, von Mineralsäuren in Benzidindisulfonsäure verwandelt wird und beim Abdampfen ihrer alkalischen Lösung in Azobenzoldisulfonsäure übergeht, ist schon erwähnt.

Die Ausbeute an Hydrazobenzoldisulfonsäure, welche man schliesslich bei diesem Verfahren erhält, ist nur gering und eine Verunreinigung mit Amidobenzolsulfonsäure nicht ausgeschlossen.

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. Krystallwasser	7.0	8.2 pCt.
Baryum	28.6	28.4 »

Die kalte wässrige Lösung des Baryumsalzes wurde mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass noch eine geringe Menge Baryum gelöst blieb, das Filtrat dann weit eingedampft und in einem Kölbchen mit dem mehrfachen Volumen Alkohol vermischt. Nach 24 Stunden hatte sich das unveränderte Baryumsalz abgesetzt und die abgegossene gelbe Lösung lieferte nach dem Verdampfen des Alkohols beim Stehen über Schwefelsäure eine gelb gefärbte Krystallmasse, die nach allen Reactionen mit Azosäure verunreinigte Hydrazosäure war.



Die Lösung des Baryumsalzes wurde genau mit Kaliumsulfat ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade in einer Schale eingedampft. Die gelbe concentrirte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die abgepresst und in wenig Wasser wieder gelöst wurde. Nach 24 Stunden hatten sich hellgelb gefärbte harte, aus Warzen zusammengesetzte Krystallkrusten abgesetzt, die stark reducirend wirkten.

0.8235 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 145° 0.039 g Wasser = 4.7 pCt. Wasser.

0.3735 g bei 145° getrocknet lieferten 0.424 g Baryumsulfat = 15.5 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden
1 Mol. Krystallwasser	4.1	4.7 pCt.
Schwefel	15.2	15.5 »

Diese Versuche beweisen die völlige Verschiedenheit der Hydrazobenzoldisulfonsäure von der früher von mir dafür gehaltenen Benzidindisulfonsäure.

Greifswald, 10. April.