

verbindung nur unvollkommene Farbstoffe sind. Doebner¹⁾ sagt darüber: »Die Salze färben Wolle und Seide violett, aber unächt. Der Charakter als Farbstoff ist hier weit weniger entwickelt als beim Rosanilin.« Wahrscheinlich ist demnach die Monoamidoverbindung eine zu schwache Base, um mit der als schwache Säure fungirenden thierischen Faser ein Salz zu bilden und in folge dessen diese zu färben.

Obleich das Verhalten des *p*-Amidotriphenylcarbinols in dieser Beziehung vollständig der heutigen Theorie entspricht, muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es nicht gelang, die durch die Theorie geforderte Wasserabspaltung bei der Salzbildung experimentell nachzuweisen, indem sowohl das salzsaure als auch das schwefelsaure Salz Wasser enthalten, welches unterhalb der Zersetzungstemperatur nicht ausgetrieben werden kann. Dieser auffallende Umstand wird indessen erklärlich, wenn man sich daran erinnert, dass es auch Hofmann nicht gelang, alle Salze des Rosanilins von Krystallwasser zu befreien. So enthält zum Beispiel das oxalsaure Rosanilin ein Molekül Krystallwasser, welches es durch Erwärmen ohne Zersetzung der Substanz nicht verliert. Wenn man daher dieses Verhalten auch nicht als einen Beweis dafür anzusehen braucht, dass die Salze des Amidotriphenylcarbinols eine andere Constitution besitzen wie die des Triamidotriphenylcarbinols, und die ersteren in Anbetracht ihres Gefärbtseins doch als die Muttersubstanzen der Farbstoffe der Rosanilingruppe betrachten kann, so bleibt eine weitere Untersuchung über diesen Punkt im Interesse der Theorie der Rosanilinfarbstoffe immerhin wünschenswerth.

251. Georg Tobias: Zur Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction auf Diazosulfosäuren und über die Zersetzung dieser Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Mittheilung L. Gattermann's: »Untersuchungen über Diazoverbindungen«²⁾ veranlasst mich zur Veröffentlichung folgender Versuche, welche, im wesentlichen bereits vor einigen Monaten gelegentlich einer anderen Untersuchung ausgeführt, keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **217**, 245.

²⁾ Diese Berichte **XXIII**, 1218.

Als die Diazoverbindung einer neuen demnächst zu beschreibenden α -Naphthylaminsulfosäure¹⁾ nach Sandmeyer mit etwa 50 pCt. Kupferchlorür und überschüssiger concentrirter Salzsäure bei Siedetemperatur in die entsprechende Chlornaphtalinsulfosäure übergeführt wurde, zeigte sich, dass die anfangs stürmisch verlaufende Reaction allmählich nachliess in Folge der Schwerlöslichkeit der entstandenen Chlornaphtalinsulfosäure in starker Salzsäure. Aehnlich verhielt sich das saure Natriumsalz einer Diazonaphtalindisulfosäure in Folge der Schwerlöslichkeit des gebildeten Kochsalzes in concentrirter Salzsäure. Wasserzusatz bewirkte in beiden Fällen den sofortigen Wiederbeginn der Reaction.

Nun ist allerdings schon aus der ersten Mittheilung Sandmeyer's²⁾ zu ersehen, dass Derselbe bei der Ueberführung der *m*-Diazobenzoösäure in *m*-Chlorbenzoösäure aus ähnlichen Gründen sich bereits verdünnter Salzsäure bediente.

Ich bemerkte aber bei obigen Versuchen, dass nach Zusatz genügender Wassermengen die Reaction auch in dem Falle wieder begann und zu Ende geführt wurde, wenn vorher die Gesamtmflüssigkeit völlig auf Zimmertemperatur erkaltet war. Als neue Versuche direct mit 10 procentiger Salzsäure in der Kälte angesetzt wurden, zeigte sich ferner, dass es so grosser Mengen Kupferchlorür, wie sie Sandmeyer verwendete, hier garnicht bedarf, dass vielmehr minimale Mengen des Chlorürs zur Einleitung und Vollendung des Processes genügten. Es beruht dies anscheinend darauf, dass die Zwischenverbindungen des Kupferchlorürs mit den Diazosulfosäuren noch viel labiler sind als diejenigen mit den Diazokohlenwasserstoffen.

