

derselben ist nicht das von v. Pechmann aus den genannten Agentien durch mehrstündiges Kochen erhaltene »sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsäure« Kalium $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO}_3K \\ \text{NH} \cdot \text{NHSO}_3K \end{matrix}$, sondern das isomere phenylhydrazindisulfonsäure Salz von der Formel $C_6H_5 \cdot \text{NSO}_3K \cdot \text{NHSO}_3K$.

Die chemische Natur dieses neuen Hydrazinderivats ergibt sich aus folgenden Thatsachen:

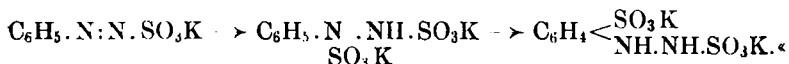
1. Es wird durch vorsichtige Behandlungsweise mit Salzsäure zu Strecker-Römer's Phenylhydrazinmonosulfat $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NHSO}_3K$ verseift.

2. Kochende Salzsäure verwandelt es in Phenylhydrazin und Schwefelsäure.

3. Alkalien (bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd) erzeugen daraus E. Fischer's benzoldiazosulfonsäures Kalium.

4. Es reducirt Fehling's Lösung nicht zu Kupferoxydul (Unterschied von Strecker-Römer's Monosulfonat).

v. Pechmann erklärt die von ihm beim Kochen des Fischer'schen Diazosulfonats mit Kaliumsulfit beobachtete »unerwartete Entstehung eines kernsubstituirtten Sulfonats durch die Annahme eines Additionsproducts, in welchem die Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern wandert:



Allerdings — fügt er hinzu — sei »die Reaction abnorm, insofern sie in alkalischer Lösung stattfindet.«

Im Besitz des von v. Pechmann vermutheten Additionsproducts, versuchten wir, die von ihm angenommene Umlagerung herbeizuführen; da uns dies aber auf keine Weise gelang, so möchten wir der v. Pechmann'schen Interpretation die Vermuthung gegenüberstellen, dass die kochende ¹⁾ Kaliumsulfitlösung auf das Benzoldiazosulfonat gleichzeitig sulfurirend und hydrirend einwirke ohne intermediäre Erzeugung von phenylhydrazindisulfonsäurem Kali; in diesem Sinne gedeutet, würde sich der Process etwa der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinonchlorimid ²⁾ zur Seite stellen lassen.

¹⁾ Nach v. Pechmann (S. 865) »alkalische«.

²⁾ Welche zur Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure führt, vergl. R. Hirsch, diese Berichte 13, 1906. Siehe dort über ähnliche Reactionen. Wir haben übrigens durch Kochen unseres Disulfonats mit Lauge das von v. Pechmann beschriebene Isomere $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO}_3K \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3K \end{matrix}$ erhalten: da aber hierbei nachweislich zunächst benzoldiazosulfonsäures Kalium (in grosser Menge) entsteht (vgl. exper. Theil), so ist diese Umwandlung nach unserem Dafürhalten als identisch mit der v. Pechmann'schen Reaction zu betrachten.

Dasselbe phenylhydrazindisulfonsaure Salz entsteht auch, wie aus der vorangehenden Mittheilung ersichtlich ist, aus Nitrosoacetanilid und schwefligsaurem Kali; wir haben es endlich noch aus Isodiazobenzolkalium und Sulfid erhalten — eine Reaction, bei welcher zunächst das Fischer'sche Benzoldiazosulfonat erzeugt wird.

Von den 3 Methoden, nach welchen das neue Salz bisher dargestellt worden ist, verdient die zuletzt genannte den Vorzug.

Einwirkung von »Pottaschesulfid«¹⁾ auf benzoldiazosulfonsaures Kalium.

7 g des letzteren wurden 200 Stunden lang mit 56 g Sulfidlauge auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt; das gelbe Ausgangsmaterial war alsdann in einen völlig farblosen Krystallbrei verwandelt. Colirt und in der Presse zwischen Fliesspapier kräftig ausgedrückt, löste sich derselbe (12 g) vollständig in 20 g kaltem Wasser auf, um auf Zusatz von Alkohol schneeweiss wieder auszufallen. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen phenylhydrazindisulfonsauren Kaliums $C_6H_5 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$, enthielt aber etwas Kaliumsulfid beigemischt, welches durch fractionirte Krystallisation nicht beseitigt werden konnte. Aus diesem Grunde betrug die Menge des durch kochende Salzsäure abspaltbaren Phenylhydrazins nur etwa 60 pCt. der theoretischen, die Menge der auf gleiche Weise abspaltbaren Schwefelsäure 84 pCt.

Wir wiederholten — nachdem wir die Identität unseres Productes mit dem Phenylhydrazindisulfonat unzweifelhaft dargethan hatten — den Versuch nicht, sondern zogen vor, es durch

Einwirkung von »Pottaschesulfid« auf Isodiazobenzolkalium

darzustellen, welche in erster Phase²⁾ zur Bildung des Fischer'schen Diazosulfonats, im weiteren Verlauf aber zu obigem Salz führt

30 g Isodiazotat wurden mit 330 g eben neutraler Sulfidlauge eine Stunde auf der Maschine durchgeschüttelt. Den alsdann abgeschiedenen Kuchen setzte man so lange dem Druck einer kräftigen Schraubenschraube zwischen öfter erneuertem Fliesspapier aus, bis dasselbe keine Feuchtigkeit mehr aufnahm. Die trockne, bröcklige Masse (30 g) wurde dann in 100 g Wasser gelöst, von einer geringen Trübung filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol gefällt. Nachdem diese Operation einschliesslich des Auspressens 5 Mal wiederholt worden war, liess sich schweflige Säure mittels Jodstärke kaum mehr nachweisen; auch das noch anhaftende (saure?) Kaliumsulfat war äusserst gering, wie die nachfolgenden Analysen beweisen:

1) Ueber die Bereitung s. die vorangehende Mittheilung.

