

verküpen und liefert dann auf Wolle eine grüne Färbung. Die salzsaure Lösung gibt mit Chlorzink ein schwer lösliches, in sehr feinen, violetten Nadelchen krystallisierendes Doppelsalz, welches durch reichlichen Wasserzusatz dissoziiert. Auch mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid entstehen schwer lösliche Doppelverbindungen.

29. Julius Tröger und Georg Puttkammer. Über gefärbte Hydrazin-sulfonsäuren.

(Eingegangen am 21. Dezember 1906).

In verschiedenen Mitteilungen¹⁾, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit anderen veröffentlicht hat, ist gezeigt worden, daß beim Einleiten von Schwefligsäure-Gas in eine Diazo-*m*-toluolsalzlösung eine blutrote Sulfonsäure entsteht, die nach ihren Eigenschaften und Umsetzungen als eine Hydrazinsulfonsäure einer Azoverbindung gemäß der Formel $C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.NH.SO_3H$ aufzufassen ist. Dieser abnorme Prozeß wird vermutlich in mehreren Phasen vor sich gehen, indem Schwefligsäure auf das obige Diazosalz erst reduzierend und sulfurierend einwirkt und dann sofort eine Kuppelung der hierbei entstehenden Hydrazinsulfonsäure $C_7H_7.NH.NH.SO_3H$ mit noch nicht in Reaktion getretenem Diazosalz erfolgt. Das Auffallende an einer solchen Sulfonsäure ist entschieden ihre blutrote Farbe, doch liegen ähnliche Beobachtungen von seiten der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. vor. Laut Patent No. 163447 ist genannte Firma zu gefärbten Hydrazinsulfonsäuren der Anthrachinonreihe gelangt, welche die SO_3H -Gruppe am Stickstoff gebunden enthalten. Der Weg, den genannte Firma zur Darstellung solcher Hydrazinsulfonsäuren einschlägt, ist der gleiche, den wir schon vor Erscheinen der obigen Patentmitteilung benutzt hatten, um die Konstitution unserer fraglichen Sulfonsäure aufzuklären. Wenn wir nunmehr diese Methode angeben, die wir hierzu anwandten und die im Grunde mit derjenigen der obengenannten Firma identisch ist, die aber schon von dem Einen von uns vor Jahren experimentell zum Aufbau der roten Sulfonsäure versucht wurde, so geschieht es nicht um nachträglich irgend welche Prioritätsansprüche bezüglich des Aufbaus gefärbter Hydrazinsulfonsäuren geltend zu machen, sondern lediglich, um den

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 297 und 72, 511, ferner Arch. u. Pharm. 244, 302—307, 307—312, 312—325 und 326—335. (Die in der Abhandlung Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 306 vermutete Konstitutionsformel erwies sich als falsch.)

durch frühere Mitteilungen schon erbrachten Beweis für die Konstitution der roten Sulfonsäure nur noch weiter zu stützen und gleichzeitig einen neuen Weg anzugeben, wie man zu solchen gefärbten Hydrazin-Sulfonsäuren gelangen kann.

Daß in der bei Einwirkung von Schwefligsäure auf Diazo-*m*-toluolsalzlösung entstehenden blutroten Verbindung eine Hydrazin-sulfonsäure von der Zusammensetzung $C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.NH.SO_3H$ vorliegt, erhellt aus ihrem Verhalten gegen HgO bzw. Ag_2O . Das in wäßriger Lösung mit frisch gefälltem HgO oxydierte Kaliumsalz der Sulfonsäure gibt ein gut krystallisierendes Kaliumsalz $C_7H_7.N:N.C_7H_6.N:N.SO_3K$, dessen freie Sulfonsäure nicht mehr wasserunlöslich und nicht mehr stark gefärbt ist. Reduziert man hingegen dieses Kaliumsalz mit $NH_4.SH$, so fällt Mineralsäure wieder die ursprüngliche blutrote Sulfonsäure aus. Es liegt hier der außergewöhnliche Fall vor, daß durch Addition von 2 Wasserstoffatomen ein intensiver Farbstoff entsteht, der durch Entziehung dieser beiden Wasserstoffatome verschwindet. Auffallend ist ferner der Einfluß der beiden Wasserstoffatome auf die Löslichkeit der Sulfonsäure in Wasser. Die Hydrazinsulfonsäure $C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.NH.SO_3H$ ist in Wasser fast unlöslich, die Sulfonsäure $C_7H_7.N:N.C_7H_6.N:N.SO_3H$ hingegen ist wasserlöslich. Eliminiert man die beiden leicht oxydablen Wasserstoffatome der Hydrazinsulfonsäure, indem man diese in gelinde erwärmte ammoniakalische Silberlösung einträgt, so erfolgt unter prachtvoller Silber Spiegelbildung die Bildung des Silbersalzes $C_7H_7.N:N.C_7H_6.N:N.SO_3Ag$. Auch aus diesem Silbersalz läßt sich durch Reduktion die ursprüngliche blutrote Hydrazinsulfonsäure wieder gewinnen. Einen weiteren Beweis für den Hydrazincharakter, unserer roten Sulfonsäure bildet ihr Verhalten gegen salpetrige Säure einerseits sowie gegen Aldehyde und Ketone andererseits. Trägt man z. B. festes pulverisiertes $NOONa$ in die in Alkohol und Schwefelsäure¹⁾ suspendierte Sulfonsäure ein, so gelangt man zu einem prächtig krystallisierenden Azid von der Zusammensetzung $C_7H_7.N:N.C_7H_6.N \begin{matrix} \nearrow N \\ \vdots N \\ \searrow N \end{matrix}$.

