

säure übergeführt wird. Letztere liefert ebenfalls bei der Combination mit Tetrazoverbindungen blaue Farbstoffe.

Auch aus dem durch Reduction des Benzoyldinitro- α -naphthalids zu erhaltenden μ -Phenylhomologen der Meldola-Streatfield'schen Base wird durch Sulfuriren eine Sulfosäure gewonnen, die blaue Farbstoffe giebt. Die Vereinigung der Säuren mit den Tetrazoverbindungen geht leicht und glatt von Statten.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe in der Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure müssten noch weitere Versuche entscheiden. Vermuthlich befindet sie sich in β_4 oder β_3 , H_2N in α_2 . Die Säure wäre dann zu vergleichen mit der bei der Reduction der Dinitroacetyl- α_1 -naphthylamin- β_4 -sulfosäure des D. R.-P. 87619 zu erhaltenden Säure oder müsste mit einer der Säuren identisch sein, die aus der $\alpha_1\beta_1$ -Naphthylendiamin- β_4 -, bezw. - β_3 -Sulfosäure durch Behandlung mit Eisessig¹⁾, Nitrirung und Reduction, oder aus den Monoacetyl- $\alpha_1\alpha_2$ -diamidosulfosäuren der D. R.-P. 66354 und 74177 durch Acetylierung, Nitrirung, Reduction etc., oder Combination mit Diazoverbindungen, Reduction der gebildeten Farbstoffe, Einwirkung von Eisessig etc. darzustellen sind.

Die vorstehenden Versuche wurden bereits vor längerer Zeit im technologischen Institute der Universität Berlin (Director: Hr. Geheimer Regierungsrath Prof. Wichelhaus) ausgeführt.

370. Dimitter W. Gerilowski: Ueber Syn-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure.

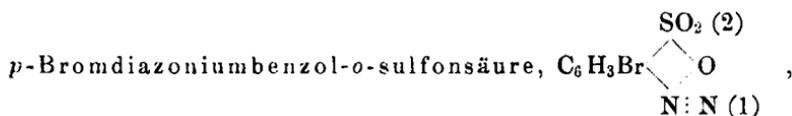
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Fürstlichen Militär-Schule zu Sofia, Bulgarien.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Trotz der Fortschritte, welche die Diazochemie in der letzten Zeit gemacht hat, kennt man nur wenige reine, feste, normale oder Syn-Diazotate. Ja, ihre Zahl beschränkt sich auf die von mir vor vier Jahren isolirten Syn-Diazotate aus Diazosulfanilsäure und Diazobenzolorthosulfonsäure²⁾. Inzwischen habe ich das Studium der Diazoverbindungen aus halogenisirten Anilinsulfonsäuren in Angriff genommen und berichte hiermit über die Syn-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure, sowie über die stereoisomeren Anti-Diazotate.

¹⁾ D. R.-P. 57942.

²⁾ Diese Berichte 28, 2002; 29, 1075.



welche unter dem Namen *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure bekannt ist, wird besser nicht nach den vorliegenden Literaturangaben¹⁾ durch Diazotiren der *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure mit salpetriger Säure, sondern durch Diazotiren ihres Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit auf folgende Weise dargestellt.

5 g wasserfreie, nach Kreis bereitete *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure wird in verdünntem Ammoniak unter schwachem Erwärmen gelöst, mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge (1.5 g) Natriumnitrit vermischt und dann unter Umrühren in überschüssige, kalte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Es bilden sich sehr schnell Kryställchen, die zum Theil als baumartig zusammengewachsene Nadeln auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, theils, und zwar in überwiegender Menge, als sechsseitige, längliche, schwere Plättchen niederfallen. Man filtrirt, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser, bis das auslaufende Waschwasser neutral reagirt, und lässt sie auf einer Thonplatte im Exsiccator über Schwefelsäure trocknen. Auf diese Weise werden etwa 75 pCt. der theoretischen Menge reiner *p*-Bromdiazoniumbenzolorthosulfonsäure gewonnen.

p-Bromdiazoniumbenzolorthosulfonsäure stellt kleine, weisse, seidenglänzende, sechsseitige, längliche Täfelchen dar, die in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer und in Aether nicht löslich sind und sich am Licht langsam röthen. Die wässrige Lösung reagirt neutral, nimmt aber beim Stehenbleiben saure Reaction an; durch Erhitzen wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Mit alkalischem β -Naphthol kuppelt sie feuerroth mit goldenem Schimmer.