2) Bamberger und Kraus, diese Berichte 29, 1835.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NSO_3K \cdot NHSO_3K$.

Procente: K 22.67, N 8.14, S 18.6, abspaltbare H_2SO_4 56.95
 Gef. » » 22.3, 22.4, » 7.48, 7.58, » 19.5, » » 54.9, 54.8.

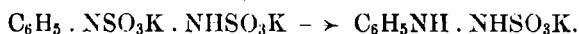
Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in das benzoldiazosulfonsaure Kalium.



3.4 g des ersteren wurden mit 3 g doppeltnormaler Natronlauge und 5 g Wasserstoffsperoxyd (von 1.5 pCt.) eine Stunde lang schwach erwärmt; beim Erkalten krystallisirt reines Fischer'sches Salz (etwa 2 g) in gelben Schuppen aus, deren Filtrat reichliche Mengen Schwefelsäure enthält.

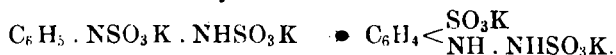
Die nämliche Umwandlung kann auch durch Alkali allein bewirkt werden, wie folgender Versuch beweist: 1 g völlig farbloses Phenylhydrazindisulfonat wurde in kaltem Wasser gelöst, mit 20 Tropfen doppeltnormaler Natronlauge alkalisirt und auf dem Wasserbad einige Zeit schwach erwärmt. Das in reichlicher Menge entstehende Diazosulfonat scheidet sich noch während des Erhitzens aus der tief gelb gefärbten Lösung ab; nach dem Erkalten abgesaugt und ein Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, war es rein. Das abgespaltene Sulfit ist im Filtrat leicht nachweisbar.

Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in das phenylhydrazinmonosulfonsaure Kalium.



3 g des ersteren werden in 10 g Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens conc. Salzsäure aufgeköcht. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Strecker'sche Salz in weissen Nadeln. Sein Verhalten gegen Fehling's Lösung, die beim Erwärmen mit Säuren stattfindende Bildung von Phenylhydrazin, endlich der mittels Wasserstoffsperoxyd zu bewirkende Uebergang in das gelbe Diazosulfonat liessen an der Identität keinen Zweifel.

Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in »sulfanilsäure-hydrazosulfonsaures« Kalium.



2 g unseres Salzes wurden unter Zusatz von 1 g Kalilauge (30 pCt.) in 5 g Wasser gelöst und auf 90° erhitzt. Dabei schied sich zuerst das gelbe Benzoldiazosulfonat aus; dasselbe ging aber allmählich unter Gasentwicklung wieder in Lösung, indem zugleich deutlicher Diphenylgeruch bemerkbar wurde. Als nach 24-stündigem Erwärmen nach dem Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, ward filtrirt und das Reactionsproduct durch Alkoholzusatz gefällt. Nach einmaligem

Umlösen war das Salz weiss. Es zeigte die von v. Pechmann¹⁾ dem sulfonphenylhydrazinmonosulfonsauren Kalium zugeschriebenen Eigenschaften, reducirte Fehling's Lösung schon in der Kälte und lieferte, mit Salzsäure gekocht, kein Phenylhydrazin, sondern dessen so leicht krystallisirende *p*-Sulfonsäure, welche an ihren bekannten Eigenschaften unschwer zu erkennen war.

Versuche, die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lediglich durch Kochen der wässrigen Lösung unseres Salzes oder durch Erhitzen des trockenen Präparats herbeizuführen, waren erfolglos.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

67. J. Herzig und F. Schiff: Zur Kenntniss des Guajakharzes.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Eine Publication von Doebner und Luecker²⁾ über das Guajakharz veranlasst uns behufs Wahrung unseres Rechtes auf dieses Arbeitsgebiet folgende Bemerkungen zu machen.

Schon vor Jahren hat der Eine von uns³⁾ die Bestandtheile des Guajakharzes und seiner Destillationsproducte studirt und dabei unter Anderem das Guajol als Tiglinaldehyd charakterisirt.

Seit einiger Zeit wieder mit dem Guajakharz beschäftigt, haben wir bei der Guajakharzsäure ein Resultat erhalten, welches mit den Ergebnissen von Doebner im Widerspruch steht. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar, da sich wahrscheinlich beide Beobachtungen in Einklang werden bringen lassen. Durch Acetylierung konnten wir in der Guajakharzsäure zwei freie Hydroxylgruppen nachweisen, während die Benzoylverbindung von Doebner nur eine derartige Gruppe indicirt. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen wir die Darstellung und Analyse der Benzoylverbindung wiederholen. Wenn dieselbe in der That ein Monobenzoylderivat ist, so ist trotzdem noch immer die Möglichkeit vorhanden, dass sich diese Verbindung weiter acetyliren lässt. Letzters halten wir sogar für wahrscheinlich, weil die Benzoylierung nach Schotten-Baumann vor sich ging, und es bekannt ist, dass sich bei der Guajakharzsäure mit grosser Vorliebe das saure Salz $C_{18}H_{25}KO_4$ bildet. Es wären übrigens ausserdem andere Möglichkeiten zu erwägen, wodurch eine Uebereinstimmung beider Beobachtungen hergestellt werden könnte.

¹⁾ Diese Berichte 28, 866.

²⁾ Archiv. d. Pharmac. 234, 593. — Ref.: Centralblatt 1897 I, 167.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 3, 118, 822, 825.