

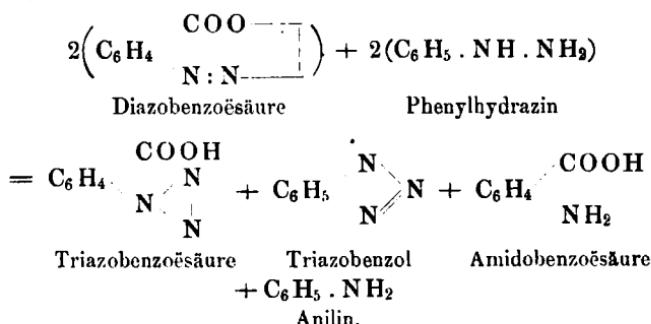
318. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazo-  
verbindungen.

(XIII. Mittheilung.)

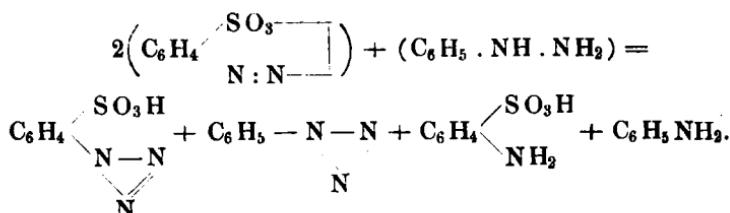
(Eingegangen am 13. Mai.)

Ueber Triazobenzolsulfosäure (Diazobenzolimidsulfo-  
säure) und andere ähnliche Säuren.

Die Darstellung dieser Säure, in deren Besitz ich aus mehrfachen hier nicht näher zu erwähnenden Gründen zu kommen wünschte, habe ich nur nach einer einzigen Methode bewerkstelligen können. Es gründet sich dieselbe auf eine von mir bereits vor 10 Jahren gemachte Beobachtung<sup>1)</sup> über die eignethümliche Wechselwirkung, die zwischen Diazoverbindungen und Hydrazinen stattfindet, und welche sich beispielsweise wie folgt vollzieht:



Ersetzt man in dieser Reaction die Diazobenzoësäure durch Para-diazobenzolsulfosäure von R. Schmitt, so wird in der That, wie zu erwarten stand, anstatt der Triazobenzoësäure, Paratriazobenzolsulfosäure gebildet, neben Triazobenzol, Sulfanilsäure und Anilin, nach folgender Gleichung: <sup>2)</sup>



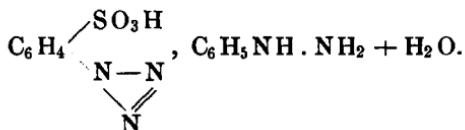
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1659.

<sup>2)</sup> Wie nach meinen früheren Untersuchungen ebenfalls zu vermuthen war, entsteht die Para-Triazobenzolsulfosäure auch, und zwar unter Bildung genau derselben Nebenproducte, wenn man ein Diazobenzolsalz auf die Hydraz-

Soweit meine Versuche reichen, zeigen dieselben, dass sich auf diese Weise auch alle anderen Diazosulfosäuren in betreffende Triazosulfosäuren überführen lassen. Es hat sich als praktisch erwiesen, bei ihrer Darstellung stets etwa die Hälfte mehr Phenylhydrazin anzuwenden, als der Theorie gemäss erforderlich ist, indem man sie dann in Form ihrer Hydrazinsalze erhält, die in Wasser nur schwer löslich sind und deshalb sofort im festen Zustande abgesondert werden.

### I. Verbindungen der Para-Triazobenzolsulfosäure.

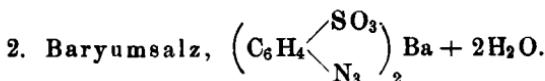
#### 1. Hydrazinverbindung,



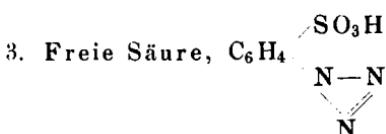
Man bereitet dieselbe sehr leicht, indem man eine wässrige Lösung von 1 Theil Phenylhydrazin mit einer ungefähr gleichen Menge mit Wasser zu einem feinen Brei zerriebener Para-Diazobenzolsulfosäure vermischt, die Mischung, die sofort einen starken Geruch nach Triazobenzol annimmt, dann mehrere Stunden sich selbst überlässt, hierauf die entstandene Krystallmasse von der Mutterlauge<sup>1)</sup> befreit und sie darauf nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einigemale aus heissem Wasser, mit Anwendung von Thierkohle, umkristallisiert. So erhalten bildet das paratriazobenzolsulfosäure Phenylhydrazin gelblich weisse, lange, schmale, glänzende Blättchen, die sowohl in Wasser als auch in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich sind, schwerer dagegen in diesen Flüssigkeiten in der Kälte und garnicht in Aether und Chloroform. Es hat einen ekelerregenden bitteren Geschmack. Beim Erhitzen in einer Probiröhre zersetzt es sich unter Verpuffung, gleichzeitiger Bildung eines gelben Rauches und einer geringen Menge einer ölichen Substanz und mit Hinterlassung von viel Kohle. Selbst kochende Salzsäure zeigt keine Einwirkung darauf, wogegen es durch Alkalien sehr leicht in Phenylhydrazin und Para-Triazobenzolsulfosäure gespalten wird. Sein Krystallwasser verliert es schon bei einer Temperatur von 100°.

zinsulfosäure von Strecker und Römer einwirken lässt, jedoch ist diese Bereitungsweise weniger vortheilhaft. Durch salpetrige Säure wird diese Hydrazinsäure eigenthümlicherweise in eine Diazoverbindung verwandelt, die wohl ohne Zweifel Para-Diazobenzolsulfosäure ist.