Läßt man aromatische Aldehyde auf die in Eisessig bzw. Alkoholschwefelsäuremischung suspendierte Hydrazinsulfonsäure bei Wasserbadwärme einwirken, so gelangt man zu stahlblauen oder canthariden-grünen, krystallinischen Verbindungen, in denen intensiv gefärbte Schwefelsäureverbindungen der entsprechenden Hydrazone $C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.N:CHR$, H_2SO_4 vorliegen. Ammoniak macht aus diesen

¹⁾ Dieses Gemisch von Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt die Abspaltung der SO_3H -Gruppe aus der Hydrazinsulfonsäure und wirkt günstiger als freie Mineralsäuren, die meist eine weitere Zersetzung bedingen.

salzartigen Verbindungen bereits in der Kälte orangefarbene bis tiefcarminrot gefärbte Hydrazone frei, die sich meist aus Alkohol oder Benzol vorzüglich krystallisieren lassen und, wie weiter unten gezeigt wird, sich ausgezeichnet zur Identifizierung der Sulfonsäure verwerten lassen. Zu gleichem Zwecke können übrigens auch die Salze der Sulfonsäure mit organischen Basen dienen, da solche Salze vorzüglich krystallisieren und einen bestimmten Schmelzpunkt aufweisen. Nachdem die Bildung der blutroten Hydrazinsulfonsäure, deren Konstitution in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand falsch gedeutet war, durch einen Zufall erkannt war, lag es selbstverständlich nahe, auch andere Diazosalze, die sich aus primären aromatischen Aminen bereiten ließen, hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefligsäure zu prüfen. Allerdings boten sich für diese Versuche wenig Aussichten, da ja bei der bekannten Gattermaanschens Sulfinsäuresynthese, die der eine von uns wiederholt mit sehr gutem Erfolge benutzt hat, nie solche abnormen Erscheinungen wie bei dem Diazom-toluol beobachtet worden waren. Daß aber das Diazo-*m*-toluol nicht die einzige Ausnahme ist, lehrte die Bildung einer zweiten blutroten Hydrazinsulfonsäure $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$, die durch Einleiten von Schwefligsäure-Gas in eine Diazobenzolsalzlösung dann entsteht, wenn kein allzugroßer Überschuß an freier Mineralsäure in der Diazolösung vorhanden und letztere nicht zu stark verdünnt ist. Ist die Verdünnung zu groß, so entsteht das von Königs beschriebene Sulfazid, dessen Konstitution, $C_6H_5.NH.NH.SO_2.C_6H_5$, von E. Fischer aufgeklärt wurde und das eine rein weiße kristallinische Verbindung darstellt. Daß diese Verdünnung der Grund zur Entstehung zweier ganz verschiedener Verbindungen ist, lehrte ein Versuch, bei dem ein Anteil einer Diazobenzolsalzlösung beim Einleiten von Schwefligsäure-Gas die rote Hydrazinsulfonsäure ergab, während ein anderer Anteil der gleichen Diazolösung beim Versetzen mit wäßriger Schwefligsäure das weiße Sulfazid lieferte. Ist in der Diazolösung ein reichlicher Überschuß von Mineralsäure bei hinreichender Verdünnung vorhanden, so kann man fortgesetzt Schwefligsäure in eine solche Lösung einleiten, ohne die Abscheidung einer roten Hydrazinsulfonsäure zu beobachten, es liegt dann in der klaren Flüssigkeit Diazobenzolsulfid vor. Wie man eine gute Ausbeute an der roten Hydrazinsulfonsäure erreicht, ist in einer ¹⁾ der früheren Mitteilungen schon beschrieben worden.