Andere Diazosulfosäuren, z. B. Diazonaphtalinsulfosäure aus Naphthionsäure und Diazobenzolparasulfosäure, waren in gleicher Weise mit verdünnter Salzsäure in der Kälte unter Zusatz geringer Mengen Kupferchlorür in die entsprechenden Chlorsulfosäuren überzuführen. Die Zersetzung verläuft um so schneller, je löslicher die Diazosäure und die entstehende Chlorsulfosäure ist und kann bei schwerlöslichen Diazosäuren durch ständiges Rühren sehr beschleunigt werden. Selbstverständlich wirkt auch die Vermehrung des Kupferchlorürs bis zu einer gewissen Menge beschleunigend. Man kann aber dem Process die zur völligen Beendigung nöthige Zeit um so ruhiger gewähren, als die meisten Diazosulfosäuren bei Zimmertemperatur keine anderweitigen freiwilligen Zersetzungen erleiden.

Der Umstand, dass so geringe Mengen Kupferchlorür zur Einleitung des Processes genügten, führte mich nun weiter zu der Vermuthung, dass schon die schwache Oxydulschicht eines matten Kupfer-

1) Vergl. Deutsche Patentanmeldung c. 3171 vom 20. Januar 1890.

2) Diese Berichte XVII, 1633.

streifens, unter Bildung einer geringen Menge Kupferchlorür mit der Salzsäure, die gleiche Wirkung haben würde. Und in der That, wurde eine der oben genannten Diazosulfosäuren mit verdünnter Salzsäure angerührt und ein matter Kupferstreifen hineingestellt, so begann alsbald von dessen Oberfläche aus eine stetige Stickstoffentwicklung. Blanke Kupferdrehspähne hatten übrigens dieselbe Wirkung, indem ihre Oberfläche dabei schwach angegriffen wurde.

Aber nicht nur verdünnte Salzsäure bewirkte Zersetzung der Diazosulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer. Die Stickstoffentwicklung trat auch ein mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w., sowie mit Weingeist und Methylalkohol. Wie sich später herausstellte nehmen jedoch nur einige der genannten Substanzen als solche an der Reaction Theil.

Bei der Einwirkung des Weingeistes trat erhebliche Erwärmung und die am Geruch erkennbare Bildung von Aldehyd ein.

Besonders energische Gasentwicklung bewirkte 50 procentige Ameisensäure und es konnte leicht nachgewiesen werden, dass hierbei neben Stickstoff reichliche Mengen von Kohlensäure entweichen.

Um bei diesen Reactionen eine grössere wirksame Kupferoberfläche in Anwendung zu bringen, bediente ich mich anfangs wie Gattermann des durch Zinkstaub aus Kupfersulfatlösung gefällten Kupfers, welches bereits im Jahre 1879 von H. Müller und C. Pauly¹⁾ zur Darstellung von Kaliumnitrit empfohlen worden war, fand aber ebenfalls, dass dieses Präparat, selbst bei überschüssig angewendetem Kupfersulfat, schwer ganz zinkfrei zu erhalten ist. Auf die geringe Luftbeständigkeit des so erhaltenen Kupferpulvers haben bereits die Genannten hingewiesen. Da ich nun abgewogene Mengen verwenden wollte, das betreffende Präparat sich aber beim Trocknen an der Luft oxydirte, ohne übrigens seine Wirksamkeit zu verlieren, so bediente ich mich meistens des beliebigen Zeit haltbaren und ebenso wirksamen Kupferoxyduls, welches schon Sandmeyer bei der Ersetzung der Amido- durch die Nitrogruppe²⁾ und zwar in diesem Falle auch bereits in der Kälte arbeitend, verwendete. Kupferoxydul verhält sich bekanntlich starken Sauerstoffsäuren gegenüber wie ein Gemisch von metallischem Kupfer und Kupferoxyd und empfiehlt sich seiner Beständigkeit wegen auch zur Anwendung bei der eigentlichen Sandmeyer'schen Reaction, da es sich mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure etc. schnell zu Chlorür, Bromür u. s. w. umsetzt.

