

573. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Diazoverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. November.)

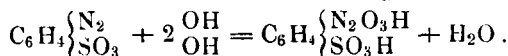
Die in den folgenden Zeilen kurz beschriebenen Versuche sind bereits vor drei Jahren angestellt worden; veranlasst wurden sie durch die Erfahrungen, welche ich bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinone gemacht hatte, ich erwartete bei den Diazoverbindungen, deren Bromadditionsproducte ja schon lange bekannt sind, eine ähnliche Additionsfähigkeit in Bezug auf Cl.OH anzutreffen, wie sie z. B. α - und β -Naphtochinon zeigen; eine directe Aufnahme von Cl.OH oder von 2 OH erschien mir durchaus wahrscheinlich. Aus dem Diazobenzol hoffte ich eine der beiden folgenden Verbindungen:



resp. deren Anhydride darstellen zu können.

Mit der *p*-Diazobenzolsulfosäure habe ich in der That ein günstiges Resultat erzielt, doch geht die Addition weiter, es werden von dieser Verbindung, wenn sie der Einwirkung von Chlorkalk ausgesetzt wird, sogar 4 OH unter Abspaltung von Wasser aufgenommen; der entstehende Körper besitzt die Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{O}_3\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}\right.$.

Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Die Salze des Diazobenzols reagiren ebenfalls mit Chlorkalk, aber sehr heftig, es tritt Verharzung, unter Umständen, wie beim salpetersauren Salz, auch Verpuffung ein.

An Stelle von Chlorkalk versuchte ich dann übermangansaures Kali¹⁾, doch bin ich damit nicht weit gekommen, da inzwischen Bamberger's erste Publication über die Oxydation von Diazoverbindungen erschien.

Die Einwirkung von Chlorkalk ist dann später noch bei einigen andern Diazoverbindungen studirt worden, so z. B. bei den Diazo-

¹⁾ Ein merkwürdiges Product giebt *p*-Diazobenzolsulfonsäure, wenn sie mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte übergossen wird; sie verwandelt sich in kleine bläulich-schwarze, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche in trockenem Zustand beim Erhitzen mit ausserordentlicher Heftigkeit explodiren. Auch gegen Druck oder Stoss scheint die Verbindung unter Umständen sehr empfindlich zu sein; wir haben bei dem ersten Versuche, wo ohne besondere Vorsicht gearbeitet wurde, beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstab eine heftige Explosion beobachtet, welche zu einer vollständigen Zertrümmerung des Becherglases führte.

phenolen¹⁾, hier tritt indessen keine Oxydation ein, es werden nur gechlorte Diazophenole gebildet, ganz in Uebereinstimmung mit verschiedenen früheren Beobachtungen. Ferner wurde mit *m*-Diazobenzolsulfosäure, sowie Diazosulfosäuren der Toluol- und Naphthalinreihe experimentirt; diese scheinen alle in derselben Weise zu reagiren, wie die *p*-Diazosulfosäure, die entstehenden Verbindungen sind indessen sehr schwierig in reinem Zustand zu erhalten. Greifbare Resultate habe ich in der That bis jetzt nur bei der *p*-Diazobenzolsulfosäure erhalten und das ist auch der Grund, weshalb ich nichts über diese Versuche mitgetheilt habe. Wenn ich das jetzt nachhole, so geschieht es, weil ich meine Untersuchungen gerne wieder aufnehmen möchte; die mit grosser Lebhaftigkeit geführte Discussion über die Constitution der Diazoverbindungen ist in ein Stadium getreten, wo möglicherweise Versuche mit Chlorkalk nach der einen oder andern Richtung klärend wirken können; es ist gewiss von Interesse, die neuerdings von Hantzsch beschriebenen beiden Formen der *p*-Diazobenzolsulfosäure der Einwirkung von unterchloriger Säure zu unterwerfen.

Die Darstellung der Verbindung $C_6H_4\left\{\begin{matrix} N_2O_3H \\ SO_3H \end{matrix}\right.$ bietet keine Schwierigkeit dar; man übergiesst *p*-Diazobenzolsulfosäure mit etwas Wasser, fügt etwa die zehnfache Menge Eis hinzu und setzt nun auf einmal unter gutem Rühren eine mit etwas Eis versetzte Chlorkalklösung (5—6 pCt. Cl. OH enthaltend) in geringem Ueberschuss hinzu. Auf 6 g trockene Diazosäure sind ungefähr 140 g einer 6 procentigen Lösung nöthig; theoretisch berechnen sich nach der oben gegebenen Gleichung 120 g. Die Diazosäure geht rasch mit bräunlich-gelber Farbe in Lösung, Chlor wird in bemerkbarer Menge nicht frei, es tritt nur ein schwacher Geruch nach Chlorpikrin auf; das Eis schmilzt rasch und muss dann erneuert werden. Die klare bräunliche Flüssigkeit bleicht sehr energisch Pflanzenfarben, entwickelt aber, mit Salzsäure versetzt, merkwürdigerweise nur Spuren von Chlor. Nach einigem Stehen beginnt die Abscheidung des Kalksalzes der neuen Säure, die Flüssigkeit wird etwas heller, verliert allmählich ihr Bleichvermögen und wird zuletzt sauer. Man filtrirt dann das Kalksalz ab, wäscht es mit etwas Wasser und führt es durch Erhitzen mit Sodalösung in das gut krystallisirende Natronsalz über. Aus diesem wird das schwerlösliche Silbersalz dargestellt, welches man zur Gewinnung der freien Säure durch Salzsäure zerlegt.

