

bestrahlter Lösung). Es entstehen also Kondensationsprodukte vom Typ der Caramel- und Dextrinkörper.

6. Ein Versuch mit Krystallzucker.

Ein Stück Zucker — ausgesucht große Krystalle — wurde in 3 cm Entfernung von der Quecksilberdampflampe 4 Stdn. bestrahlt. Durch Wärmestrahlung wurde der Zucker 70° warm. Nach der Bestrahlung war der Zucker an der Oberfläche auf der der Lampe zugekehrten Seite gebräunt: deutliche Caramel-Bildung, die sonst erst über 100° einzutreten pfllegt.

7. Schlußbemerkung.

Vergleicht man die durch Ultraviolett-Bestrahlung entstandenen Stoffe mit denen der trocknen Destillation des Zuckers — nach Lippmann, Chemie der Zuckerarten I, 690, entstehen hierbei Acrolein, Furfurol, Metaceton, Aldehyd, CO₂, CO, Caramel u. ä. —, so fällt die weitgehende Übereinstimmung beider Zersetzungen auf. Zusammenfassend kann man wohl sagen: Bei lang andauernder Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Zuckerlösungen entstehen im wesentlichen die nämlichen Produkte wie bei der trocknen Destillation des Zuckers. Das Zuckermolekül wird durch das Trommelfeuer der kurzwelligen (quantenhaften!) Strahlung ebenso zertrümmert wie durch hohe Temperaturen.

Reichenbach O.-L., den 26. August 1924.

339. W. Rodionow und W. Matweew: Über die Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure auf *o*- und *p*-Phenol-sulfonsäuren (I).

[Aus d. Laborat. für Chemie u. chem. Technologie d. pharmazeut. Präparate d. Techn. Hochschule Moskau u. d. Zentrallaborat. d. Anilin-Trustes.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Beim Studium des Nitrierungsprozesses der *p*-Phenol-sulfonsäure haben wir, gleich anderen Forschern¹⁾, die Beobachtung gemacht, daß zur Einleitung der Reaktion die Anwesenheit der salpetrigen Säure unbedingt nötig ist. Nimmt man eine möglichst von Stickoxyden befreite Salpetersäure, so tritt in der ersten Zeit überhaupt keine Nitrierung ein, und die Reaktion fängt nur dann an, wenn die salpetrige Säure irgendwie aus der Salpetersäure entsteht. Man kann die Einleitung der Nitrierungsreaktion auch künstlich stark verlangsamen und sogar ganz zum Stillstand bringen, wenn man zu dem Reaktionsgemisch irgendeinen Körper zugibt, welcher die Bildung der salpetrigen Säure stört oder die entstehende Säure verbraucht.

Setzt man z. B. in 3 Reagensgläser, die mit gleichen Mengen Natrium-*p*-phenol-sulfonat bzw. eines anderen Salzes dieser Säure in wäßriger Lösung versetzt sind, eine und dieselbe Menge 30-proz., von Stickoxyden befreiter Salpetersäure und gibt in das erste Reagensrohr ein Körnchen Natriumnitrit oder ein Stückchen Cu oder dergl. und in das 3. Glas eine geringe Menge eines diazotierbaren Amine, stellt alle 3 Reagensröhren in ein weites, mit Wasser gefülltes Glas und erwärmt dasselbe gelinde, so beobachtet man, daß die Reaktion zuerst im ersten, dann, nach Verlauf einer Zeit, in dem zweiten und endlich, abhängig von der zugesetzten Anin-Menge, im 3. Reagensglas beginnt.

¹⁾ Siehe insbesondere H. Martinsen, Ph. Ch. 50, 385 [1905].

Die einfachste Erklärung, daß bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt eine Nitrosoverbindung entsteht, wird von H. Martinsen in seiner Arbeit (loc. cit.) als unbewiesen verworfen. Die frappante Wirkung der salpetrigen Säure hat uns veranlaßt, das Studium ihrer Wirkung beim Nitrieren wieder in Angriff zu nehmen, in der Hoffnung, daß es uns gelingen werde, entweder Nitrosoverbindungen oder Salpetrigsäure-ester als Zwischenstufen dieser Reaktion festzustellen.

