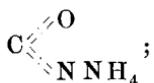


schwefeln, in beiden Fällen also genau wie die Oxyverbindung. Es entsteht bei dieser Reaction ein Rhodanammon, das durch Quecksilberoxyd wenigstens unter gleichen Umständen nicht entschwefelt werden kann.

Der ausgeschiedene Schwefel ist nach Obigem höchst wahrscheinlich der einfach gebundene und dem entstehenden Rhodansalz kommt wohl die Formel  $\text{CSNNH}_4$  zu.

Nach dem was ich hier für die Structur des oxysulfocarbaminsauren Ammoniums vorgebracht habe, ist wohl die Structur des bei seiner Entschwefelung bei niedriger Temperatur und in reichlicher Menge entstehenden cyansauren Ammoniums ohne Wiederrede



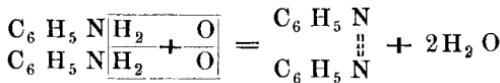
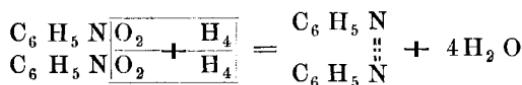
der hieher bezügliche „umgekehrte Schluss“ des Hrn. Claus ist also keineswegs ebenso berechtigt als dieser mein directer, das citirte Beispiel hat füglich als Gegenbeweis keinen Werth.

#### 264. Anton Fleischer: Ueber Bildung von Azoverbindungen.

(Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Klausenburg.)

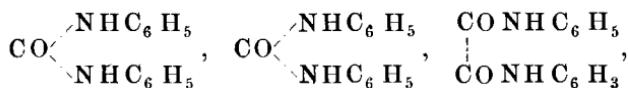
(Eingegangen am 19. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Azoverbindungen bilden sich bekanntlich durch Reduction oder Oxydation von Nitro- resp. Amidoverbindungen des Benzols. Gemäss den Gleichungen:



wird nun die charakteristische Stickstoffbindung derselben an zwei verschiedenen Molekülen angehörigen Stickstoffatomen bewerkstelligt. Es drängte sich die Frage auf, ob wohl die Azobindung an zwei demselben Molekül angehörigen Stickstoffatomen bewirkt werden könnte. Zu diesem Zwecke schien mir die Anilide der  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und der Oxalsäure besonders geeignet.

An den Verbindungen, welchen unzweifelhaft die Formeln



beigelegt werden müssen, sollten meiner Ansicht nach die nicht aromatischen Säurereste leicht wegoxydirt werden können, wodurch dann Azo- resp. Azoxyverbindungen entstünden.

Bis jetzt habe ich nur den so leicht darstellbaren Diphenylsulfoharnstoff in dieser Richtung untersucht, wobei sich die Richtigkeit meiner Voraussetzung ergab.

Bei Anwendung reiner Oxydationsmittel wie  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ , konnte ich nicht zum Ziele gelangen (siehe weiter unten), wohl dagegen bei Anwendung von Salpetersäure.

Wird Diphenylsulfoharnstoff in concentrirte, rauchende Salpetersäure, wenn auch in sehr kleinen Portionen gegeben, so ist die Einwirkung sehr energisch. Nach dem Eintragen wird die resultirende, rothe Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei eine bedeutende Quantität einer gelben Nitroverbindung gefällt wird.

Wird diese getrocknet und dann mit kochendem Alkohol behandelt, so löst sich ein Theil darin auf, ein anderer ist darin fast unlöslich.

Aus dem in Alkohol löslichen Theile, konnte ich bis jetzt noch keine wohl charakterisirte Verbindung erhalten, der unlösliche Theil hingegen löst sich leicht in concentrirter Salpetersäure auf, aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Stehen kleine, gelbe Krystalle aus. Selbe sind in Alkohol schwer, doch etwas löslich.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen in Einigem mit dem von Schmidt beschriebenen Trinitroazoxybenzol, den analytischen Resultaten zufolge ist aber der Körper



Gefunden.	Berechnet für Tetranitroazoxybenzol.	Für Trinitroazoxybenzol
C 38.18	38.09	43.22
H	1.58	2.10
N 22.60	22.22	21.02
O —	—	—

Die ausführliche Untersuchung dieses Körpers und namentlich seiner Reductionsprodukte, so wie des in Alkohol löslichen Theiles, werde ich seiner Zeit mittheilen.

Ob sich  $\text{CO}_2 \text{NH C}_6\text{H}_5$  gegen Salpetersäure ähnlich verhält,

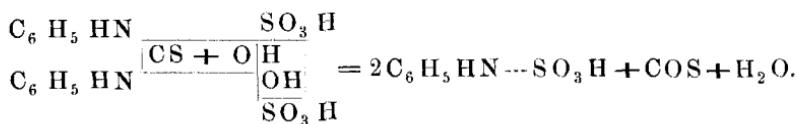
möchte ich nicht behaupten, bei einer Vorprobe zeigte sich eine bei weitem nicht so energische Einwirkung.

