

gegentheiligen Beobachtungen von Bachmann<sup>1)</sup> nur auf einem Missverständnis der betreffenden Reaction mit Kali und Ammoniumcarbonat beruhen. Es ist meine Absicht, diese Untersuchungen fortzusetzen und namentlich die oben kurz erwähnten Körper weiter zu untersuchen, soweit das vorhandene Material reicht, und an einem anderen Orte die erhaltenen Ergebnisse ausführlich mitzuthemen.

### 65. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss acyilirter Nitrosamine.

(Eingegangen am 22. Februar.)

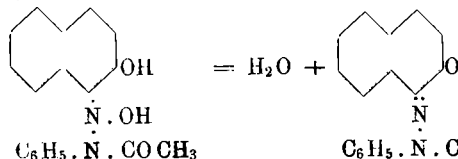
Die Beobachtung, dass Nitrosoacetanilid durch Alkalien zu normalem Diazobenzolkalium verseift wird<sup>2)</sup> und dass es mit Phenolen und Aminbasen Azofarbstoffe<sup>3)</sup>, eventuell auch Diazoamidverbindungen<sup>4)</sup> zu erzeugen im Stande ist, hat mich veranlasst, dieses schon so lange bekannte und doch so wenig erforschte Anilinderivat einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe hat ergeben, dass das Nitrosoacetanilid unter den verschiedenartigsten Bedingungen durchaus das Verhalten eines Diazokörpers zeigt; nicht nur die bereits angeführten, sondern auch alle nachstehend mitgetheilten Reactionen beweisen die „nahen Beziehungen, welche zwischen acyilirten Nitrosaminen und Diazoverbindungen“ bestehen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik 21, Heft 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 915.

<sup>3)</sup> Ibid. 657 (v. Pechmann), 916, 3420 (Bamberger).

Unter der Annahme, dass der Bildung von Phenylazonaphtol aus Nitrosoacetanilid und Naphtol diejenige eines Additionsproductes vorausgehe, war die Möglichkeit zu erwägen, dass bei dieser Reaction auch Acetylphenylazonaphtol entsteht:



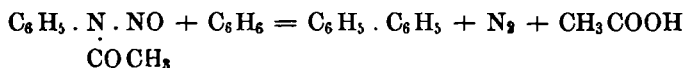
Ich habe daher Nitrosoacetanilid und  $\beta$ -Naphtol (in natriumtrockenem Benzol) gegenseitiger Einwirkung überlassen und die Lösung nach vollendeter Reaction aufs Sorgfältigste durchsucht, ohne indessen neben dem Azofarbstoff (F. 131—132<sup>0</sup>) sein Acetylderivat auffinden zu können. Dies negative Resultat schliesst natürlich die oben erwähnte Annahme nicht aus.

<sup>4)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 27, 656 und 703.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 916 und 28, 830. Die wesentliche Veranlassung zu der heut mitgetheilten Untersuchung war die Ueberzeugung, dass die nitrosirten Säureanilide bei der Lösung der Diazofrage eine wichtige Rolle spielen werden.

Die Theorie des Nitrosoacetanilids steht daher im engsten Zusammenhang mit der »Diazofrage«; da aber die letztere noch immer keine widerspruchslöse Beantwortung gefunden hat, so begnüge ich mich im Folgenden mit der Registrirung der beobachteten Thatsachen und hoffe, die theoretische Erörterung derselben an einem geeigneteren Zeitpunkt nachtragen zu können.