Die Explosibilität der *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure ist geringer als die der Diazoniumsulfanilsäure: sie verpufft nämlich erst bei 149° und zwar nur schwach, während die Letztere bei 124° explodirt. Durch Schlag konnte die bromirte Säure überhaupt nicht zur Explosion gebracht werden.

0.2320 g Sbst.: 23.3 ccm N (19.5°, 769 mm).

$C_6H_3BrN_2SO_3$. Ber. N 10.65. Gef. N 10.70.

Kryoskopische Bestimmung: 0.0874 g Sbst., 39.93 g Wasser: 0.015° Depression. — 0.0923 g Sbst., 31.78 g Wasser: 0.022° Depression.

$C_6H_3BrN_2SO_3$. Ber. Mol.-Gew. 263. Gef. Mol.-Gew. 277, 252.

Ionenzahl: 0.95 und 1.05, also rund 1.

¹⁾ Limpricht, Ann. d. Chem. 181, 197 (1876); Thomas, Ann. d. Chem. 186, 130; Bahlmann, Ann. d. Chem. 186, 312; Borns, Ann. d. Chem. 187, 371.

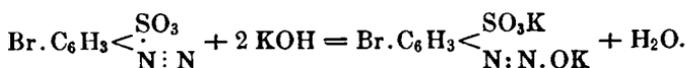
Die Säure ist also als undissociirtes einheitliches Molekül $C_6H_3BrN_2SO_3$ auch in wässriger Lösung vorhanden; sie kann schon deshalb nur ein inneres Salz sein, entsprechend der obigen Diazonium-

formel $Br \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} SO_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N:N \end{array} \right\rangle$, wie dies schon früher von mir für die gewöhnliche Diazobenzolsulfonsäure nachgewiesen worden ist.

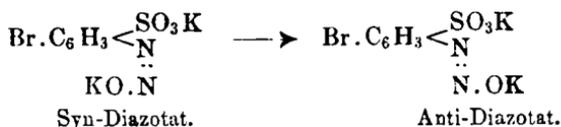
Gegen die Diazoformel $C_6H_3Br \left\langle \begin{array}{c} N:N \\ SO_2 \end{array} \right\rangle O$ und für die Diazoniumformel spricht Folgendes: 1. Die Verbindung bildet sich in saurer Lösung wie alle anderen Diazoniumsalze und verwandelt sich in Diazoverbindungen (Diazotate) unter denselben Bedingungen, unter welchen sich überhaupt Diazonium in Diazo umwandelt; 2. sie reagirt neutral trotz dem Vorhandensein der stark sauren Sulfogruppe; die Letztere muss also durch eine stark basische Gruppe neutralisirt sein. Dies kann aber nur durch das stark positive Diazonium und nicht durch die Diazogruppe geschehen, welche Letztere nach meinen, mit Prof. Hantzsch ausgeführten Untersuchungen, umgekehrt schwach sauer ist; 3. sie verhält sich überhaupt ebenso, wie die nicht bromirte Diazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure, also wie ein »inneres Salz«, und muss daher auch eine betaïnartige Constitution besitzen.

Stereoisomere Diazotate der Parabromdiazobenzolortho-sulfonsäure.