Im Nachstehenden soll nun gezeigt werden, daß die beiden vorgenannten Hydrazinsulfonsäuren $C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.NH.SO_3H$ bzw. $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$ sich auch auf rein synthetischem Wege

¹⁾ Arch. d. Pharm. **244**, 309.

aufbauen lassen, so daß hiermit jeder Zweifel über die Konstitution der genannten Verbindungen wegfällt. Der Weg, den wir einschlugen war der folgende. Wir diazotierten Amidoazobenzol bzw. Amidoazotoluol (aus *m*-Toluidin bereitet), ließen die Diazolösung in eine mit Pottasche versetzte Kaliumsulfidlösung einfließen und reduzierten, nachdem das zunächst ausgefallene labile Kaliumsalz durch längeres Stehen in das stabile Kaliumsalz umgelagert war, das letztere mit Schwefelammonium in gelinder Wärme, worauf Mineralsäure die rote Sulfonsäure abschied. Bei der Reinigung und Identifizierung dieser Hydrazinsulfonsäuren wurden verschiedene, schon früher beschriebene Verbindungen verwertet.

Azobenzol-*p*-hydrazinsulfonsäure, $C_{12}H_{12}O_3N_4S = C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$. Diese früher durch Einleiten von Schwefligsäure in eine Diazobenzolsalzlösung gewonnene Sulfonsäure haben wir jetzt auf synthetischem Wege hergestellt, indem wir Amidoazobenzol diazotierten und die kalte filtrierte Diazolösung in eine mit Kaliumcarbonat versetzte Kaliumsulfidlösung einfließen ließen. Hierbei entsteht ein orangefarbener Niederschlag, welcher das labile diazosulfonsaure Salz darstellt. Bleibt dieses Salz mit der Flüssigkeit längere Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Tag) in Berührung, so resultiert das stabile azobenzol-diazosulfonsaure Kalium, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N:N.SO_3K$, welches aus heißem Wasser in rotgelben Kryställchen¹⁾ erhalten wird.

0.0848 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.0264 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_{12}O_3N_4SK$. Ber. K 11.92. Gef. K 11.78.

Wird das vorgenannte stabile Salz in möglichst konzentrierter Lösung einige Zeit mit wäßrigem Schwefelammonium in gelinder Wärme digeriert und dann die erkaltete Lösung mit Salzsäure angesäuert, so gelangt man zu derselben blutroten Hydrazinsulfonsäure²⁾, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.NH.SO_3H$, die beim Einleiten von Schwefligsäure in eine nicht zu verdünnte und nicht zu viel freie Säure enthaltende Diazobenzolsalzlösung resultiert. Daß dies tatsächlich der Fall ist, konnte durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften verschiedener schon früher beschriebener Derivate dieser Sulfonsäure bewiesen werden. Ein aus der Hydrazinsulfonsäure mit essigsäurem Kalium hergestelltes Kaliumsalz der Azobenzol-*p*-hydrazinsulfonsäure, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.NH.SO_3K$, bildete rotgelbe Krystalle mit einem Kaliumgehalt von 11.87 pCt., während obige Formel 11.85 pCt. Kalium verlangt. Das mit essigsäurem Anilin bereite Anilinsalz³⁾ bildete goldgelbe

¹⁾ Ist identisch mit dem Kaliumsalz²⁾, das bei Einwirkung von HgO auf das Kaliumsalz der aus Diazobenzolsalz und Schwefligsäure entstehenden Sulfonsäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ erhalten wird; vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] 72, 531.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 72, 527. ³⁾ Arch. für Pharm. 244, 310.