Durch Chromsäure oder Uebermangansäure wird der Diphenylsulfoharnstoff in ganz anderem Sinne zersetzt. Es scheinen sich beträchtliche Mengen Phenylsenföl und Diphenylharnstoff zu bilden. In Betreff der letzteren Verbindung muss ich bemerken, dass der Schmelzpunkt in vielen Versuchen bei  $228^0$  lag.

## Einwirkung von Schwefelsäure.

Besonders interessant schien mir die Einwirkung der Schwefelsäure auf diese Verbindungen zu sein. Kekulé<sup>1)</sup> sagt, dass alle Anilide bei Einwirkung der Schwefelsäure die sog. Sulfanilsäure, Amidobenzolsulfosäure  $C_6H_5(NH_2)SO_3H$ , liefern.

Wenn nun Schwefelsäure ähnlich wie oben die Salpetersäure wirkt, was doch von Vornherein nicht unwahrscheinlich wäre, so sollte, wenn schon kein Sulfoderivat der Azoverbindung, doch im Sinne der folgenden Gleichung die Bildung der eigentlichen Sulfanilsäure erfolgen.



Wird Diphenylsulfoharnstoff in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, so löst er sich beim gelinden Erhitzen auf, bei etwas stärkerem Erhitzen entbinden sich Gase, in denen ich neben  $SO_2$  reichliche Mengen COS constatirte. Wird nun die Masse in Wasser gegossen, so verwandelt sie sich nach circa 2 Tagen in einen Brei von Krystallen, die wohl Amidobenzolsulfosäuren sein können; als ich aber die Masse, mit Wasser behandelt, sogleich mit  $BaCO_3$  sättigte und die filtrirte Flüssigkeit eindampfte, blieben nur sehr kleine Quantitäten eines Bariumsalzes zurück; als ich endlich die Reactionsmasse sogleich nach Aufhören der Gasentwickelung mit Wasser verdünnte und die Lösung mit Kaliumhydrat sättigte, so schied sich eine reichliche Menge eines ölichen Körpers ab, der alle Reactionen des Anilins zeigt. Höchst wahrscheinlich entstand daher zuerst die Sulfanilsäure, die bei der Sättigung in Anilin und Kaliumsulfat zerfiel.



Der beobachteten Bildung der Amidobenzolsulfosäure bei dieser Reaction (Hofmann) ginge daher die Bildung der Sulfanilsäure voran, welche letztere beim langen Stehen unter Wasseraufnahme in Anilin und Schwefelsäure zerfällt,



welche Produkte dann Amidobenzolsulfosäure gäben.

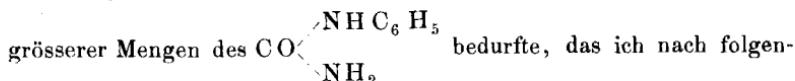
<sup>1)</sup> Lehrbuch d. org. Chem., Bd. III, S. 208.

Es ist nahe stehend, die Monophenylharnstoffe der  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  von der Formel:



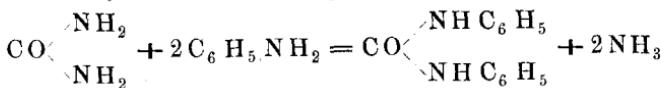
in ähnlicher Richtung zu studiren, denn verliefe z. B. die Einwirkung der Salpetersäure ähnlich wie oben, so dürfte man die Bildung von Nitroderivaten der Diazoverbindungen erwarten.

Für jetzt möchte ich noch bemerken, dass ich für diesen Zweck



dem Vorgange sehr leicht darstelle.

Nach Baeyer lässt sich der Diphenylharnstoff leicht nach Gleichung



darstellen, ich liess nun die Hälfte des Anilins auf Harnstoff in geschlossenen Röhren einwirken, und bekam reichliche Mengen eines in warmen Wasser leicht löslichen, bei 141—143 schmelzenden, säulenförmig krystallisirenden Körpers, der den Analysen nach Monophenylharnstoff ist.

Alle hier angedeuteten Vorgänge gedenke ich ausführlich zu studiren, mit vorliegender Mittheilung wollte ich mir dies Studium ungestört sichern.

---

## 265. Anton Fleischer: „Ueber Schwefelsäure-Quellen“ auf dem Porjáer Büdösberge und die „Büdöshöhle“.

(Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg.)

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der „Büdösberg“ zwischen Háromsrék und dem Fehérer Comitat, eines Theils nach Süden dann westlich sich ausdehnend, dominirt in einer Höhe von 1140 Metern die nahe Umgebung. Der westliche Bergrücken besteht fast ganz aus Trachitgestein und wird von drei Seiten vom Karpathensandstein begrenzt.

Ohne einer eingehenderen Mittheilung voreignen zu wollen, will ich jetzt nur der „Schwefelsäure-Quellen“ und der „Höhlengase“ gedenken.

Südöstlich von der Büdöshöhle in einer gegenseitigen Entfernung von circa 75 Meter treten diese merkwürdigen Quellen zu Tage.

Ich habe deren drei constatiren können und untersuchte namentlich die sogenannte „kl. Alaunquelle“, „obere Alaunquelle“ und „untere