Die Alkalisalze der *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure bilden sich bei der Einwirkung von Alkalihydraten auf *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure nach der Gleichung:



Dabei entstehen zuerst die labilen, direct kuppelnden Syn-Diazotate, welche sich alsdann durch die Einwirkung der Wärme in die stabilen, nicht direct kuppelnden Anti-Diazotate umwandeln:



Die Alkalidiazotate aus der bromirten Säure sind im Allgemeinen den ihnen entsprechenden Alkalidiazotaten aus der bromfreien Säure und aus der Diazoniumsulfanilsäure sehr ähnlich, aber viel stabiler als die Letzteren. Die bromirten Syn-Diazotate gehen z. B. in festem

Zustände bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur äusserst langsam in Anti-Diazotate über; sie isomerisiren sich leicht erst über 100°. In wässriger Lösung sind auch diese Syn-Diazotate in drei Ionen gespalten. Die Syn- und Anti-Diazotate verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinspatel fast ebenso stark wie die *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure selbst, sodass eine verschiedene Explosibilität nicht als durchgreifender Unterschied von Diazonium- und Diazo-Verbindungen angesehen werden kann.

1. Syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Natrium,

$$\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + \text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{NaO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$

Dieses Diazotat wird auf dieselbe Weise erhalten, wie ich früher die Syn-Diazotate der Diazosulfanilsäure und der Diazobenzol-*o*-sulfonsäure dargestellt habe. Man bereitet sich zuerst eine möglichst concentrirte wässrige Lösung aus reinstem Natronhydrat, sondert einen kleinen Theil (etwa 20 ccm) derselben ab und verdünnt ihn mit dem dreifachen Volumen Wasser. Alsdann wird *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure (etwa 5 g) in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit kaltem Wasser durchnässt, bis zur Eisbildung abgekühlt, mit der unter 0° abgekühlten verdünnteren Natronlauge überschichtet und, unter fortwährendem Schütteln in der Kältemischung, gelöst. Hierauf bereitet man sich aus dem Rest der verdünnten Lauge und dem gleichen Volumen der concentrirten Lauge eine mässig concentrirte Lauge, lässt sie unter 0° abkühlen und fügt dieselbe in kleinen Portionen zu dem völlig klaren Kolbeninhalt unter Schütteln und guter Kühlung hinzu. Diese zweite, mässig concentrirte Natronlauge hat den Zweck, der Erwärmung, die sich bei dem Zusatz der concentrirten Lauge bilden würde, vorzubeugen. Nunmehr wird die concentrirte Lauge anfangs vorsichtig in kleinen Portionen unter Schütteln und ebenfalls unter guter Kühlung hinzugefügt, bis sich die ersten Kryställchen am Boden des Kolbens zeigen. Alsdann lässt man den Kolben in der Kältemischung 1½ Stunden ruhig stehen, wobei sich das Diazotat auf dem Boden des Kolbens als schwerer sandartiger Niederschlag absetzt, welchen man, nachdem die Mutterlauge abgossen worden ist, mittels der Saugpumpe, unter sorgfältigem Ausschluss saurer Gase, und selbst von Kohlensäure, durch ein mit Natronlauge präparirtes Filter filtrirt und mit kaltem, absolutem Alkohol 4–5-mal unter Umrühren auswäscht. Die Krystalle werden noch nass in dünner Schicht auf einer Thonplatte möglichst rasch ausgebreitet, ausgepresst und in einem Natronkalk-Exsiccator getrocknet. Die schnell und gut ausgepressten Antheile behalten ihre ursprüngliche Farbe bei, während der langsamer getrocknete Theil sich auf der Oberfläche meist etwas röthlich färbt.

Syn-Parabromdiazobenzolorthosulfonsaures Natrium bildet fahlgelbe, feine Kryställchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welche, trocken der Luft und dem Lichte ausgesetzt, sich schwach röthlich färben. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, kuppelt augenblicklich stark mit alkalischem β -Naphthol und färbt die Haut gelblich-roth. Auf dem Platinspatel erhitzt, verpufft das Salz schwach. An sich ist es ziemlich stabil, da es sich weder am Licht, noch an der Luft, noch im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verändert, bezw. nicht zu Anti-Diazotat isomerisirt: nach einem Jahr kuppelte es mit alkalischem β -Naphthol noch ebenso stark wie das frische Salz.