Es wurde eine Reihe von Experimenten mit der technischen *p*-Phenol-sulfonsäure, die bekanntlich vorwiegend aus *p*-Phenol-sulfonsäure neben einer geringen Menge von *o*-Phenol-sulfonsäure besteht, angestellt. Beim Behandeln dieser Säure mit Natriumnitrit in Gegenwart von Schwefelsäure, konnte man jedoch bis jetzt in keinem einzigen Falle das Entstehen der oben erwähnten Verbindungen beobachten; aber es ist uns gelungen, in ganz kleinen Quantitäten einen merkwürdigen Körper zu isolieren. Er war schwach gelb gefärbt und ließ sich aus Salpetersäure umkrystallisieren, wobei er ganz farblos wurde. In kaltem Wasser löst sich diese Verbindung nur sehr schwer auf, etwas besser in heißem, woraus sie beim Erkalten wieder ausfällt.

Die rein weiße Substanz wird beim andauernden Erwärmen auf 100–120° bräunlich und zersetzt sich im Capillarrohr bei ca. 150° unter Aufschäumen und Verpuffen. Der Körper ist in kaltem und warmem Äthylalkohol praktisch unlöslich, ebenso in 80-proz. Essigsäure; dagegen ist er verhältnismäßig leicht löslich in konz. Mineralsäuren, besonders beim Erwärmen. Etwas besser als im Wasser ist diese Substanz in den Lösungen der Neutralsalze (NaNO_2 , Na_2SO_4 usw.) löslich. Beim Erwärmen mit Kupfersulfat zersetzt sich der Körper unter Gasentwicklung. In der Lösung der Schwefelalkalien löst sich die Substanz unter Gasentwicklung, sogar in der Kälte. Der Körper ist schwefel- und stickstoff-haltig. Seine Zusammensetzung ist der Elementaranalyse nach $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$.

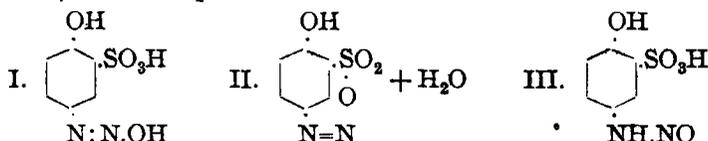
Beim mehrfachen Wiederholen der Reaktion konnte man feststellen, daß die Bildung des oben erwähnten Körpers desto leichter vor sich geht und dessen Ausbeute desto größer wird, je mehr die technische Phenol-sulfonsäure die *o*-Verbindung enthält. Um diese Beobachtung zu bestätigen, wurde nach Obermiller²⁾ die *o*-Phenol-sulfonsäure dargestellt und wie die technische Phenol-sulfonsäure mit Natriumnitrit behandelt. Die Ausbeute an dem obenbeschriebenen Körper stieg auf 75–85% d. Th. Der aus *o*-Phenol-sulfonsäure dargestellte Körper wurde aufs neue ganz sorgfältig untersucht. Nach seinem Verhalten gegen Kupfersulfat und Verpuffen beim Erwärmen konnte man vermuten, daß es sich hier um eine Diazo- oder Isodiazo-verbindung handelt. Diese Vermutung hat sich als richtig erwiesen, und der erste Kupplungsversuch mit einer alkalischen β -Naphthol-Lösung gab eine klare, rote Färbung. Der gebildete Farbstoff wurde, wie üblich, isoliert und färbte Wolle und Seide in klaren roten Tönen an, die durch Kupfersulfat kaum und durch Bichromat nur schwach geändert wurden.