Krystallblättchen, die bei etwa 166° unter Zersetzung schmolzen. Erhitzt man die trockne Hydrazinsulfonsäure in Eisessigsuspension mit Benzaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht eine prachtvoll blaue Flüssigkeit, aus der beim Erkalten stahlblaue glänzende Nadelchen sich abscheiden, die eine Schwefelsäureverbindung eines Hydrazons darstellen. Das mit Ammoniak freigemachte Hydrazon bildet ein orangefarbenes, aus Benzol in rotgelben blättrigen Krystallen erhaltenes Produkt vom Schmp. 169°. In diesem schon früher¹⁾ beschriebenen Körper liegt somit das Benzylidenazobenzol-*p*-hydrazon. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH:N:CH \cdot C_6H_5$, vor. Das gleichfalls früher²⁾ schon beschriebene, mittels *p*-Nitrobenzaldehyd bereitete Kondensationsprodukt zeigte die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende Verbindung, die bei Einwirkung des genannten Aldehyds auf das durch Umsetzung von Diazobenzolsalz und Schwefligsäure gewonnene Produkt erhalten wird. Es wurden prachtvoll glänzende, rubinrote Nadeln vom Schmp. 173° erhalten, die das *p*-Nitrobenzylidenazobenzol-*p*-hydrazon darstellen. Bemerkt sei hier noch, daß man die Hydrazinsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$, auch noch auf einem dritten Wege, nämlich durch direktes Einleiten von Schwefligsäure in eine Diazolösung des Amidoazobenzols erhalten kann. Hierbei fällt die zuweilen durch Nebenprodukte verunreinigte blutrote Sulfonsäure aus, die sich über ihr Kalium- oder Ammoniumsalz leicht reinigen läßt. Daß in dieser beschriebenen Sulfonsäure eine Hydrazinsulfonsäure vorliegt, geht auch aus der Silberspiegelbildung hervor, welche durch die Sulfonsäure in einer warmen ammoniakalischen Silberlösung entsteht. Alle die hier angeführten Tatsachen beweisen, daß die rote Sulfonsäure $C_{12}H_{12}N_4SO_3$, welche beim Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Diazobenzolsalzlösung entsteht, eine Azobenzol-*p*-hydrazinsulfonsäure darstellt.

2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfonsäure (*m*-Toluolazo-*m*-toluolhydrazinsulfonsäure). Diese Azotoluolhydrazinsulfonsäure,



stellten wir dar, indem wir aus *m*-Toluoldiazoniumchlorid und *m*-Toluidin nach den Angaben von Mehner³⁾ das 4-Amino-2,3'-dimethylazobenzol oder *m*-Toluolazo-*m*-toluidin (gelbbraune, bei 80° schmelzende Nadeln) bereiteten und die Diazolösung desselben in eine Kaliumcarbonat enthaltende K_2SO_3 -Lösung einfließen ließen. Das zunächst hierbei entstehende, labile dimethylazobenzoldiazosulfonsäure Kaliumsalz

¹⁾ Arch. für Pharm. **244**, 328.

²⁾ Arch. für Pharm. **244**, 331.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **65**, 442.

geht, wenn es nach der Bereitung längere Zeit mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung bleibt, in das entsprechende stabile 2.3'-dimethylazobenzol-4-diazosulfonsaure Kalium, $C_7H_7.N:N.C_7H_6.N:N.SO_3K$ (orange-gelbe Fällung), über. Digeriert man schließlich die konzentrierte wäßrige Lösung dieses Salzes mit wäßrigem Schwefelammonium und säuert, nachdem man einige Zeit erwärmt hatte, die erkaltete Flüssigkeit an, so fällt dieselbe blutrote Sulfonsäure, $C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH.NH.SO_3H$, aus, die früher¹⁾ durch direktes Einleiten von Schwefligsäuregas in eine Diazo-*m*-Toluollösung erhalten worden war. Die Identität dieser beiden Produkte wurde durch das *p*-Toluidinsalz²⁾ (dunkelgelbe, bei 154° schmelzende Krystalle), sowie die Schmelzpunkte der mit Benzaldehyd bezw. mit Salicylaldehyd entstehenden Kondensationsprodukte dargetan.

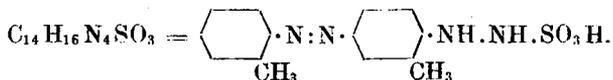
Nachdem es uns nun gelungen war, die beiden blutroten Hydrazinsulfonsäuren, $C_{12}H_{12}N_4SO_3$, bezw. $C_{14}H_{16}N_4SO_3$, die früher durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Diazobenzol- bezw. Diazo-*m*-Toluolsalz Lösung erhalten worden waren, auf einem anderen Wege synthetisch aufzubauen, der keinen Zweifel an der Konstitution dieser Verbindungen mehr zuläßt, lag es nahe, diesen zweiten Weg, der über die stabilen diazosulfonsauren Salze führt, auch bei anderen Amidoazoverbindungen zu versuchen.