Als ich die Verdünnungsgrenze zu bestimmen suchte, bei welcher verschiedene Säuren noch eine Zersetzung der Diazosulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer bewirken, fand ich, dass die Diazosulfosäuren

¹⁾ Arch. d. Pharm. Bd. 11, S. 245; Chem. Ind. 1879, S. 160.

²⁾ Diese Berichte XX, 1494.

sich auch in reinem Wasser bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul unter Stickstoffentwicklung auflösen.

Eine im Exsiccator getrocknete abgewogene Menge des eingangs erwähnten sauren diazonaphtalindisulfosauren Natriums wurde im Kohlensäurestrom der Zersetzung durch Wasser bei Gegenwart von Kupferoxydul in der Kälte unterworfen und der entwickelte Stickstoff im Schiff'schen Apparat gemessen. Das erhaltene Volumen betrug gegen 87 pCt. der auf wasserfreies Salz berechneten Gesamtmenge.

Diazonaphtalinsulfosäure, aus reinem Natriumnaphthionat erhalten, wurde ebenfalls in grösserer Menge der Zersetzung mit Wasser bei Gegenwart von Kupferoxydul unterworfen. Die Säure löste sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Erwärmung mit brauner Farbe schnell auf. Das in Lösung gegangene Kupfer betrug nur etwa den 5. Theil derjenigen Menge, welche zur Bildung einer Dinaphtyldisulfosäure erforderlich wäre. Die Bildung von α -Naphtolsulfosäure erscheint ausgeschlossen, denn diese würde sich in der schwach sauren Flüssigkeit mit der noch unzersetzten Diazosäure sofort zu dem bekannten kirschrothen Farbstoff combiniren. Am wahrscheinlichsten wäre die Bildung einer Dinaphtylätherdisulfosäure. Schwefelsäure fällt aus der wässrigen Lösung die entstandene Sulfosäure als halb-feste Masse aus, die sich in Wasser wieder sehr leicht mit gelbbrauner Farbe löst. Es gelang mir bisher leider nicht, aus diesem Reaction-product krystallisirbare, gut charakterisirte Substanzen zu erhalten, so dass ich mir die Aufklärung dieser Art der Zersetzung der Diazosulfosäuren noch vorbehalten muss.

50 procentige Ameisensäure löst dieselbe Diazonaphtalinsulfosäure bei Gegenwart von Kupferoxydul zu einer etwas heller gefärbten, stark gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit, die jedoch der Untersuchung ebensolche Schwierigkeiten entgegenstellte wie das mit Wasser erhaltene Product, das wahrscheinlich auch gleichzeitig damit entstanden war.

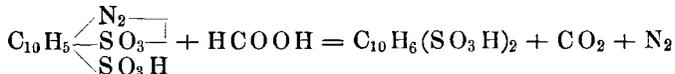
Es gelang jedoch, die Wirkungsweise der Ameisensäure in einem anderen Falle aufzuklären.

15 g des bereits mehrfach erwähnten sauren diazonaphtalindisulfosauren Natriums wurden mit 60 g 50 procentiger Ameisensäure übergossen und einige Kupferdrehspähne hineingelegt. Es begann sofort eine lebhafte Gasentwicklung, die nach einiger Zeit unter Bildung einer klaren, schwach bräunlich gefärbten Lösung beendet war. Die Flüssigkeit wurde von den Kupferspähnen abgegossen, der grösste Theil der überschüssigen Ameisensäure durch Abdestilliren entfernt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem Natriumcarbonat in der Wärme versetzt, einige Zeit gekocht und von dem geringen Niederschlag abfiltrirt. Aus dem durch Verdampfen entsprechend eingengten Filtrat schied sich beim Erkalten ein Salz in kleinen Nadeln

ab, das abgesaugt, gepresst und getrocknet wurde. Es wog trocken 8 g. Aus diesem erhielt ich mit gleichen Theilen Phosphorpentachlorid bei Wasserbadtemperatur das Chlorid. Dieses wurde schon bei einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther in guten Krystallen gewonnen, welche bei 128° schmelzen.