Die vom Kalksalz abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur noch wenig Säure, ihre Verarbeitung lohnt sich nicht. Die Ausbeute bleibt hinter der theoretischen zurück, da die Mutterlauge des Natronsalzes viel

¹⁾ Merte, Inaugural-Diss. Marburg, Juli 1893.

Salz zurückhält; ohne Schwierigkeit kann man aus 30 g Diazobenzol-sulfosäure 14–15 g reines Natriumsalz erhalten.

Die Säure $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3H$ ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, sie wird am besten aus einem Gemisch von Wasser und Salzsäure (1 : 1) umkrystallisirt. Röthlich-gelbe, feine Nadeln, welche beim Erhitzen schwach verpuffen; einbasisch, von stark sauren Eigenschaften. Die wässrige Lösung wird auch bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium gefällt.

Analyse: Ber. für $C_6N_2O_6SH_6$.

	Procente:	C	30.74,	H	2.56,	N	11.95.
Gef.	»	»	30.50,	»	3.12,	»	11.77.
							» 30.81 (nach Messinger.)

Das Natriumsalz, $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3Na, H_2O$, krystallisirt in bräunlich rothen, glänzenden Blättern oder in dickeren prismatischen Krystallen, welche Dichroismus zeigen. In heissem Wasser löst es sich leicht mit intensiv braunrother Farbe, weniger löslich ist es in kaltem Wasser. Alkohol löst es nicht.

Analyse: Ber. für $C_6N_2O_6SH_5Na$.

	Procente:	H_2O	6.16,	S	11.69.
Gef.	»	»	6.88,	»	12.28.

Die Wasserbestimmung wurde bei 150^0 ausgeführt, die Schwefelbestimmung durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und Soda.

Das Baryumsalz, $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3Ba$, bildet gelblich weisse, sehr kleine Nadelchen, es ist in Wasser kaum löslich, auch von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure wird es nicht gelöst.

	Analyse: Ber. Procente:	Ba	22.75.
Gef.	»	»	22.98.

Das Silbersalz, $C_6H_4(N_2O_3H)SO_3Ag$, scheidet sich in bräunlich-gelben, etwas ins Rothe gehenden Blättchen oder Nadeln ab, wenn eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat versetzt wird. In Wasser wenig löslich.

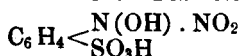
Analyse: Ber. für $C_6N_2O_6SH_5Ag$.

	Procente:	C	21.11.	H	1.46,	N	8.23,	S	9.39,	Ag	31.64.
Gef.	»	I.	» 21.66,	»	1.75,	»	8.31,	»	9.80,	»	31.07.
		II.	» 21.39,							»	31.45.

I mit Kupferoxyd verbrannt, II nach Messinger. Die Schwefelbestimmung wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure ausgeführt.

Versuche, ans dem Silbersalz den Methylester darzustellen, haben bis jetzt ein negatives Resultat ergeben, es wurde immer die freie Säure erhalten.

Was die Constitution der Säure angeht, so glaubte ich sie auf Grund der allgemein gebräuchlichen Diazoformel durch



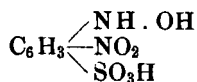
ausdrücken zu dürfen, wonach die Verbindung ein Oxynitramin der Sulfanilsäure sein würde. Bei der Reduction mit Zinnchlorür erhielt ich aber nicht die erwartete Hydrazinsulfonsäure, sondern eine Diamidobenzolsulfonsäure, ganz augenscheinlich identisch mit der von Nietzki und Lerch¹⁾ beschriebenen Säure.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure ergab:

Ber. Procente: C 38.26, H 4.26, N 14.92.

Gef. » » 37.84, » 4.26, » 15.02.

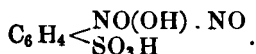
Dieses Resultat schien mir nicht in Einklang zu stehen mit der oben gegebenen Auffassung, ich glaubte Formeln in Betracht ziehen zu sollen, in welchen beide Stickstoffatome mit dem Benzolkern in Bindung stehen. Die inzwischen von Bamberger an verschiedenen aromatischen Nitraminen gemachten Beobachtungen lassen aber die Bildung einer *o*-Diamidosäure aus dem Oxynitramin durchaus wahrscheinlich erscheinen; man wird aber immerhin ins Auge fassen müssen, ob die Umlagerung, welche zu einem *o*-Benzolderivat führt, nicht schon früher eingetreten ist, dann käme der Verbindung wohl die Formel:



zu.

Diese Frage will ich dadurch zu entscheiden suchen, dass ich in alkalischer Lösung reducire.

Legt man aber statt der Kekulé'schen Diazoformel die Blomstrand-Erlenmeyer'sche Formel zu Grunde, so kommt man zu dem Ausdruck



Ob es gelingen wird, diese Formel zu beweisen, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Wichtig dürfte noch die Darstellung von Zwischenproducten sein; dass solche entstehen, ergibt sich aus folgender Beobachtung: Säuert man die Chlorkalkflüssigkeit in dem Augenblick an, wo die Abscheidung des Kalksalzes beginnt (vergl. oben) und lässt dann stehen, so mischt sich dem Kalksalz ein in feinen gelben Nadeln krystallisirender, in Alkohol leicht löslicher Körper bei. Dieser ist indifferent gegen Alkali, wird aber mit Chlorkalklösung längere Zeit in Berührung in das Kalksalz der beschriebenen Säure übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3220.