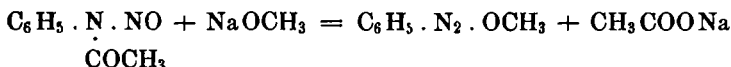
Lässt man eine Lösung von Nitrosoacetanilid in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sie allmählich Stickstoff und nimmt in Folge der Bildung von Essigsäure saure Reaction an; im Verdunstungsrückstand sind reichliche Mengen von Diphenyl nachweisbar. Das Lösungsmittel wirkt also bereits in der Kälte ein im Sinne der Gleichung<sup>1)</sup>:



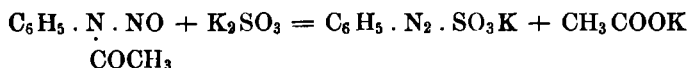
In analoger Weise wird durch Toluol Phenyltolyl und durch Thiophen Phenylthiophen erzeugt.

Nitrosoacetanilid ist also — wie Diazobenzol — ein Phenylirungsmittel und zwar unter Umständen ein mit ausserordentlicher, an Diazoverbindungen erinnernder Reactionsenergie wirkendes; zum Beweise sei angeführt, dass eine Auflösung dieses Körpers<sup>2)</sup> in Thiophen, welche bei 0° hergestellt worden war, mit lautem Knall und unter Zertrümmerung des Kolbens explodirte, als sie aus dem Kühlgefäss herausgenommen war und noch kaum die Temperatur des Zimmers angenommen hatte.

Ersetzt man im Nitrosoacetanilid mittels Natriummethylat die Acetyl- durch die Methyl-Gruppe, so erhält man nicht Nitrosomethylanilin (es war wenigstens nicht mit Sicherheit nachzuweisen), sondern den isomeren Diazobenzolmethylester:



und überlässt man das genannte Nitrosamin der Einwirkung von Kaliumsulfit, so resultirt je nach den Versuchsbedingungen entweder das gelbe, benzoldiazosulfonsaure Kalium:



oder aber das phenylhydrazindisulfonsaure Salz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NSO}_3\text{K} \cdot \text{NH}_2\text{SO}_3\text{K}$ , welches bei dieser Gelegenheit aufgefunden wurde und

<sup>1)</sup> Diese Thatsache allein beweist, dass die Bemerkung von Herrn Kühling, diese Besichte 28, 524 nicht zutreffend ist. Im übrigen hat mich Herr Kühling auch missverstanden.

<sup>2)</sup> 10 g in 20 g Thiophen.

auf anderem Wege, wie die nachfolgende Mittheilung ersehen lässt, bequemer erhalten werden kann.

Das eigenthümliche, diazoartige Verhalten des Nitrosoacetanilids ist ohne Zweifel eine allgemeine Eigenschaft nitrosirter Säureanilide<sup>1)</sup> und findet sich z. B. (nach Versuchen von Frl. Köpcke, über welche sie selbst berichten wird) beim *p*-Chlor- und *p*-Brom-Nitrosoacetanilid

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NO}$$

und ebenso beim Nitrosodiphenylharnstoff

$$\text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \quad \text{wieder;}$$

alle diese Körper »kuppeln« und alle werden durch Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung zersetzt, indem sich *p*-Chlordiphenyl, bezw. *p*-Bromdiphenyl und Diphenyl bilden.

In Gemeinschaft mit Herrn Ekecrantz konnte ich mich ferner überzeugen, dass jener eigenartige Charakter der acyilirten Nitrosamine auch bei aliphatischen Vertretern dieser Körperklasse zu beobachten ist; so war es möglich, mit dem Nitrosomethylurethan

$$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NO}$$

$$\text{COOC}_2\text{H}_5$$

dieselbe methylierende Wirkung zu erzielen, welche nach den bekannten Untersuchungen v. Pechmann's dem Diazomethan eigenthümlich ist, und z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol lediglich dadurch in ihre Methyläther zu verwandeln, dass man sie einige Zeit in einer kalten, absolut ätherischen Lösung des genannten Nitrosamins verweilen liess.