Die hier verarbeitete Diazonaphtalindisulfosäure war schon auf anderem Wege als ein Derivat derjenigen Naphtalin- α - β -disulfosäure erkannt worden, welche zuerst von Armstrong bei der Sulfirung von naphtalin- β -sulfosaurem Salz, später auch durch directe Sulfirung von Naphtalin erhalten wurde¹⁾. Das reine Dichlorid dieser Säure schmilzt ebenfalls bei 128°.

Durch die Ameisensäure ist demnach hier die Diazogruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt worden im Sinne der Gleichung:



Bemerkt sei noch, dass, wie ich durch Anwendung gewogener Kupferspäthe feststellte, eine nur sehr geringe Menge Kupfer bei dem Process in Lösung geht, die Reduction somit wesentlich auf Kosten der Ameisensäure erfolgt.

Wie oben erwähnt, hatte ich schon früher beobachtet, dass Diazosulfosäuren bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxydul in der Kälte durch Weingeist unter Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung gelöst werden. Man ist hierbei genöthigt, wasserhaltigen Alkohol zu verwenden, da bei Anwendung von zu hochprocentigem Alkohol wegen der Schwerlöslichkeit der Diazosulfosäuren in diesem Lösungsmittel die Reaction nicht eintrat. Die so erhaltenen Producte wurden seinerzeit nicht näher untersucht, weil ich glaubte, der Alkohol würde auch hier die bereits bekannte Wirkung haben, die Diazogruppe durch Wasserstoff oder vielleicht theilweise durch Aethoxyl zu ersetzen. Erst die Mittheilung Gattermann's über die Bildung von Diphenyl aus Diazobenzolsulfat mittelst Alkohol und Kupferpulver veranlassten mich zur Anstellung der folgenden Versuche.

Diazonaphtalindisulfosäure aus Naphtionsäure wurde mit 1 Theil 85 proc. Alkohol zu einem Brei angerührt und allmählich in 2 Theile 85 proc. Alkohol eingetragen, dem portionsweise kleine Mengen Kupferoxydul — im Ganzen etwa 5 pCt. der Diazosulfosäure — zugefügt wurden. Nach beendeter Stickstoffentwicklung war die Hauptmenge in Lösung. Der ungelöste Theil bestand aus unangegriffenem Kupferoxydul, einer geringen Menge Naphtionsäure (die entweder durch

¹⁾ Vergl. A. Bernthsen, diese Berichte XXII, 3327.

Reduction entstanden oder auch vielleicht trotz sorgfältig vorgenommener Diazotirung in dem Ausgangsmaterial enthalten war) und einem durch kaltes Wasser herauszulösenden Product, das im wesentlichen mit dem im Alkohol gelösten Hauptproduct identisch, nur etwas reiner war. Die stark aldehydhaltige alkoholische Lösung wurde zur Trockne gebracht. Ein kleiner Theil davon lieferte nach vorheriger Ueberführung in das Natronsalz ein Chlorid, das nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 65—66° schmolz, demnach Naphtalin- α -sulfochlorid war. Der grössere Theil des zur Trockne gebrachten Rohproductes wurde direct nach der Methode von Kelbe und Armstrong mit 60—70 proc. Schwefelsäure im Dampfstrom behandelt. Es destillirte in reichlicher Menge Naphtalin, das constant bei 216° siedete und bei 80—81° schmolz.

Die aus dem Alkohol abgeschiedene wasserlösliche Substanz gab dieselben Producte.