Auf diese Weise konnte man feststellen, daß die salpetrige Säure die *o*-Phenol-sulfonsäure in eine Diazoverbindung überführt. Am einfachsten wäre es anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen die *p*-Diazo-phenol-*o*-sulfonsäure entsteht.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen, wurde aus *p*-Aminophenol durch Sulfieren mit Oleum die bekannte 4-Amino-phenol-2-sul-

²⁾ B. 40, 3637 [1907]; vergl. auch D. R. P. 202 168.

fonsäure dargestellt, diazotiert, die schon von Bennewitz³⁾ beschriebene Diazoverbindung isoliert, durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure gereinigt und mit unserem Körper verglichen. Die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung, sowie der Kupplungsversuch mit β -Naphthol haben ohne jeden Zweifel die Identität der beiden Substanzen bewiesen. Die aus 4-Aminophenol-2-sulfonsäure gewonnene Diazoverbindung wird von Bennewitz (loc. cit.) als Diazohydrat (I) beschrieben. Diese Annahme ist keinesfalls bewiesen, und es ist nicht ausgeschlossen, daß der Körper die Formel eines Diazoanhydrids mit 1 Mol. Krystallwasser (II) oder sogar eines Nitrosamins (III) besitzt. Als hypothetisches Zwischenprodukt wäre hierbei die 4-Nitroso-phenol-2-sulfonsäure anzunehmen.



Eine ähnliche anomale Bildung von Diazoverbindungen ist schon mehrfach⁴⁾ beobachtet worden; so stellten z. B. P. Weselsky und C. Jäger Diazophenol-nitrat aus Phenol bzw. Nitroso-phenol durch Einleiten von NO in Nitroso-phenol in ätherischer Lösung dar, E. Bamberger gewann Diazobenzol-nitrat aus Nitroso-benzol durch Einleiten von NO in die Chloroform-Lösung und Fischer und Hepp erhielten das Diazodiphenylamin-sulfat durch Behandeln des Nitroso-diphenylamins mit überschüssiger salpêtriger Säure sogar in wäßriger Suspension.

Trotzdem hat der Reaktionsverlauf in unserem Fall als unerwartet und kaum vorauszusehen zu gelten, denn in allen oben erwähnten Beispielen operierten die genannten Forscher entweder mit fertigen Nitrosoverbindungen oder in organischen Lösungsmitteln. Wir dagegen haben eine Hydroxylverbindung in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Natriumnitrit mit Schwefelsäure behandelt und aus der *o*-Phenol-sulfonsäure bis zu 85% und aus der *p*-Phenol-sulfonsäure bis zu 50% Ausbeute an Diazoverbindung erhalten.

Beim Studium der Patentliteratur haben wir ein Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer⁵⁾ gefunden, in welchem bei der Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber als Katalysator die Entstehung von 1-Oxy-4-diazo-anthrachinon beschrieben wird. Diese interessante Reaktion unterscheidet sich jedoch von unserem Verfahren durch die hohe Reaktionstemperatur (120—150°) und das Lösungsmittel (Schwefelsäure von 66° Bé.).

Wir haben bereits versucht, unsere Reaktion auf einige andere Phenol-Derivate auszudehnen, und es ist uns auch in einigen Fällen gelungen, qualitativ die Bildung der Diazoverbindung festzustellen. Da wir jedoch unsere Arbeiten noch lange nicht für abgeschlossen halten, so bitten wir die Fachgenossen, uns dieses Gebiet für weitere Untersuchungen noch eine Zeitlang zu überlassen.

Wir halten es für eine angenehme Pflicht, Hrn. Ingenieur N. M. Karawajew für seine ständige Hilfe bei der Ausführung der Analysen auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

³⁾ J. pr. [2] 8, 52.

⁴⁾ P. Weselsky, B. 8, 98 [1875]; C. Jäger, B. 8, 894 [1875]; E. Bamberger, B. 30, 508 [1897]; Fischer u. Hepp, B. 19, 2991 [1886]; 20, 1247 [1887]; Hantzsch, B. 35, 897 [1902].

⁵⁾ D. R. P. 161954.

Beschreibung der Versuche.

4-Diazo-phenol-2-sulfonsäure aus Phenol.