#### *Nitrosoacetanilid und Benzol*

wurden etwa 48 Stunden gegenseitiger Einwirkung überlassen; die beständig Stickstoff entwickelnde Lösung hinterliess bei freiwilliger Verdunstung einen essigsäurehaltigen Rückstand, welchem ein Dampfstrom reines Diphenyl entzog; aus 5 g Nitrosamin und 60 g Benzol wurden 2.3 g, d. h. ca. 50 pCt. der Theorie erhalten. Führt man die Reaction auf kochendem Wasserbade aus, so vollzieht sie sich schneller und unter sehr viel lebhafterer Gasentwicklung, aber die Ausbeute an Diphenyl vermindert sich, da ein beträchtlicherer Theil des Nitrosoacetanilids für sich — ohne Einwirkung auf das Lösungsmittel — zersetzt wird.

Nach dem Vorhergehenden ist es leicht verständlich, dass auch beim Einleiten von »salpetrigsauren« Gasen in eine mit Benzol versetzte, eisessigsäure Lösung von Acetanilid Diphenyl gebildet wird. Im besonderen Falle wurden verwendet: 20 g Acetanilid, 50 g Eisessig, 40 g Benzol; nachdem die durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction nachgelassen hatte, ward abgekühlt, abermals »Stickstoff-

<sup>1)</sup> Nitrosophenylglycin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NO}$  zeigt, wie erwartet wurde, und wie  $\text{CH}_2\text{COOH}$

ein diesbezüglicher Versuch lehrte, nicht das Verhalten eines Diazokörpers.

trioxyd\* eingeleitet etc. und dies so oft wiederholt, bis keine Einwirkung mehr zu bemerken war. Man erhielt unter diesen Umständen nicht mehr als 2 g reines Diphenyl (Schmp. 70–71°).

#### *Nitrosoacetanilid und Toluol.*

20 g des ersteren wurden portionenweise in natriumtrockenes Toluol eingetragen, und die Reaction jedesmal, wenn sie allzu stürmisch zu werden drohte, durch Wasserkühlung gemässigt; nachdem zum Schluss einige Minuten aufgeköcht worden, wurde das Lösungsmittel durch Destillation (mit Benützung einer Glasperlencolonne) entfernt. Dem alkalischen Rückstand entzog ein Dampfstrom reichliche Mengen Phenyltolyl, welches sich indess nicht rein genug erwies, um ohne weiteres fractionirt werden zu können. Mehrstündiges Erhitzen mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure auf 150° genügte, um die Beimengungen in braunschwarze, reichlich im Einschlussrohr abgeschiedene Harze zu verwandeln. Das nunmehr mit Aether aufgenommene, mit Wasser gewaschene und sorgfältig getrocknete Oel ging — über Baryumoxyd destillirt — innerhalb 230–273° über; bei abermaliger Rectification sott der Hauptantheil bei derselben Temperatur wie das Phenyltolyl von Möhlau und Berger<sup>1)</sup>, nämlich bei 258–266° (714 mm). Dieses Product, ein wasserhelles farbloses Oel von intensivem Diphenylgeruch, zeigte die Zusammensetzung des Phenyltolyls:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_7H_7$ .

Procente: C 92.85, H 7.14.

Gef. „ 92.59, „ 7.15,

schied im Kältegemisch glänzende Nadeln und Schüppchen ab und war offenbar ein Gemisch von Ortho- und Para-Phenyltolyl, deren Trennung, weil ausserhalb des Bereichs dieser Untersuchung liegend, unterlassen wurde. Der Siedepunkt der Paraverbindung wird zu 262 bis 268°, derjenige der Orthoverbindung zu 261–264° angegeben<sup>2)</sup>.

#### *Nitrosoacetanilid und Thiophen.*

30 g Nitrosoacetanilid<sup>3)</sup> wurden auf 6 Kölbchen vertheilt und jede Portion unter Eiskühlung mit dem doppelten Gewicht Thiophen übergossen; nach viertägigem Verweilen im Eisschrank (vielleicht schon früher) war die Reaction beendet. Man befreite die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Lösungsmittel und unterwarf sie der Dampfdestillation. Die gesammten, im Kühlrohr und in der Vorlage abgeschiedenen, theils öligen, theils krystallinischen Massen wurden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1997.