Auch das mehrfach erwähnte saure diazonaphtalindisulfosaure Salz wurde der Behandlung von 85 proc. Weingeist bei Gegenwart von Kupferoxydul unterworfen. Aus dem Reactionsproduct wurde ein Natriumsalz gewonnen, das, schon in seinem Aeusseren dem mittelst Ameisensäure erhaltenen sehr ähnlich, dasselbe bei 128° schmelzende Chlorid wie jenes lieferte. Aus 15 g saurem diazonaphtalindisulfosauren Natrium wurden 6 g trockenes naphtalindisulfosaures Natrium erhalten.

Der Alkohol wirkt demnach in den beiden angeführten Fällen wesentlich unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff; denn die Bildung der nicht krystallisirenden Nebenproducte hier sowohl wie bei dem Versuch mit Ameisensäure darf man zum Theil dem gleichzeitig als Lösungsmittel nothwendigerweise vorhandenen Wasser zuschreiben, das, wie oben mitgetheilt, unter denselben Bedingungen zur Entstehung derartiger Substanzen führt.

Damit steht auch die Thatsache im Einklang, dass 50 proc. Ameisensäure bei Gegenwart von Kupferspähen eine bessere Ausbeute ergab als verdünnter Alkohol mit Kupferoxydul. Die Reaction mit Ameisensäure verläuft nämlich auch bei kleiner wirksamer Kupferoberfläche relativ schnell, die mit Wasser nur langsam, wogegen bei Gegenwart von Kupferoxydul Wasser ebenso schnell zu reagiren scheint wie Alkohol.

Neuerdings habe ich beobachtet, dass die betr. Diazosulfosäuren mit Wasser auch bei Gegenwart einer geringen Menge Kupferchlorür reagiren. Diese Art der Zersetzung scheint aber bei Anwesenheit selbst stark verdünnter Salzsäure nicht zur Geltung zu kommen.

Die durch kleine Quantitäten Kupferchlorür hervorzurufende Reaction der Diazosulfosäuren mit Weingeist oder Ameisensäure gleicht — wenigstens ihrem äusseren Verlauf nach — vollständig der durch Kupferoxydul bewirkten.

Chemische Fabrik Grünau (Landshoff & Meyer), Mai 1890.

252. H. Hammerich: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jod-*m*-Xylol und über die Oxydationsproducte desselben mittelst verdünnter Salpetersäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.)

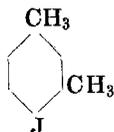
(Eingegangen am 10. Juni.)

Das Jod-*m*-Xylol wurde zuerst von Koch ¹⁾ dargestellt und seine Eigenschaften nur oberflächlich untersucht.

Zur Gewinnung des Jod-*m*-Xylols wurden 60 g *m*-Xylidin mit Wasser versetzt und eine überschüssige Menge verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Darauf wurde unter Abkühlung des Kolbens in Eiswasser eine Lösung von 40 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugegeben und die so erhaltene Auflösung von Diazoxylidinsulfat langsam mit einer concentrirten Lösung von 83 g Jodkalium versetzt. Nachdem die Reaction, die unter lebhafter Stickstoffentwicklung vor sich ging, beendet war, wurde das am Boden des Kolbens liegende, tiefbraun gefärbte Oel von der darüber stehenden Flüssigkeit (Xylenol) getrennt, mit etwas Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen und schliesslich über einem Stückchen festen Aetzkalis wiederholt destillirt.

Das so dargestellte Jod-*m*-Xylol $C_6H_3(CH_3)_2J$ bildet eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 232° siedet und das spec. Gew. 1.6609 bei 13° hat. In Kältemischung erstarrt sie nicht.

Als aus dem *m*-Xylidin durch Ersetzung der Amidgruppe durch ein Jodatome hervorgegangen, muss das Jod-*m*-Xylol die Constitution 1, 3, 4 haben:



¹⁾ Inaug.-Dissert., Rostock 1888.