

Product, einem gelbrothen Niederschlag, welcher aus kaltem Chloroform beim Verdunsten oder aus der heissgesättigten Lösung in demselben Lösungsmittel in granatrothen, zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 136° , wobei in der Regel Verpuffung eintritt. Die Schwefel- und die 1. Stickstoffbestimmung wurden mit einem in salzsaurer, die 2. Stickstoffbestimmung einem in Gegenwart von überschüssigem Alkalicarbonat dargestellten Präparat ausgeführt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9N_3SO_4$.

Procente: N 14.4, S 11.0.

Gef. » » 14.3, 14.4, » 11.0.

Schwer löslich in organischen Solventien. Die Lösung in kaltem Chloroform erstarrt, mit überschüssigem Brom versetzt, im Laufe von 24 Stunden zu den rothen Nadeln des *p*-Nitrodiazobenzolperbromides, welches an der Luft ohne Veränderung der Form unter Bromabgabe in gelbes Diazobromid übergeht.

Charakteristisch ist folgende Reaction: Erhitzt man das Sulfo-derivat mit alkoholischem Kali, so entsteht eine grüne Lösung, aus welcher sich schon beim Kochen ein Kalisalz in rothen Prismen abscheidet.

Die vorstehenden Versuche sprechen nicht für die Hantzsch'sche Hypothese von der Raumisomerie der beiden benzoldiazosulfonsauren Salze.

Hrn. Dr. A. Loose habe ich für seine Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche bestens zu danken.

179. H. v. Pechmann: Ueber das Verhalten aromatischer Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien.

[Aus dem chemischen Laborat. d. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Einige am Diazomethan gemachte Beobachtungen, worüber später berichtet wird, erweckten die Vermuthung, dass die Diazogruppe ebenso wie nach Spiegel¹⁾ die Azogruppe die Fähigkeit besitzt, mit schwefligsauren Alkalien Additionsproducte einzugehen, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und ein Hydrazin zerfallen:



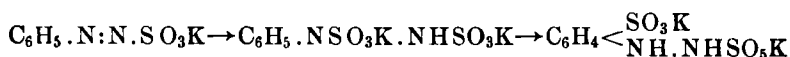
Dahin zielende sowohl in der aromatischen als in der Fettreihe — in dieser vorläufig nur im Reagensglas — angestellte Versuche

¹⁾ Diese Berichte 18, 1479.

haben diese Vermuthung bestätigt. Ueber das Verhalten des Diazobenzols und der *p*-Diazobenzolsulfonsäure soll in den nachfolgenden Zeilen berichtet werden.

Trägt man Diazobenzol in eine kühl gehaltene Lösung von schwefligsaurem Kalium ein, welche soviel überschüssiges Kaliumcarbonat enthält, dass die Reaction alkalisch bleibt, so erhält man als Endproduct bekanntlich das gelbe benzoldiazosulfonsaure Kalium von E. Fischer, welches durch neutrales oder alkalisches Sulfit bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter verändert wird. In der Wärme tritt dagegen eine Reaction ein. Als eine heiss gesättigte Lösung des gelben Sulfosalzes mit der molecularen Menge Potasche-Sulfit ¹⁾ gekocht wurde, bis nach mehreren Stunden beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, fiel aus der filtrirten Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure und Alkohol ein farbloses Alkalisalz aus, welches wider Erwarten nicht das erwartete Additionsproduct sondern das normale Kaliumsalz einer im Kern sulfonirten Phenylhydrazidosulfonsäure, nämlich der Sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ NH \end{matrix} . NHSO_3K$, war. Diese Formel ist dadurch bewiesen, dass das Salz durch kochende Säuren in Schwefelsäure und Sulfanilsäurehydrazin, d. i. die bekannte Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ NH \end{matrix} . NH_2$, von Strecker und Römer zerlegt wird. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd geht sie in das gelbe, prächtig krystallisirende um zwei Wasserstoffatome ärmere Kaliumsalz der Sulfanilsäure-diazo-sulfonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ N : NSO_3K \end{matrix}$, über, welches unter Einhaltung der später angegebenen Bedingungen auch aus *p*-Diazobenzolsulfonsäure und Potasche-Sulfit mit grösster Leichtigkeit erhalten werden kann.