<sup>2)</sup> Oddo und Curatolo, diese Berichte 28, R. 389.

<sup>3)</sup> Die Operation wurde mit 90 g durchgeführt.

mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Anwendung einer Hempel'schen Kolonne vom Aether getrennt. Das rückständige Oel sott vollständig, nachdem noch geringe Reste von Aether und Thiophen übergegangen waren, zwischen 254° und 260° (725 mm). Das Destillat erstarrte grösstentheils zu einer orangegelben Krystallmasse, welche durch Absaugen auf dem Platinconus, dann auf Thon von anhaftendem Oel befreit werden konnte. Diese dem Diphenyl täuschend ähnlichen Krystalle wurden so oft zunächst aus Petroläther, dann aus wasserhaltigem Eisessig umkrystallisirt, bis der anfänglich bei 49° liegende Schmelzpunkt die bleibende Höhe von 90—90.5° erreicht hatte.

Das so erhaltene Product bildet silberweisse, perlmutterglänzende Blätter von naphtalinartigem Aussehen, ist in den üblichen organischen Solventien, einschliesslich Petroläther, leicht löslich und wird auch von kochendem Wasser merkbar aufgenommen; dass es sich leicht mit Dampf verflüchtigt, ergibt sich aus seiner Darstellungsweise. Analyse (ausgeführt mit einem Präparat vom Schmelzpunkt 75°):

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot C_4H_3S$ .

Procente: S 20.00.

• Gef.        »        » 20.43.

Da der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Phenylthiophens zu 40—41° angegeben wird<sup>1)</sup>, so muss dem hier beschriebenen Präparat vom Schmp. 90—90.5° die  $\beta$ -Stellung zugewiesen werden; damit steht freilich die Angabe<sup>2)</sup> von Möhlau und Berger im Widerspruch, dass sich  $\beta$ -Phenylthiophen bei 56—57° verflüssige. Ich vermute, dass das von den genannten Forschern beschriebene » $\beta$ -Phenylthiophen« ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung war<sup>3)</sup>. Ein solches entsteht offenbar auch bei der Einwirkung von Nitrosoacetanilid auf Thiophen; die Reindarstellung des  $\beta$ -Körpers erfordert daher sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren.

Erwähnt sei, dass Phenylthiophen auch entsteht, wenn Nitrosoacetanilid (20 g) und Thiophen (13 g) in einer Lösung von natriumtrockenem Aether (20 g) bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung gelangen: in diesem Fall wurde die Reaction durch gelindes Anwärmen eingeleitet.

1) Kues und Paal, diese Berichte 19, 3141.

2) Diese Berichte 26, 2001. Möhlau und Berger sagen übrigens selbst, dass ihr Präparat »sehr wahrscheinlich«  $\beta$ -Phenylthiophen sei.

3) Nachträglich: Hr. Prof. Möhlau, welchem ich diese Vermuthung mittheilte, hatte die Güte, mir zu erwidern, dass er meine »Ansicht für durchaus wahrscheinlich halte, da auch sein Präparat bei häufigerem Umlösen eine Erhöhung des Schmelzpunkts aufweise«.

*Nitrosoacetanilid und Natriummethylat.*

Eine Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol wurde bei  $-10^{\circ}$  langsam und unter kräftigem Schütteln in ein Gemisch von 3.4 g Nitrosoacetanilid und 100 ccm absolutem Aether eingetragen; die anfänglich bemerkbare Ausscheidung (Natriumacetat?) löste sich allmählich wieder auf; bei Einhaltung niedriger Temperatur ist die Gasentwicklung äusserst gering. Nachdem die intensiv nach Diazoestern riechende Flüssigkeit 8–10 Minuten im Kältegemisch gestanden hatte, wurde sie 7 mal mit Eiswasser durchgeschüttelt, rasch getrocknet und schneller Verdunstung im Vacuum überlassen. Das rückständige, braune Oel verrath die Anwesenheit des Diazobenzolmethyl-esters<sup>1)</sup> aufs Deutlichste durch die explosiven Eigenschaften, durch den so ausserordentlich charakteristischen, äusserst penetranten Geruch und durch die Fähigkeit mit alkoholischen Phenollösungen, essigsaurem Naphtylamin u. s. w. die typischen Kupplungsfarben zu geben.