<sup>1)</sup> In dieser Mutterlauge befinden sich das gleichzeitig gebildete Anilin und die Sulfanilsäure in Auflösung, welche beiden Körper leicht nach bekannten Methoden von einander getrennt werden konnten.



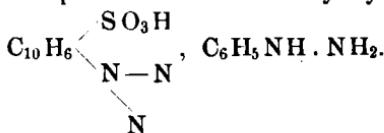
Dasselbe kann sowohl durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer concentrirten heissen, wässrigen Lösung der Phenylhydrazinverbindung, als auch durch Kochen der letzteren mit kohlensaurem Baryum erhalten werden. Aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkristallisiert, bildet es fast ganz weisse sechsseitige Blättchen.



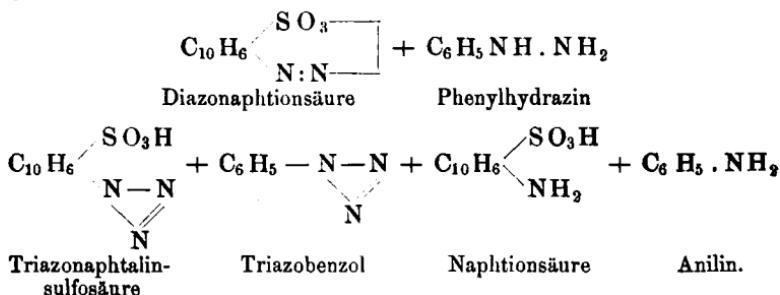
Ihre Darstellung geschieht aus dem zuvor beschriebenen Baryumsalz, indem man dieses in wässriger Lösung mit einer genau hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt und hernach die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit über Schwefelsäure ein dampfen lässt. Sie bildet weisse, an der Luft zerfließliche und auch in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, die einen anfangs sauren, hintennach aber bitteren und zusammenziehenden Geschmack haben und beim Erhitzen für sich mit Hinterlassung von viel poröser Kohle verpuffen. Durch starke Mineralsäuren wird sie in der Wärme unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzt.

## II. Triazonaphthalinsulfosäure-Verbindungen.

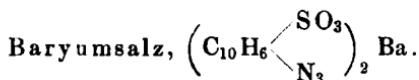
### 1. Triazonaphthalinsaures Phenylhydrazin,



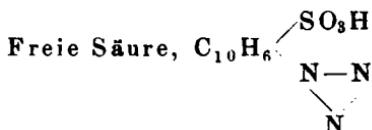
Es entsteht genau auf dieselbe Weise und unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie das Triazobenzolsulfosaure Phenylhydrazin, wenn man Diazonaphthionsäure mit einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin zusammenbringt, nach folgender Gleichung:



Auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt dasselbe eine grosse Uebereinstimmung mit der entsprechenden Triazobenzolverbindung. Aus heissem Wasser, in welchem es wie diese ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert es in langen, schmalen Blättchen, die in der Regel etwas grau oder gelblich gefärbt sind. Von Alkohol wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen aber von Aether und Chloroform ebenfalls fast gar nicht. Beim Erhitzen für sich verpufft es, jedoch nur wenig lebhaft.



Vermischt man eine kochende wässrige, ziemlich verdünnte Lösung der Hydrazinverbindung mit Chlorbaryum, so scheidet sich dieses Salz, da es selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist, sofort in weissen, silberglänzenden Blättchen aus. Es krystallisiert ohne Wasser.



Sie wird aus ihrem Baryumsalze genau in derselben Weise, wie bei der Para-Triazobenzolsulfosäure angegeben wurde, in Freiheit gesetzt. Sie krystallisiert, wenn vollkommen rein, in ganz weissen Nadeln, die ebenfalls in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, jedoch an der Luft nicht zerfliesslich sind und einen anfangs sauren und zusammenziehenden, hinternach aber bitteren Geschmack haben. Wie auch die Para-Triazobenzolsulfosäure ist sie eine sehr starke Säure, was sich z. B. daraus ergiebt, dass beide aus Chlorbaryum die Salzsäure auszutreiben vermögen.

---

### 319. W. Autenrieth: Zur Kenntniss der substituirten Crotonsäuren.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.

Die von Geuther<sup>1)</sup> aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorcrotonsäuren, die sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden, waren in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung.

---

<sup>1)</sup> Jahresber. Chem. 1869, 545 und 1871, 575.