9.4 g Phenol werden auf 60° erwärmt und mit 12.6 g Schwefelsäure von 66° Bé. versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit Wasser auf 50 ccm gebracht, auf 0° abgekühlt und allmählich bei dieser Temperatur mit 10.5 g NaNO₂ in 45 ccm Wasser versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich unter Entwicklung der Stickoxyde gelb, und aus der Lösung fällt nach einer Zeit zusammen mit dem Na-Salz der *p*-Phenol-sulfonsäure in charakteristischen Prismen die 4-Diazo-phenol-2-sulfonsäure aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 50 ccm Wasser bei 40° behandelt, wobei das Na-Salz der *p*-Phenol-sulfonsäure in Lösung geht. Nach dem Erkalten wird die Diazoverbindung abgesaugt, mit kaltem Wasser, das mit etwas Salpetersäure angesäuert ist, nachgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.8–1.2 g = ca. 4–6% d. Th.

4-Diazo-phenol-2-sulfonsäure aus dem Ba-Salz der *o*-Phenol-sulfonsäure.

2.5 g Ba-Salz wurden in 15 ccm Wasser aufgelöst und mit 2.5 ccm verd. Schwefelsäure (25 g H₂SO₄ in 100 ccm) wie üblich ausgefällt. BaSO₄ wurde abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen; das Filtrat samt dem Waschwasser wurde mit 10-proz. Sodalösung so lange versetzt, bis das Kongopapier nicht mehr blau wurde, und dann mit 3.2 g Natriumnitrit (98-proz.) versetzt. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit 16 ccm der Schwefelsäure (der oben erwähnten Konzentration) versetzt.

Die im Anfang des Versuches bemerkbare, nicht zu starke Gasentwicklung hörte gegen den Schluß der Operation gänzlich auf. Das Reaktionsgemisch wurde 1/2 Stde. in eine Kältemischung gestellt; nach Ablauf dieser Zeit begann die Diazoverbindung in prachtvollen Krystallen sich auszuscheiden. Die Niederschlagbildung konnte durch Reiben mit einem Glasstab beschleunigt werden. Nach 1/2-stdg. Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und im Exsiccator getrocknet.

Die Ausbeute betrug 1.70 g = ca. 78% d. Th. und konnte durch die Anwendung von 4 g Nitrit auf ca. 1.85 g, d. h. 85% d. Th. erhöht werden.

Für die Analyse wurde der Körper folgendermaßen gereinigt: 10 g Substanz wurden mit 50 ccm Wasser angeteigt und durch vorsichtigen Zusatz von 10-proz. Sodalösung aufgelöst, dann wieder mit Salpetersäure gefällt, abfiltriert und dann beim Erwärmen in 50 ccm 60-proz. Salpetersäure aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde in 200 ccm Eiswasser eingegossen, wobei die Diazoverbindung in prachtvollen Krystallen ausfiel. Nach 1/2 Stde. wurde der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gründlich nachgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2220, 0.1984 g Sbst.: 0.2691, 0.2389 g CO₂, 0.0515, 0.0569 g H₂O. — 0.3018, 0.3002 g Sbst. ⁶⁾: 0.3225, 0.3189 g BaSO₄. — 0.4867 g Sbst.: 54.74 ccm N (19.2°, 754.55 mm). — 0.4751 g Sbst.: 52.36 ccm N (18.0°, 755 mm).

C₆H₄O₂N₂S. Ber. C 33.01, H 2.77, N 12.85, S 14.70.

Gef. „ 33.06, 32.84, „ 2.60, 3.21, „ 12.76, 12.60, „ 14.67, 14.59.

Wie oben erwähnt, wurde sowohl diese Diazoverbindung als auch die aus der 4-Amino-phenol-2-sulfonsäure gewonnene mit β-Naphthol unter peinlichst genau denselben Bedingungen gekuppelt und die beiden Farbstoffe chemisch und koloristisch geprüft und vollkommen identisch gefunden.

⁶⁾ Die Schwefel-Bestimmung wurde nach Liebig ausgeführt.

2-Diazo-phenol-4-sulfonsäure.