Dass letztere Eigenschaft nicht etwa auf noch unverändertes Nitrosoacetanilid zurückzuführen ist, beweist folgender Versuch:

Die häufig mit Eiswasser gewaschene, den Diazoester enthaltende ätherische Lösung (s. oben) wurde mit 8-procentiger Natronlauge unter häufigem Schütteln 48 Stunden in Berührung gelassen und zum Schluss unter Rückflusskühlung erwärmt. Die wässrige Schicht lieferte, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Dampf behandelt, ein neutral reagirendes, also essigsäurefreies Destillat.

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter, mit 28 g Nitrosoacetanilid ausgeführter Versuch.

In einem anderen Falle wurde obige ätherische Lösung mit Schwefelsäure (1:10) 12 Stunden digerirt. Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann Dampf durchgeblasen; auch in diesem Fall erwies sich das Destillat frei von Essigsäure. Alkalisirt und ausgeäthert, ergab es ein gelbbraunes Oel, welches die Liebermann'sche Reaction zeigte, mithin vielleicht Nitrosomethylanilin enthielt; Versuche, das letztere sicher nachzuweisen, waren indess erfolglos.

Die alkalische, ausgeätherte Flüssigkeit enthielt das Zersetzungsproduct des Diazoesters, Phenol, welches durch Farbreactionen und in Form von Tribromphenol (Schmp.  $94^{\circ}$ ) identificirt wurde.

*Nitrosoacetanilid und Kaliumsulfid*

erzeugen, wenn letzteres in Form des käuflichen »Kalium sulfurosum« angewendet wird, das »stabile« benzoldiazosulfonsaure Kalium. Eine gesättigte Lösung von 5 g des Salzes wurden mit 2.5 g Nitrosoacetanilid und 10 g Aether durchgeschüttelt. Die schon nach wenigen

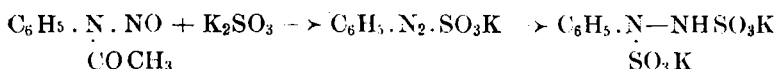
<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 228.

Minuten beginnende Abscheidung des Diazosulfonats<sup>1)</sup> schien nach einer halben Stunde beendet. Das abgeseugte Product (1 g) krystallisirte aus erkaltendem Wasser in glänzenden gelben Schuppen, lieferte eine farblose Reductionslösung, aus welcher nach dem Erwärmen mit Salzsäure Phenylhydrazin isolirt werden konnte und zeigte den der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$  entsprechenden Metallgehalt:

Analyse: Ber. Procente: K 17.41.  
Gef. » » 17.30.

Etwas anders ist der Reactionsverlauf, wenn man selbstbereitetes »Pottaschesulfit« verwendet: In eine — 5° kalte Lösung von 2.5 g Kali in 12 g Wasser, welche mit Schwefeldioxyd gesättigt und darauf mit festem Kaliumcarbonat neutralisirt worden war, wurden 1 g Nitrosoacetanilid und 10 ccm Aether gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich auch in diesem Fall anfänglich gelb und scheidet etwas des oben genannten Diazosulfonats ab, allmählich aber entfärbt sie sich wieder, und nach einstündigem Schütteln ist sie zu einem Brei weisser Nadeln erstarrt. Dieselben wurden abgeseugt und aus einer Mischung von Wasser und Alkohol umkrystallisirt.

