

571. A. Zehra: Ueber einige Derivate der Benzidin-  
*m*-monosulfosäure.

(Eingegangen am 26. November.)

Die Benzidinmonosulfosäure wurde zuerst von P. Griess<sup>1)</sup> bei der Darstellung der Benzidindisulfosäure erhalten, aber zuerst von dem Forscher für ein Isomeres derselben gehalten. Er fand für dieses angebliche Isomere, dass es in Salzsäure leicht löslich ist und eine gegenüber der ersten Säure leicht lösliche Tetrazoverbindung bildet. Erst Ende vergangenen Jahres wurde durch eine Veröffentlichung von P. Griess und C. Duisberg<sup>2)</sup> die wahre Natur dieser Säure aufgeklärt und die technische Herstellungsweise angegeben.

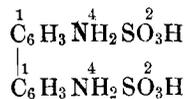
Ich war kurz vor der Veröffentlichung von Griess und Duisberg bei der Herstellung der Disulfosäure auf gleichem Wege ebenfalls auf die Benzidinmonosulfosäure gestossen, und da die Herren Forscher nur eine Chlorbestimmung des Chlorhydrates und eine Baryumbestimmung des Baryumsalzes veröffentlicht haben, so erlaube ich mir an dieser Stelle eine Analyse der freien Säure zu geben, um die Zusammensetzung derselben ausser allen Zweifel zu setzen.

I. 0.24 g Substanz gaben 0.4796 g Kohlensäure und 0.109 g Wasser.

II. 0.1534 g gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 739 mm Barometerstand und einer Temperatur von 20° C.

	Gefunden		Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
	I.	II.	
C	54.5	—	54.5 pCt.
H	5	—	4.5 »
N	—	11	10.6 »

Die Benzidinmonosulfosäure ist nur ein Uebergangsproduct zur Disulfosäure. Da in letzterer aber die Sulfogruppen wegen vollständiger Gleichheit der beiden Kerne auch gleiche Stellung haben müssen, so ist die Constitution der Disulfosäure auch maassgebend für die der Monosulfosäure, denn eine Umlagerung anzunehmen, entbehrt unter diesen Umständen jeder Wahrscheinlichkeit, und eine zweite Benzidindisulfosäure kann nur auf Umwegen hergestellt werden und zwar aus der Metanitrobenzolsulfosäure<sup>3)</sup> durch alkalische Reduction. Diese Benzidinorthodisulfosäure unterscheidet sich aber sehr wesentlich von der direct erhaltenen Säure und muss nachfolgende Constitution haben:

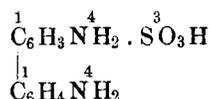


<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 300.

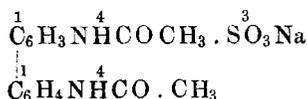
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2459.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 2464.

Der Benzidinmonosulfosäure kann also nur nachfolgende Formel zukommen:



Diacetylbenzidinmetamonosulfosaures Natron,



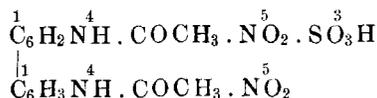
Man stellt zuerst das Natronsalz der Benzidinmonosulfosäure her, indem man dieselbe mit der berechneten Menge Natronlauge zur Trockne dampft und erhitzt den pulverisirten Rückstand längere Zeit mit etwas mehr als der gleichen Menge Essigsäureanhydrid. Der so erhaltene Körper ist im Gegensatz zu allen bis jetzt untersuchten Acetylverbindungen der amidosulfosauren Alkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich. In heissem Wasser ist er dagegen sehr leicht löslich und kann daraus gut umkrystallisirt werden. Das Acetylderivat krystallisirt in schönen, langen, farblosen Nadeln und die Flüssigkeit erstarrt bei genügender Menge zu einem weissen Brei. Durch Mineralsäuren werden die Acetylgruppen wieder abgespalten und die ursprüngliche Säure wird regenerirt.

Die Analysen ergaben für bei 100° getrocknete Substanz nachstehende Resultate:

- I. 0.291 g Substanz gaben 0.5514 g Kohlensäure und 0.12 g Wasser.  
 II. 0.301 g Substanz gaben 0.054 g Natriumsulfat.

	Gefunden		Ber. für $\text{N}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{SNa}$
	I.	II.	
C	51.6	—	51.9 pCt.
H	4.5	—	4.1 »
Na	—	5.8	6.2 »

Metadinitrodiacetylbenzidinmetamonosulfosäure,



Es wurde 1 Theil des diacetylbenzidinmetamonosulfosauren Natrons in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 40—50° gelöst, in Eis gekühlt und bei einer Temperatur von + 5° C. die theoretische Menge der mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzten Salpetersäure in kleinen Portionen aber doch möglichst bald hintereinander zugesetzt. Dabei tritt eine sehr merkliche Erwärmung

auf. Man giesst nach beendigter Reaction sofort auf die  $1\frac{1}{2}$ fache Menge Eis. Nach kurzem Stehen oder oft auch gleich scheidet sich das orangegelb gefärbte, sehr voluminöse Nitroproduct aus, welches abgesaugt wird.