Die unerwartete Entstehung einer kernsubstituirtten Sulfonsäure aus Benzoldiazosulfonsäure und Alkalisulfit ist am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass in dem zunächst entstehenden Additionsproduct aus der Diazosulfonsäure und Sulfit die Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern wandert:



Von diesem Gesichtspunkt aus bildet der Vorgang nur ein weiteres Beispiel der zuerst von A. W. Hofmann und Martius, später noch häufiger beobachteten Erscheinung, dass Substituenten der Amidogruppe unter Umständen ihren Platz mit einem Wasserstoffatome des Benzolkerns auszuwechseln vermögen. Abnorm ist die Reaction in-

¹⁾ Ich verstehe darunter eine durch festes Kaliumcarbonat neutralisirte, aus Kalilauge 1:5 dargestellte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium.

sofern, als sie in alkalischer Lösung stattfindet. Sie legt den Gedanken nahe, dass die Sulfurirung aromatischer Basen ähnlich verläuft, indem die Sulfogruppe zuerst in die Seitenkette tritt und dann in den Kern wandert.

Nachdem das gesuchte Additionsproduct einer Diazoverbindung mit Sulfit im vorstehenden Falle nicht gefasst werden konnte, ist der Versuch mit einer parasubstituirten Diazoverbindung, in welcher die Wanderung der Sulfogruppe möglicherweise erschwert ist, wiederholt worden und zwar mit dem günstigsten Erfolg.

Das Verhalten der diazotirten Sulfanilsäure gegen schwefligsaure Alkalien ist schon von Strecker und Römer¹⁾ untersucht worden. Sie stellten fest, dass die Lösung der Diazoverbindung in saurem schwefligsaurem Alkali beim Kochen mit Salzsäure Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure liefert. Von den zwei dabei auftretenden Zwischenproducten entging das erste ihrer Beobachtung, weil sie in saurer Lösung arbeiteten, während sie das zweite wegen seiner Löslichkeit nicht fassen konnten. Zuerst entsteht dabei nämlich das gelbe, verhältnissmässig schwer lösliche Kaliumsalz der Sulfanilsäurediazosulfonsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ N:N \end{matrix} . SO_3K$, identisch mit dem oben erwähnten Oxydationsproduct des sulfanilsäure-hydrazosulfonsauren Kaliums, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ NH \end{matrix} . NHSO_3K$. Das Diazosalz addirt dann unmittelbar Sulfit unter Bildung des farblosen Salzes einer Trisulfonsäure, der Sulfanilsäure-hydrazo-disulfonsäure $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3K \\ NSO_3K \end{matrix} . NHSO_3K$. Diese Formel ist durch die Spaltung des Salzes in 2 Mol. Schwefelsäure und die Strecker-Römer'sche Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure beim Kochen mit Säure bewiesen. Die Anlagerung von Sulfit an das Diazosalz erfolgt so auffallend leicht, dass man letzteres nur erhält, wenn man *p*-Diazobenzolsulfonsäure mit der eben nöthigen Menge Potaschesulfit übergiesst, während bei umgekehrtem Verfahren, d. h. durch Eintragen der Diazoverbindung in die Sulfitlösung, direct das Hydrazinderivat entsteht — ein Verhalten, welches wegen der relativen Beständigkeit der im Kern nicht sulfirten Benzoldiazosulfonsäure gegen Sulfit immerhin auffallend ist. Von den bekannten Benzolhydrazosulfonsäuren unterscheidet sich die neue Hydrazodisulfonsäure durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, indem erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur, letztere selbst nicht beim Kochen, sondern erst nach vorherigem Erwärmen mit Mineralsäuren reducirend wirkt.

¹⁾ Diese Berichte 4, 785.