Das so erhaltene Salz, im Sinne der Zeichen:



entstanden, ist das noch unbekannte phenylhydrazindisulfonsaure Kalium, dessen *p*-Sulfo-<sup>2)</sup> und *p*-Nitro-Derivat<sup>3)</sup> vor Kurzem bekannt geworden sind. Als Beweis sei angeführt, dass es ziemlich genau den aus der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2H(SO_3K)_2$  berechneten Kalium- und Schwefel-Gehalt besitzt:

Analyse: Ber. Procente: K 22.67, S 18.6.  
Gef. » » 22.34, » 19.6.

und beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure zu Schwefelsäure und Phenylhydrazin verseift wird, welch' letzteres sowohl als solches, wie als Benzaldehydrazon (Schmp. 155°) indentificirt wurde; dass die Menge der abspaltbaren Schwefelsäure in der That annähernd obiger Formel entspricht, ergab die Wägung des Baryumsulfats, welches beim Kochen (einer andern Substanzprobe) mit salzsaurer Chlorbaryumlösung erhalten wurde. (92 pCt. der Theorie<sup>4)</sup>.)

1) Von dem labileu, orangegefärbten Isomeren konnte nichts bemerkt werden.

2) v. Pechmann, diese Berichte 28, 868.

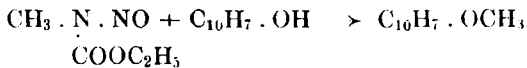
3) Bamberger und Kraus, diese Berichte 29, 1829. Kürzlich sind auch das Meta- und das Ortho-Isomere von Hantzsch und Borghaus beschrieben worden (diese Berichte 30, 89.)

4) Die Zahl ist nicht in genauer Uebereinstimmung mit der Theorie, weil das Präparat etwas Sulfit enthielt.

Das neue phenylhydrazindisulfonsaure Salz unterscheidet sich von dem lange bekannten Strecker-Römer'schen Monosulfonat  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NHSO_3K$  vor allem dadurch, dass es spielend bereits in kaltem Wasser löslich ist und Fehling's Reagens nicht einmal beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt. Da seine Löslichkeit in Wasser und in Alkohol von derjenigen des (sauren oder neutralen) Kaliumsulfits und Kaliumsulfats nicht erheblich verschieden ist, so ist die Entfernung dieser Körper, welche dem Disulfonat seiner Darstellung gemäss wohl anhaften können, nicht ganz leicht und die Gewinnung eines völlig sulfid- und sulfatfreien Salzes ein wenig vom Zufall abhängig: ich habe wiederholt Präparate in Händen gehabt, welche nur etwa 80 pCt. Disulfonat enthielten.

*Nitrosomethylurethan und Naphtol ( $\alpha$  und  $\beta$ )<sup>1)</sup>*

reagiren im Sinne der Zeichen:



wenn sie in annähernd äquimolekularen Mengen (1 g Nitrosamin, 1.3 g Naphtol) bei Zimmertemperatur sich selbst in einer Lösung von natriumtrocknem Aether (10 g) überlassen werden. Als der Verdunstungsrückstand nach Zusatz von Natronlauge mit Dampf destillirt wurde, ging der  $\beta$ -Naphtolmethylester sofort in fester Form über und war nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin rein (perlmutterglänzende Tafeln vom constanten Schmp. 70°). Der flüssige  $\alpha$ -Naphtolmethylester musste dem Dampfdestillat durch Aether entzogen werden; durch die Siwolobow'sche Siedepunktsbestimmung unter gleichzeitiger Benutzung eines Controllpräparats liess er sich leicht identificiren.

Versuche, mittels des Nitrosomethylurethans zu denselben Reactionsproducten zu gelangen, welche von Pechmann aus Jod und Phenylsenfölmittel Diazomethan erhielt, verliefen resultatlos.