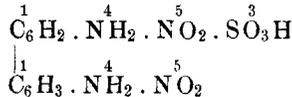
In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich, aber mitunter erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse. Auch in Alkohol ist der Nitrokörper leicht löslich. Für die Analyse musste daher versucht werden ein Salz herzustellen. Zu dem Zwecke wurde der von Schwefelsäure befreite Körper in heissem Wasser gelöst und concentrirte Kalilauge zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Nadelchen aus, die nicht sehr leicht löslich im kalten, aber leicht löslich im heissen Wasser sind und daraus umkrystallisirt wurden.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.1304 g Substanz gaben 0.1934 g Kohlensäure und 0.039 g Wasser.  
 II. 0.1342 g Substanz gaben 13.6 cem Stickstoff bei einem Barometerstande von 745 mm und einer Temperatur von  $13^{\circ}$  C.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}N_4O_3SK$
	I.	II.	
C	40.4	—	40.3 pCt.
H	3.3	—	2.7 »
N	—	11.9	11.7 »

Metadinitrobenzidinmetamonosulfosäure,



Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde der Acetylnitrokörper mit wenig verdünnter Schwefelsäure (1:2) angerührt und auf dem kochenden Wasserbade längere Zeit erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt. Es tritt dabei ein intensiver Essigsäuregeruch auf und der Brei wird dunkelroth. Nachdem die Reaction beendigt ist, saugt man ab und wäscht.

Der so erhaltene Nitrokörper ist eine dunkelrothe, feinkörnige Masse, welche in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich ist, sich dagegen ziemlich leicht in verdünnten Mineralsäuren löst. Für die Analyse wurde das Kalisalz hergestellt und zwar in der Weise, dass der Nitrokörper in heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Lösung concentrirte Kalilauge zugesetzt wurde. Beim Erkalten schied sich das Kalisalz in hellrothen Nadelchen aus. Dieselben sind in kaltem und heissem Wasser ebenfalls schwer löslich und ganz gleiche Eigenschaften zeigen auch das Natrium- und Ammoniumsalz.

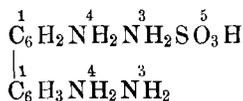
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.2242 g Substanz gaben 0.291 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.  
 II. 0.2724 g Substanz gaben 32.7 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 744 mm und einer Temperatur von 19° C.  
 III. 0.2174 g Substanz gaben 0.044 g Kaliumsulfat.

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_9N_4O_7SK + H_2O$
	I.	II.	III.	
C	35.4	—	—	35.1 pCt.
H	3.3	—	—	2.7 »
N	—	13.8	—	13.6 »
K	—	—	9.1	9.5 »

Durch Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung erhält man die Tetrazoverbindung des Nitrokörpers, welche in Wasser mit gelblicher Farbe leicht löslich ist und daher nicht gefasst werden konnte. Mit  $\beta$ -Naphtol liefert dieselbe einen fast unlöslichen, blauschwarzen, kupferglänzenden Farbstoff, welcher auf Baumwolle nicht zieht, aber Wolle im essigsauren Bade granatroth färbt. Mit  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure R gab der Tetrazokörper eine prächtige rothviolette Färbung, während durch  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure G eine violett-schwarze Färbung entstand.

Metadiamidobenzidinmetamonomosulfosäure,



Man setzt zu einem erwärmten Gemische von 1 Theil Zinnchlorür in 5 Theilen Salzsäure in kleinen Portionen 1 Theil des rohen Nitrokörpers und zugleich stets etwas Zinn. Nachdem alles eingetragen ist, lässt man erkalten und saugt die gewöhnlich breiartige Masse ab. Für die Analyse muss man das Diamin in heissem Wasser wieder lösen und durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällen. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Diamin besonders auf Zusatz von etwas Salzsäure in weissen Flocken aus, die aus kleinen Nadeln bestehen.

Das salzsaure Diamin ist sowohl trocken als auch in Lösung ungemein beständig. In kaltem Wasser ist es wenig, aber leicht in heissem löslich. Das schwefelsaure Salz hat ganz ähnliche Eigenschaften. In Alkalien sind die Salze sehr leicht löslich und auf Zusatz von concentrirter Kalilauge fällt das Kaliumsalz in kleinen Krystallen heraus.

