

mit den von mir erhaltenen zusammenfallen<sup>1)</sup>). Wenn es nun schon auffallend erscheinen muss, dass Hr. Ossipoff es für geeignet gehalten hat, über die Aetherbildung aus Fumar- und Maleinsäure jetzt Versuche zu publiciren, nachdem ich vor kaum mehr als Jahresfrist in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand mir die weitere Verfolgung desselben ausdrücklich vorbehielt, so wird man es geradezu nicht verständlich finden müssen, dass Hr. Ossipoff — wenn anders der verehrliche Correspondent aus St. Petersburg seine Aeusserungen richtig wieder giebt — durch meine damals ausgesprochenen „Absichten“ bewogen wird, sich jetzt das Studium der Fumar- und Maleinsäureäther zu reserviren.

Bonn, 15. November 1879.

**577. C.Kappeler: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.**  
(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

V. Meyer und G. Ambühl haben vor einigen Jahren eine neue Klasse von Azoverbindungen entdeckt, welche darauf von verschiedenen Schülern des hiesigen Laboratoriums einer vielseitigen Untersuchung unterworfen wurden. Diese Verbindungen entstehen aus Azoderivaten des Benzols und nitriten Fettkörpern. Als ihr einfacherster Repräsentant möge die Verbindung



das Azonitromethanbenzol, hier angeführt sein.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich das Studium dieser Verbindungen neu aufgenommen; und zwar bestrebte ich mich, die noch unbekannten Sulfoderivate dieser Reihe zu erhalten. Es geschah dies aus folgendem Grunde: die gemischten Azokörper, sämmtlich durch Schönheit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Farbstoffe, gaben merkwürdigerweise keine untersuchbaren Reductionsprodukte, sondern lieferten bei Einwirkung von Reductionsmitteln Lösungen, die verharzten, wenn man versuchte, aus ihnen feste Sub-

<sup>1)</sup> Was die von Hrn. Ossipoff mitgetheilten Details betrifft, so erklärt sich der Unterschied des Schmelzpunktes des Fumarsäuredimethyläthers und der fast genau ebenso grosse des Siedepunktes des Fumarsäuredimethyläthers von den von mir gegebenen Zahlen, offenbar durch einen Fehler des von Hrn. Ossipoff benutzten Thermometers, indem das von mir zu diesen Bestimmungen verwendete Instrument mit meinem Normalthermometer von Dr. Geissler nahezu übereinstimmt. Der von Hrn. Ossipoff als Maleinsäurediäthyläther bezeichnete, bei 208 — 212° unter Zersetzung siedende Körper, war offenbar eine unreine Substanz, denn abgesehen von ihrer Zersetzlichkeit liegt ihr Siedepunkt mit Berücksichtigung der constatirten Thermometerdifferenz um 20° zu niedrig. Der durch Addition von Brom an den Fumarsäuredimethyläther von Hrn. Ossipoff erhaltene, bei 62 — 64° schmelzende Körper ist Bibrombernsteinsäuredimethyläther.

stanzen zu gewinnen. Mancherlei Gründe liessen nun hoffen, dass die Sulfosäuren dieser Körper eine grössere Stabilität besitzen und in der angedeuteten Richtung weniger Schwierigkeiten bieten würden. Dies hat die Untersuchung denn auch bestätigt.

Im folgenden beschreibe ich zunächst einige Sulfoderivate gemischter Azoverbindungen, um mich am Schlusse zu den Reductionsprodukten derselben zu wenden.

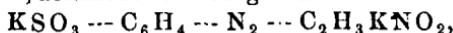
### Diazobenzolsulfosäure und Nitroäthan.