Wird das sulfanilsäurehydrazodisulfonsaure Salz mit etwas Kaliumsulfid gekocht, so gewinnt die Lösung bald die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Als nach längerem Kochen mit Salzsäure zerlegt wurde, konnte neben Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure eine leicht lösliche, in schönen Prismen krystallisirende, Fehling'sche Lösung reducirende Säure isolirt werden — wahrscheinlich eine durch Wanderung der Sulfogruppe entstandene kerndisulfonirte Hydrazindisulfonsäure. Die Reaction wurde zwar nur im Kleinen ausgeführt, doch folgt daraus, dass auch bei besetzter Parastellung Wanderung der Sulfogruppe in den Benzolkern, wahrscheinlich an die Orthostelle, stattfinden kann.

Durch einen Versuch im Reagenzrohr wurde ferner das Verhalten der *m*-Diazobenzolsulfosäure gegen Sulfid festgestellt. Zunächst entsteht dabei eine gelbe Lösung, aus welcher das darin enthaltene Diazosalz, $1,3\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3\text{K} \\ \text{N: NSO}_3\text{K} \end{matrix}$, wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht ohne Weiteres isolirt werden kann. Mit überschüssigem Sulfid erhält man ein farbloses Sulfosalz, aus dessen indifferentem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung folgt, dass Addition von Sulfid stattgefunden hat. Längere Zeit für sich gekocht und dann mit Salzsäure gespalten, entsteht eine äusserst leicht lösliche, in feinen Nadelchen krystallisirende, von der Limpriicht'schen Phenylhydrazin-*m*-sulfonsäure¹⁾ verschiedene Säure, in welcher demnach höchst wahrscheinlich eine durch Wanderung der Sulfogruppe in den Kern entstandene Disulfosäure vorliegt.

Experimentelles.

Sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$.

Benzoldiazosulfonsaures Kalium, aus 46 g Anilin dargestellt und ein Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und mit der äquimolecularen Menge Potaschesulfid 10 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt — als Nebenproduct entsteht etwas Diphenyl, Schmp. 69—70° —, mit Eisessig angesäuert und bei 30—40° mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Das nach einiger Zeit auskrystallisirende farblose Salz wird zur Reinigung nochmals aus seiner essigsauer gemachten Lösung in warmem Wasser durch Alkohol gefällt, für die Analyse war diese Behandlung zu wiederholen, bis die Krystalle weder auf schweflige noch auf Schwefelsäure reagirten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3409.

Analyse: Ber. für $C_6H_6K_2N_2S_2O_6$.

Procente: K 22.7, S 18.6.

Gef. » » 22.1, » 18.2¹⁾.

Farblose Nadeln, äusserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Durch Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Diazosalz oxydirt. — Die freie Säure, welche ebenfalls sehr leicht löslich ist, wurde nicht dargestellt. Wird das Salz mit starker Salzsäure erhitzt, so erstarrt die Lösung zu einem Brei von Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure, welche durch ihre Reactionen identificirt wurde. Krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_4SO_3H.NH.NH_2 + \frac{1}{2} H_2O$.

Procente: H_2O 4.7.

Gef. » » 4.7.

Sulfanilsäure-diazo-sulfonsaures Kalium,
 $C_6H_4SO_3K.N:N.SO_3K$.

Wird auf zwei Wegen erhalten: 1. Aus der Hydrazosäure durch Oxydation. Digerirt man die Lösung des vorstehenden Salzes mit gelbem Quecksilberoxyd, so lange dieses verändert wird und concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade, so erstarrt es zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Krystallkuchen. Wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4K_2N_2S_2O_6$.

Procente: S 18.7.

Gef. » » 18.4.

2. Aus *p*-Diazobenzolsulfosäure und Sulfit. Die Diazoverbindung wird mit wenig Wasser zum Brei angeschlemmt und unter Kühlung portionsweise mit Potaschesulfit versetzt, bis eben Alles in Lösung gegangen ist. Die dunkelgelbe Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei gelber Plättchen, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_4K_2N_2S_2O_6$.