Mit Natriumnitrit in saurer Lösung tritt Gelbfärbung ein und es scheidet sich ein fein flockiger Körper aus, der wahrscheinlich ein Azimid ist, aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Mit Eisenchlorid färbt sich eine Lösung des Diamins

sofort dunkel unter Ausscheidung eines schwarzen Körpers. Mit Krokonsäure erhält man ein Azin. Diese Thatsachen weisen mit Sicherheit darauf hin, dass ein *o*-Diamin vorliegt, was durch die Analyse des Azins noch bestätigt wurde. Platinchlorid bildet kein Doppelsalz, sondern wirkt ebenfalls oxydierend. Mit Pikrinsäure erhält man ein in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pikrat, welches in hellgelben Nadelchen krystallisirt.

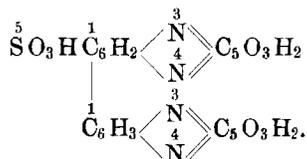
Die Analysen des bei 60° C. getrockneten salzsauren Salzes ergaben folgende Resultate:

- I. 0.3074 g Substanz gaben 0.4354 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.
- II. 0.1734 g Substanz gaben 23.4 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 747 mm und einer Temperatur von 19° C.
- III. 0.276 g Substanz gaben 0.2118 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> · 2HCl
C	38.7	—	—	39.2 pCt.
H	4.9	—	—	4.4 »
N	—	15.6	—	15.2 »
Cl	—	—	19	19.3 »

Die Versuche, sowohl das salzsaure als auch das Natronsalz des Diamins zu acetyliren, ergaben nur schmierige Producte.

#### Einwirkung von Krokonsäure auf Metadiamidobenzidinmetamonosulfosäure.



Durch Einwirkung der berechneten Menge krokonsaurem Kali in heisser, saurer Lösung auf das vorher beschriebene Diamin wurde ein der Gruppe der Azine angehöriger Körper erhalten, und zwar scheidet sich derselbe sofort in Form eines schwarzen mikrokrystallinischen Körpers aus, welcher zur Reinigung von Kali nochmals mit verdünnter Säure ausgekocht wird. Das Azin ist in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich, leichter in verdünnten Alkalien und auf Zusatz von concentrirter Kalilauge erhält man das Kalisalz in Form eines schwarzen, mikrokrystallinischen Niederschlages. Durch Baryumchlorid wird eine wässrige Lösung des Azins fast vollständig entfärbt, indem ein schwerer, schwarzer Niederschlag entsteht. Das Azin hat im trockenen Zustande eine schwarze Farbe und zeigt einen grünmetallischen Schimmer.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.2372 g Substanz gaben 0.4519 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.  
 II. 0.2006 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 737 mm und einer Temperatur von 21° C.

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{10}N_4SO_3$
	I.	II.	
C	51.9	—	52.2 pCt.
H	2.6	—	2 »
N	—	10.9	11.1 »

**572. D. Mendelejeff: Zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure  $N_3H$ .**

[Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 26. November.)

Zu den glänzenden chemischen Entdeckungen dieses Jahres gehört, ausser der Darstellung  $Ni(CO)_4$  <sup>1)</sup>, unstreitig die Entdeckung von Curtius, welcher die Existenz der Stickstoffsäure des Azoimids  $N_3H$ , deren Darstellung und Analogie mit den Haloidwasserstoffsäuren zeigte (*diese Berichte* XXIII, 3023). Ueber die Möglichkeit der Darstellung dieser Verbindung habe ich wohl nichts veröffentlicht, aber ich habe dieselbe erwartet auf Grund von Erwägungen, die ich in meiner Mittheilung über die Nitrile auf dem ersten Congresse der russischen Naturforscher (im Jahre 1867) und in der ersten Auflage meiner Grundlagen der Chemie (1868—1870) entwickelt habe. Die Mittheilung dieser Erwägungen halte ich gegenwärtig nicht für überflüssig, da dieselben, meiner Ansicht nach, zur Aufklärung der Structur der Stickstoffwasserstoffsäure beitragen und auf ihre Stellung unter den anderen bekannten Verbindungen des Stickstoffs <sup>2)</sup> hinweisen können,

<sup>1)</sup> Die von Mond, Langer und Quincke angegebene Zusammensetzung  $Ni(CO)_4$  und die Eigenschaften dieser Verbindung sind so neu und lehrreich und für das periodische System der Elemente so wichtig, dass die Möglichkeit der Darstellung ähnlicher, nicht zu erwartender Körper gegenwärtig als ein neuer Stimulus zur Bearbeitung der vorhandenen Daten über die Eigenschaften der gewöhnlichsten einfachen Körper erscheinen muss. Ich bin der Ansicht, dass beim Schwefel und Stickstoff noch viele wichtige Entdeckungen, ähnlich der von Curtius gemachten, zu erwarten sind.

<sup>2)</sup> Da der Stickstoff die dampfförmigen Molekülen:  $NO$ ,  $NH_3$  und  $NO_2$  bildet, welche je ein Stickstoffatom enthalten, so muss in denselben, beim Ver-