Sulfanilsäure wurde in Wasser suspendirt, mittelst salpetriger Säure in ihr Diazoderivat übergeführt, und dann mit 1 Mol., in wässrigem Kali gelöstem Nitroäthan versetzt. Beim Vermischen färbt sich die Flüssigkeit sogleich intensiv orange und scheidet nach einiger Zeit eine Krystallisation goldgelber Blättchen ab, die abfiltrirt werden. Der im Filtrat noch gelöst gebliebene Rest des Farbstoffs — häufig der grössere Theil — wird durch Kochsalzzusatz fast vollständig ausgefällt. Die Substanz wird durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser völlig rein erhalten, und bildet prächtige, atlasglänzende, goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich sind. Oberhalb 200° wird der Körper zersetzt, auf dem Platinbleche erhitzt, bläht er sich ähnlich der Pharaoschlange auf. Er färbt Seide schön goldgelb und löst sich in Wasser schwierig mit gelber, in Alkalien sehr reichlich mit blutrother Farbe.

Die Analyse erwies den Körper als saures Kalisalz der Azo-benzolnitroäthansulfosäure,



Die blutrote, alkalische Lösung enthält offenbar das neutrale Salz



das aber nicht isolirt werden kann.

Auch die freie Säure habe ich nicht erhalten können, da das Kaliumsalz von kalten Säuren nicht angegriffen wird, durch heißes Wasser oder erwärmt Säuren aber unter Schmierenbildung zerstört wird.

Die Analyse ergab:

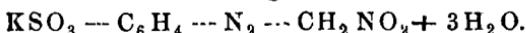
	Gefunden		Berechnet
K	13.08	12.97	13.16
S		11.01	10.78
C	32.70	32.68	32.32
H	3.34	3.33	2.69.

### Diazobenzolsulfosäure und Nitromethan.

Nitromethan reagirt in der gleichen Art, wie sein Homologes, nur findet hier, wie bei allen Reactionen des Nitromethans, viel leichter Verharzung statt, so dass man vorsichtig und in kleinen Por-

tionen arbeiten muss. Zur Darstellung des azonitromethanbenzolsulfosäuren Kaliums vermischt man zweckmässig äquivalente Mengen von Sulfanilsäure, Kaliumnitrit und Nitromethankalium in kalter, wässriger Lösung; beim vorsichtigen Ansäuren mit verdünnter Salpetersäure fällt das saure Kalisalz als gelber Niederschlag aus. Ueberschüssige Säure ist zu vermeiden, da sie leicht Zersetzung unter Stickstoffentwicklung bewirkt. Die Ausbeute ist geringer als in der Aethanreihe.

Die Substanz bildet, aus warmem Wasser umkristallisiert, orangefarbene Nadeln; sie färbt Seide schön orangegelb, und verhält sich im Uebrigen wie die Aethanverbindung. Sie hat die Formel:

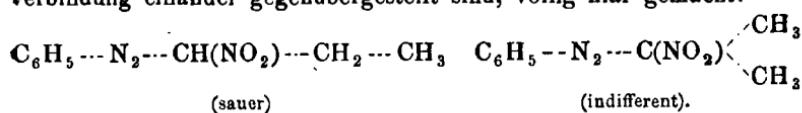


Das Krystallwasser ist ohne Zerstörung der Substanz selbst nicht auszutreiben. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
K	11.37 11.62	11.57
S	9.7	9.7.

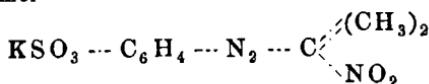
#### Isonitropropan und Diazobenzolsulfosäure.

Isonitropropan und Diazobenzol geben, wie V. Meyer und Ambühl s. Z. zeigten, einen Azokörper, welcher von den entsprechenden Derivaten der primären Nitrokörper durchaus verschieden ist; denn er ist in Alkalien unlöslich, während die Methan-, Aethan-, norm. Propanverbindungen n. s. w. kräftige Säuren sind. Dies ist bei der Verschiedenheit der Constitution sehr begreiflich, und wird durch die folgenden Formeln, in denen die primäre und secundäre Propanverbindung einander gegenübergestellt sind, völlig klar gemacht:



In ganz ähnlicher Weise unterscheidet sich die entsprechende Sulfosäure durch die Unfähigkeit, mehr als 1 Metallatom zu binden, von ihren primären Homologen.