Als wir deshalb 2.3'-Dimethyl-4'-amidoazobenzol (Amidoazotoluol des Handels)³⁾ diazotierten, die Diazolösung mit Kaliumcarbonat umsetzten und nach längerem Stehen den orange-gelben Niederschlag sammelten, lieferte dieser nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ein wolliges, orangerotes, mikrokrystallinisches Salz; in dem gemäß der Analyse das 2.3'-dimethylazobenzol-4'-diazosulfonsaure Kalium, $C_7H_7.N:N.C_7H_6.N:N.SO_3K$, vorlag.

0.2232 g Sbst.: 0.0538 g K_2SO_4 .

Ber. K 10.83. Gef. K 10.98.

Reduziert man das Kaliumsalz in wäßriger konzentrierter Lösung durch gelindes Erwärmen mit wäßrigem Schwefelammonium und säuert dann mit Salzsäure an, so resultiert eine tiefrotbraun gefärbte Hydrazinsulfonsäure, die nach Analogie der obigen Sulfonsäuren als eine 2.3'-Dimethylazobenzol-4'-hydrazinsulfonsäure,



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **72**, 511. ²⁾ Arch. d. Pharm. **244**, 306.

³⁾ Dasselbe wurde uns von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle nochmals unsern verbindlichsten Dank sagen.

zu betrachten ist. Mit Ammoniak und Ätzalkalien bezw. Alkalisalzen erhält man schön gelb gefärbte Salze, aus deren Lösungen die Sulfonsäure mit dunkelkirschroter Farbe wieder gefällt wird. Auf ammoniakalische Silberlösung wirkt diese Hydrazinsulfonsäure reduzierend, doch gelingt die Silberspiegelbildung nicht, oder wenigstens nicht so leicht wie bei den oben erwähnten Sulfonsäuren. Wird die Sulfonsäure in einer Alkohol-Schwefelsäure-Mischung mit aromatischen Aldehyden erhitzt, so treten dieselben schönen blauviolettten Färbungen auf, wie man sie bei den oben erwähnten Sulfonsäuren beobachtet. Die weitere Untersuchung dieser sowie analoger Sulfonsäuren setzen wir fort, und wir bitten die verehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen. Analoge Versuche mit Aminoazoxylole, Aminoazonaphthalinen sind schon seit einiger Zeit in Angriff genommen und haben beim Aminoazoxylole auch zu einer blutroten Sulfonsäure geführt; doch sind bei der Darstellung dieser Verbindungen scheinbar vielerlei Dinge zu berücksichtigen, die wir vorläufig noch nicht ganz übersehen, so daß wir uns jetzt mit dieser kurzen Mitteilung begnügen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß solche Hydrazinsulfonsäuren, wenn sie in Eisessig oder Alkohol-Schwefelsäure-Suspension mit aromatischen Ketonen bei Wasserbadwärme kondensiert werden, sehr schön gefärbte Kondensationsprodukte liefern, in denen Schwefelsäure-Verbindungen von Hydrazonen vorliegen. Aus diesen salzartigen Verbindungen macht Ammoniak die Hydrazone frei, die vorzüglich kristallisierende Produkte darstellen und über deren Darstellung und Eigenschaften demnächst weitere Mitteilungen erscheinen werden.

Braunschweig, Technische Hochschule, Dezember 1906.

30. A. Wohl und H. Roth: Über α, α -Dichlor-isopropylalkohol und die Darstellung des Dichlor-aldehyds.

[Mitteilung aus dem organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingeg. am 24. Dezemb. 1906.; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Ehrlich.)

Der α, α -Dichlorisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl}_2$, der zum Milchsäurealdehyd in derselben Beziehung steht, wie das Äthylidenchlorid zum Acetaldehyd, sollte durch Reduktion des jetzt leicht zugänglichen Trichlorisopropylalkohols (Isopral der Elberfelder Farbfabriken) erhältlich sein. Der Versuch zeigte jedoch, daß es sehr schwierig ist, die Reduktion auf der ersten Stufe festzuhalten, und daß vor allem dabei auf dieser Stufe Wasser abgespalten wird, so daß statt des gesuchten Alkohols der Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl}_2$