Analyse I, II und III stammen von Präparaten von verschiedener Darstellung.

I. 0.0860 g Sbst.: 0.0363 g Na_2SO_4 . — 0.2954 g Sbst.: 0.1239 g Na_2SO_4 , 0.1662 g Sbst.: 12.2 ccm N (16° , 714.5 mm). — 0.3742 g Sbst.: 28 ccm N (16° , 719 mm). — II. 0.1731 g Sbst.: 0.0730 g Na_2SO_4 . — III. 0.1830 g Sbst.: 0.0766 g Na_2SO_4 .

$\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 13.41,

N 8.16.

Gef. » 13.67, 13.59, 13.66, 13.56, » 8.02, 8.24.

Kryoskopische Untersuchung. Die dazu verwandten Mengen des wasserhaltigen Diazotates wurden auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

31.17 g Wasser. 0.3372 g Diazotat (= 0.3197 wasserfrei). $\Delta = 0.168^\circ$.

31.36 » » 0.0691 » » (= 0.0655 »). $\Delta = 0.035^\circ$.

31.36 » » 0.0852 » » (= 0.0807 »). $\Delta = 0.0445^\circ$.

Ionenzahl: 2.80, 2.86, 2.95.

Mol.-Gewicht. Ber. 325. Gef. 348, 340, 330.

Zu Folge der Leitfähigkeitsbestimmungen bei 0° ist das syn-*p*-bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaure Natrium etwa in demselben geringen Betrag hydrolysisirt, wie das syn-diazobenzol-*p*-sulfonsaure Natrium¹⁾.

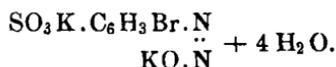
2. Anti-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Natrium.

Ich habe versucht, dieses Diazotat auf dieselbe Weise zu erhalten, wie die Alkali-anti-diazotate der Diazosulfanilsäure, also indem ich zuerst das Syn-Diazotat herstellte und es sammt der Mutterlauge zum Sieden erhitzte. Hierbei lagert sich das Syn-Diazotat allerdings in Anti-Diazotat um, aber nach dem Erkalten gelatinirte die ganze Masse, in welcher sich nur sehr kleine Wärzchen bemerkbar machten. In verdünnterer, wässriger oder alkoholischer Lösung scheidet sich überhaupt kein festes Salz aus. Die Wärzchen bestanden aus Anti-Diazotat, denn nachdem sie von der Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol gewaschen worden waren, kuppelten sie mit alkalischem β -Naphthol nicht direct, wohl aber stark nach vorherigem An-

¹⁾ Diese Berichte 29, 746.

säuern und Neutralisation mit Natronlauge. Analysenrein lässt sich dieses Natrium-anti-diazotat ebensowenig wie das Anti-Natriumsalz der bromfreien Säure¹⁾ erhalten.

3. Syn-Parabromdiazobenzolorthosulfonsaures Kalium,



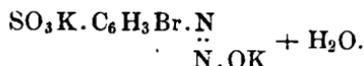
Man bereitet es auf dieselbe Weise, wie das ihm entsprechende Natriumdiazotat aus mit Alkohol gereinigtem Kaliumhydrat. Die Krystalle des Kaliumsalzes erscheinen zuerst langsam als gekreuzte, scharfspitzige Täfelchen, vermehren sich aber nach und nach, sodass nach einstündigem Stehen in der Kältemischung sich das Diazotat fast quantitativ ausscheidet. Da die Krystalle nicht so fein und dazu viel härter sind, als die des Natriumsalzes, lassen sie sich leicht filtriren und mit absolutem Alkohol auswaschen; sie werden im Kalihydrat-Exsiccator auf der Thonplatte schon nach zwei Tagen vollständig trocken.

Syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium bildet sehr kleine, spitzige Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich an der Luft und am Lichte sehr langsam schwach röthlich färben. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel verpufft das Salz schwach. Gleich dem Natriumsalz färbt es die Haut gelblich-roth und kuppelt mit alkalischem β -Naphtol. Im Exsiccator isomerisirt es sich im Gegensatz zu dem Kaliumsalz der Diazosulfanilsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Nach sieben Monaten kuppelte es noch ebenso stark wie das frische Salz. Erst über 100° isomerisirt es sich leicht.

0.3061 g Sbst.: 0.1258 g K_2SO_4 . — 0.2251 g Sbst.: 0.0922 g K_2SO_4 .
— 0.4674 g Sbst.: 0.1952 g K_2SO_4 . — 0.2303 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 702 mm).
— 0.3144 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 717.5 mm). — 0.3364 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 712 mm).

$\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. K 18.26, N 6.52.
Gef. » 18.45, 18.39, 18.31, » 6.80, 6.60, 6.67.

4. Anti-*p*-Bromdiazobenzolorthosulfonsaures Kalium,



Anti-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium wird am besten erhalten, wenn man die nach obiger Vorschrift bereitete Synsalz-lösung bei Beginn ihrer Krystallisation mit etwas Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und erkalten lässt. Dabei bilden sich zuerst einzelne kleine, gekreuzte Täfelchen, welche nachher zu einer Druse

¹⁾ Diese Berichte 29, 1076.

zusammenwachsen. Wenn man vor dem Erhitzen nicht etwas verdünnt, bilden sich die Krystalle zu rasch und fallen deshalb zu klein aus. Wenn andererseits das Antidiazotat aus der etwas zu verdünnten Lösung nicht auskrystallisiren will, so kann man durch einen Tropfen concentrirtester Kalilauge die Krystallisation anregen. Die schwere Krystalldruse des Anti-Kaliumsalses wird, nachdem die Mutterlauge abgegossen worden ist, mit absolutem Alkohol decantirt, filtrirt und auf oben beschriebene Weise gewaschen und getrocknet.

Anti-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium bildet dunkelgrünlich-gelbe, harte, spitzige, in horizontaler Richtung treppenförmig gestreifte, bis centimeterlange Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und an der Luft, sowie am Lichte unveränderlich. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel ebenso stark wie das syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaure Kalium, spinnengewebeartige Kohle hinterlassend. Mit β -Naphтол kuppelt es nicht; wohl aber geht es, wie alle anderen Anti-Diazotate, durch Ansäuern in die Diazoniumverbindung über, welche nunmehr mit alkalischem β -Naphтол stark kuppelt.

0.1060 g Sbst.: 0.0498 g K_2SO_4 . — 0.1730 g Sbst.: 0.0806 g K_2SO_4 . — 0.1835 g Sbst.: 12.4 ccm N (14.2°, 713.6 mm). — 0.1044 g Sbst.: 7.1 ccm N (13.5°, 722.7 mm).

$SO_3K.C_6H_3Br.N_2.OK + H_2O$. Ber. K 20.85, N 7.48.
Gef. » 20.55, 20.92, » 7.50, 7.60.

371. L. Albiano und D. Trasciatti: Ueber ein neues Derivat des Glykocolls.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Als Ziel folgender Untersuchungen haben wir uns die Darstellung und das Studium der Amidoglyceride vorgesetzt, welche bis jetzt weder dargestellt, noch in Pflanzen- oder Thier-Organismen gesucht, bezw. aufgefunden worden sind.

Zunächst wurde die Synthese des dem Glykocoll entsprechenden Productes unternommen. Werden Essigsäure und Glycerin erhitzt, so gelangt man, wie bekannt, bei beendigter Reaction zur Bildung von Triacetin; wir stellten uns daher die Frage nach dem Vorgang bei Erhitzung, unter gehöriger Vorsicht, von Glycerin und Glykocoll. Als Resultat erhielten wir Elimination von Wasser und einer kleinen