5.15 g Mg-Salz der *p*-Phenol-sulfonsäure, $(\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$ ($1/_{100}$ Mol.), wurden mit 1.26 g Oxalsäure ($1/_{100}$ Mol.) und 20 ccm H_2O in der Wärme aufgelöst, dann tropfenweise mit 2.2 ccm 27.8-proz. Natronlauge (ca. $2/_{100}$ Mol.) neutralisiert, von dem ausgefällten Magniumoxalat abfiltriert und mit ca. 9 ccm H_2O gewaschen. Das Filtrat samt dem Waschwasser wurde mit 6.4 g NaNO_2 (ca. $9/_{100}$ Mol.) und 10 ccm Wasser versetzt und dann bei ca. 23° mit 12.4 ccm konz. Salzsäure (28.4-proz., ca. $11/_{100}$ Mol.) im Laufe einer Stunde angesäuert. Die unter starker Gasentwicklung gelb gewordene Lösung wurde über Nacht stehengelassen. Die Diazoverbindung fällt dabei nicht aus. Die Lösung wurde auf ca. 5° abgekühlt und allmählich in eine Lösung von 2.9 g β -Naphthol in 5.0 ccm Natronlauge (27.8-proz.) und 25 ccm Wasser eingetragen. Die Kupplungstemperatur betrug ca. 5° . Nach 8-stdg. Stehen wurde die Farbstofflösung mit CO_2 behandelt, von dem in Krystallen ausgefallenen überschüssigen β -Naphthol abfiltriert und zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Die im Exsiccator getrocknete Naphthol-Menge betrug 1.31 g, d. h. ca. 45% von der angewendeten β -Naphthol-Menge. Die Farbstofflösung wurde tropfenweise mit 5.5 ccm Salzsäure (28.4-proz.) ausgesalzen und filtriert. Der feuchte Niederschlag wurde unter Erwärmen in 80 ccm Wasser aufgelöst und mit 40 ccm 20-proz. Kochsalzlösung ausgefällt. Der stark abgesaugte und bei $100\text{--}110^\circ$ getrocknete Farbstoff wog 4 g. Nimmt man an, daß der Farbstoff ca. 90-proz. ist, so beträgt die Ausbeute ca. 52% d. Th., auf *p*-Phenol-sulfonsäure gerechnet.

Der zum Vergleich aus der *o*-Amino-phenol-*p*-sulfonsäure durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol hergestellte Farbstoff, das sog. Palatinchromviolett der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik⁷⁾, hat sich mit dem oben beschriebenen Körper als chemisch und koloristisch identisch erwiesen.

340. Jakob Melsenheimer und Albert Diedrich¹⁾: Über die Isomeren Acyl-indazole von K. v. Auwers.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. August 1924.)

K. v. Auwers und seine Mitarbeiter haben in einer Reihe von Mitteilungen²⁾ den Nachweis zu führen versucht, daß die 2-Acylderivate des Indazols in der Regel in zwei Isomeren, einer labilen und einer stabilen Form, auftreten. Die beobachtete Isomerie wird als Stereoisomerie gedeutet, deren Ursache ein asymmetrisches dreiwertiges Stickstoffatom sein soll. Den beiden Formen wurden ursprünglich die Formeln I und II beigelegt und die Isomerie damit der Stereoisomerie der Oxime an die Seite gestellt. Neuerdings bevorzugt v. Auwers³⁾, nach Aufgabe der tricyclischen Indazolformel, die Symbole III und IV. Wir halten mit v. Auwers die bicyclische Indazolformel für wesentlich besser begründet; es ist aber unverkennbar, daß mit ihr der stereochemische Erklärungsversuch erheblich an

⁷⁾ G. Schultz u. P. Julius, Farbstofftabellen, 5. Auflage, 1914, S. 58, Nr. 156.

¹⁾ vergl. Dissertation von Albert Diedrich, Tübingen 1924.

²⁾ B. 52, 1330 [1919], 53, 1179 u. 1211 [1920], 54, 1738 [1921], 55, 1112 u. 1139 [1922].

³⁾ A. 438, 15 [1924].