Eine alkalische Lösung von Ferridcyankalium erzeugt aus Nitrosomethylurethan eine weisse, krystallinische, saure Substanz, indess in

<sup>1)</sup> Nach Versuchen, die ich mit Hrn. Ekecrantz ausgeführt habe.

Ich benutze die Gelegenheit, um unserer gemeinsamen Publication (diese Berichte 29, 2412) die nachträgliche Bemerkung hinzuzufügen, dass der dort beschriebene Methylester des Nitrosophenylhydroxylamins auch aus dem Silbersalz des letzteren mittels Jodmethyl dargestellt werden kann.

Hr. Dr. Stieglmann hat inzwischen festgestellt, dass der sich ganz analog verhaltende Methylester des *p*-Bromphenylnitrosohydroxylamins (Schmp. 84.5–85.5°) ebenfalls sowohl aus dem freien Nitrosamin und Diazomethan wie aus dem Silbersalz mittels Jodmethyl entsteht. Näheres wird später mitgetheilt werden.



so ausserordentlich geringer Menge, dass die Identificirung mit dem vermuthlich hier vorliegenden Methylnitramin nicht möglich war.

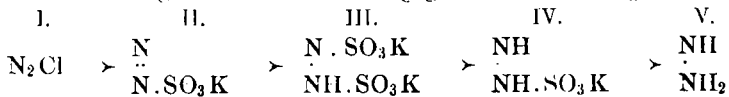
Bei dieser (grösstentheils schon im Sommer 1895 vollendeten) Untersuchung hatte ich mich der Assistenz des Hrn. Karl Blaskopf zu erfreuen; die Ausführung des Kaliumsulfit-Versuchs verdanke ich Hrn. Dr. Meyenberg.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 66. Eug. Bamberger und Alex. Meyenberg: Ueber phenylhydrazindisulfonsaures Kalium.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Wenn wir im Folgenden auf die schon öfters studirte Reaction zwischen E. Fischer's benzoldiazosulfonsaurem und schwefligsaurem Kalium zurückkommen, so geschieht es, um auf eine Phase derselben aufmerksam zu machen, welche in den bisberigen Publicationen einschlägigen Inhalts keine Erwähnung gefunden hat, obwohl sie sich auch bei der üblichen Darstellung des Phenylhydrazins (nach E. Fischer) abspielen dürfte. Dieser Process verläuft wahrscheinlich theilweis in der durch folgende Zeichen wiedergegebenen Reihenfolge:



wie die Entstehungsbedingungen des Salzes III (das den Gegenstand der folgenden Zeilen bildet) und sein leicht <sup>1)</sup> erfolgender Uebergang in IV vermuthen lassen.

Als wir nach dem Vorgang v. Pechmann's<sup>2)</sup> benzoldiazosulfonsaures Kalium der Einwirkung von Kaliumsulfit unterwarfen, bemerkten wir, dass bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine (freilich äusserst langsam <sup>3)</sup> verlaufende) Wechselwirkung eintritt; das Product

<sup>1)</sup> Diese Umwandlung vollzog sich ein Mal unbeabsichtigt, als das Salz kurze Zeit in einem Exsiccator aufbewahrt wurde, welcher vermuthlich saure Dämpfe enthielt. Als man dasselbe heraus nahm, zeigte es sich vollständig zu Salz IV verseift.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 863.

<sup>3)</sup> Die Reaction verläuft so langsam, dass sie von früheren Beobachtern übersehen werden musste; auch wir hätten sie sicherlich nicht bemerkt, wenn unsere Aufmerksamkeit nicht durch die in der vorangehenden Publication mitgetheilte Beobachtung besonders darauf hingelenkt worden wäre. Sie ist ein neues Beispiel der Addition von Sulfiten an Diazosulfonate, auf welche zuerst v. Pechmann hingewiesen hat. Im Entstehungszustand verbindet sich das Diazosulfonat viel schneller mit Sulfite.