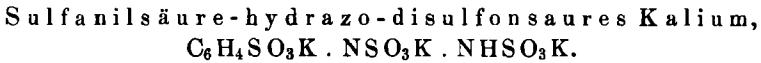
Procente: S 18.7.

Gef. » » 18.4, 18.8.

Sehr leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser. Krystallisirt in prächtigen Prismen oder Nadeln. Die freie Säure wurde nicht dargestellt. Sie ist eine sehr starke Säure, denn das Kalisalz

¹⁾ Die Schwefelbestimmung dieser und ähnlicher Substanzen wird zweckmässig nach einem schon von Liebig angegebenen Verfahren durch Schmelzen mit gepulvertem Aetzkali und etwas Salpeter im Silbertiegel und Fällen der salzsauren Lösung mit Chlorbaryum ausgeführt. Die alte Methode scheint mir in diesem Falle vor der Natriumsuperoxydmethode von Edinger, diese Berichte 28, 427, den Vorzug zu verdienen.

kann aus 20 procentiger Salzsäure ohne Veränderung umkrystallisirt werden; die zweite der oben angeführten Analysen bezieht sich auf ein solches Präparat. Durch Zinkstaub und Essigsäure findet Reduction zu der vorher beschriebenen Hydrazidosäure statt. Neutrale oder alkalische Sulfitlösung verwandeln die Diazoverbindung in



Trägt man das gelbe Diazosalz in Kaliumsulfidlösung ein, so geht es unmittelbar unter Entfärbung in Lösung. Am bequemsten stellt man das Salz dar, indem man Diazobenzolsulfosäure in überschüssiges Potaschesulfit einträgt, worin sie sich unter vorübergehender Gelbfärbung auflöst. Die entstandene Lösung muss fast farblos sein, sonst fehlt es an Sulfit. Auf Zusatz von Essigsäure und Alkohol krystallisirt ein farbloses Salz aus, welches zur Reinigung aus seiner Lösung in lauwarmem Wasser durch Alkohol wieder abgeschieden wird. Das für die Analyse verwandte Präparat war frei von schwefliger und Schwefelsäure und verhielt sich indifferent gegen Fehling'sche Lösung. Glasglänzende Prismen oder Nadeln, an der Luft beständig, über Schwefelsäure verwitternd. Bei 110^0 treten 3 Mol. Krystallwasser aus.

Lufttrocknes Salz. Analyse: Ber. für $C_6H_5K_3N_2S_3O_9$, 3 H_2O .

Procente: H_2O 10.5, S 18.6.

Gef. » » 9.8, » 18.6.

Bei 110^0 getrocknetes Salz. Analyse: Ber. für $C_6H_5K_3N_2S_3O_9$.

Procente: S 20.8.

Gef. » » 20.9.

Aeusserst leicht löslich in Wasser, daraus allmählich in farblosen Prismen krystallisirend. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen grün gefärbt ohne Abscheidung von Oxydul. Beim Erhitzen mit Salzsäure werden $\frac{2}{3}$ des Schwefels als Schwefelsäure abgespalten.

Als H_2SO_4 abgespaltener S: Ber. Procente: 13.8.

Gef. » 13.2.

Das andere Spaltungsproduct ist Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure. Glänzende Nadeln aus Wasser, mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Analyse: Ber. für $C_6H_4SO_3H \cdot NH \cdot NH_2$.

Procente: H_2O 4.7.

Gef. » » 4.7.

Beim anhaltenden Kochen der mit etwas Potasche versetzten Lösung findet Umlagerung statt. Das Reactionsproduct liefert durch Zerlegung mit Salzsäure eine prismatische leicht lösliche Säure, welche die Reactionen einer kernsubstituirt, noch nicht näher identificirten Phenylhydrazinsulfonsäure, wahrscheinlich einer Disulfonsäure, zeigt.

Hrn. Dr. A. Loose habe ich für seine wirksame Unterstützung bei der Ausführung vorstehender Versuche bestens zu danken.