Die Darstellung des azoisonitropropanbenzolsulfosäuren Kaliums geschah in der, bei der Aethanverbindung beschriebenen Weise. Die Kaliumbestimmung der aus Wasser umkristallisierten Substanz bestätigte die Formel



	Gefunden	Berechnet
K	12.45	12.50.

Die Substanz bildet sehr hellgelbe Blättchen, welche sich nicht wie die beschriebenen Homologen, in Kali mit rother Farbe lösen, sondern von Alkalien ganz unverändert gelassen werden. Interessant ist auch, dass der Körper absolut keine färbenden Eigenschaften besitzt. Die Fähigkeit zu färben ist hier offenbar, gerade wie die der Aufnahme eines zweiten Metallatoms, an die Anwesenheit eines mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms geknüpft.

### Die Isobutanverbindung

wurde in entsprechender Art aus Diazobenzolsulfosäure und primären Isonitrobutan gebildet. Sie gleicht den übrigen primären Verbindungen, bildet orangegelbe Nadeln, löst sich in Wasser gelb, in Alkalien blutrot, und färbt Seide schön goldgelb. Das Kaliumsalz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
K	11.32	11.37.

### Reduction der Aethanverbindung mit Schwefelammonium.

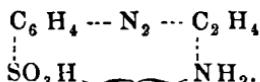
Um das Verhalten der beschriebenen Azokörper gegen Reduktionsmittel kennen zu lernen, wurde die Aethanverbindung zur Prüfung gewählt, da diese von allen am leichtesten zu erhalten ist.

Uebergiesst man das azonitroäthanbenzolsulfosaure Kalium mit frisch bereitetem, (farblosen) wässrigen Schwefelammonium, so tritt zunächst Rothfärbung ein, die nach einiger Zeit in hellgelb übergeht. Dampft man auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich reichlich Schwefel ab. Die fast zur Trockniss gebrachte Masse wird nun mit siedendem Wasser ausgezogen und heiss filtrirt; das Filtrat scheidet beim Erkalten eine schöne Krystallisation silberglänzender Blättchen ab, die vollkommen weiss, sehr leicht, und in Wasser schwer löslich sind. Die Analyse stimmte für die Formel:

	Gefunden	Berechnet
HSO <sub>3</sub> --- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --- N <sub>2</sub> -- C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> .		
C      41.40    41.68		41.92
H      5.19     5.14		4.80.

Durch einen besonderen Versuch wurde gezeigt, dass die Substanz aschenfrei ist; die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff in derselben wurde qualitativ nachgewiesen. In erster Linie drängte sich hier die Frage auf, ob die Substanz nicht etwa eine Hydrazoverbindung sei, und 2 H mehr, als hier angenommen, enthalte. Indess hiergegen spricht der Umstand, dass die Verbindung, wie weiter unten besprochen, nicht beim Kochen mit Salzsäure allein, wohl aber mit Zinn und Salzsäure, und zwar ohne Spaltung, verändert wird.

Die neue Verbindung reagirt neutral, und ist keine eigentliche Säure, in so fern sie sich in Soda nicht löst, eben so wenig hat sie basische Eigenschaften. Dagegen wird sie von Natronlauge leicht gelöst. Diese Verhältnisse sprechen dafür, dass in dem Körper, ähnlich wie dies nach Erlenmeyer für das (gleichfalls indifferente) Taurin angenommen wird, die saure Sulfogruppe und die basische Amidogruppe in salzartige Bindung getreten sind, wie etwa das folgende Schema ausdrückt:



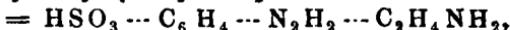
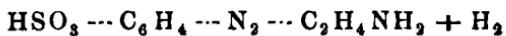
Auffallend kann es erscheinen, dass die Substanz, die, wie mir scheint, als ein Azokörper aufzufassen ist, vollkommen farblos ist; allein ihre Farbstoffnatur tritt beim Uebergießen mit Kali- oder Natronlauge hervor, in welchen sie sich mit prachtvoller Fuchsinfarbe sogleich auflöst. — Zur Characterisirung der Substanz sei noch hinzugefügt, dass sie in hoher Temperatur ohne Schmelzung, unter starkem Aufblähen, verkohlt.

#### Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das Reductionsprodukt.

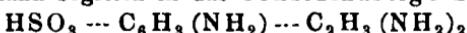
Kocht man die eben beschriebene Verbindung mit concentrirter Salzsäure, so löst sie sich, krystallisiert aber beim Erkalten völlig unverändert wieder aus. Fügt man indessen zu der kochenden salzsauren Lösung Zinn, so findet lebhafte Einwirkung statt und beim Erkalten der vom Zinn heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisiert eine Substanz aus, deren Eigenschaften von denen der beschriebenen ganz verschieden sind. Während diese aus leichten, verstäubenden Blättchen besteht, bildet der neue Körper compacte, lebhaft perlmutterglänzende Krystalle, diese werden von der Zinn haltenden Mutterlauge durch Absaugen und schliesslich Pressen zwischen Filtrirpapier befreit. Diese Substanz hat saure Eigenschaften, sie löst sich in freien und kohlensauren Alkalien und zwar, im Gegensatz zu der im vorigen Abschnitt beschriebenen Substanz, zu farblosen Lösungen.

Eine Spaltung des Körpers zu Sulfanilsäure und Aethylamin liess sich nicht ausführen, da der Körper selbst bei stundenlangem Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure nicht weiter verändert wird. — All dies macht es wohl sehr wahrscheinlich, dass die neue Substanz das dem vorher beschriebenen Azokörper correspondirende Benzidin ist.

Die Azoverbindung würde, nach dieser Annahme, bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure in erster Linie in die Hydrazoverbindung übergehen, nach dem Schema:



welches sich dann sogleich in das benzidinartige Isomere



umlagert. — Der Schwefel- und Stickstoffgehalt der Substanz wurde qualitativ nachgewiesen. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen (welche von den, bei der Analyse der vorherbeschriebenen Substanz erhaltenen, nicht wesentlich abweichen):

	Gefunden	Berechnet für die angenommene Formel	Berechnet für die 2 H ärmeren Formel
C	41.6	41.6	41.9
H	5.2	5.6	4.8.

Wie man sieht, stimmt der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt für beide Formeln und liegt der gefundene Wasserstoffgehalt zwischen beiden genau in der Mitte. Trotz des Minus von 0.4 pCt. Wasserstoff scheinen mir die angeführten Gründe indessen stichhaltig genug, um die aufgestellte Formel der Substanz gegenüber der um 2 H ärmeren wahrscheinlich zu machen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 578. H. Gutknecht: Ueber Nitrosoäthylmethylketon.

(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer u. Jul. Züblin gezeigt, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und dessen Homologe Nitrosoverbindungen der Fettreihe gewonnen werden können.

Sie haben auf diese Weise folgende Körper dargestellt: Nitrosoacetessigester, Nitrosopropionsäure, Nitrosopropionsäure-äthylester; Nitrosaceton, Nitrosomethylaceton und Nitrosoäthylaceton. Die nähere Untersuchung der gewonnenen Körper wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer gütigst übertragen, und ich begann dieselbe mit einem näheren Studium des Nitrosomethylactons,  $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}(\text{NO}) \cdots \text{CH}_3$ , da dasselbe am leichtesten in grössern Mengen rein erhalten wird. Zunächst versuchte ich, ob vielleicht durch gelinde

#### Oxydation

dasselben ein Nitroketon zu erhalten wäre; allein es zeigte sich, dass selbst die mildesten Oxydationsmittel das Keton schon in der Kälte vollständig spalten. In wässrigem Kali gelöst und mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz versetzt, wurde es schon in der Kälte glatt in Essigsäure und salpetrige Säure verwandelt, gemäss der Gleichung: