

107. **Dimiter Gerilowski: Ueber stereoisomere Salze der Orthodiazobenzolsulfonsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. April.)

Nach meinen früher zusammen mit Prof. Hantzsch publicirten Versuchen über die stereoisomeren Diazotate aus gewöhnlicher Parasulfanilsäure habe ich auch das Studium der structurisomeren Ortho-Verbindung in Angriff genommen. Dieselbe verhält sich gegenüber Alkalien sehr ähnlich; sie liefert ebenfalls zwei stereoisomere Alkalisalze und unterscheidet sich im Wesentlichen nur dadurch, dass hier nicht die Natriumsalze, sondern die Kaliumsalze leichter in beiden isomeren Formen zu erhalten sind. Von den Natriumsalzen ist zwar das primäre Syn-Salz leicht, auffallender Weise aber das secundäre Anti-Salz wegen Leichtlöslichkeit schwer zu isoliren. Die beiden stereoisomeren Kaliumsalze entsprechen, unter gleichen Umständen getrocknet, der gleichen Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N_2OK \\ SO_3K \end{smallmatrix} + \frac{1}{2} H_2O$ , wodurch sich zugleich auch der Einwurf des Hrn. Bamberger erledigt: »dass nicht einmal die Thatsache der Isomerie der Diazometallsalze unzweifelhaft feststeht«<sup>1)</sup>.

Anilinorthosulfonsäure wurde zuerst von mir selbst nach der Methode von Kreis aus *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure bereitet, wozu nur bemerkt werde, dass man in die mit Natriumcarbonat neutralisirte Säure nicht zuerst die Natronlauge und dann den Zinkstaubbrei, sondern direct das Gemisch von Natronlauge und Zinkstaub hinzuzufügen hat. Später erhielt ich bezw. Prof. Hantzsch durch die Freundlichkeit der »Basler chemischen Fabrik Bindschedler« grössere Mengen dieser ebenfalls nach dem Kreis'schen Patente dargestellten Säure in vorzüglicher Reinheit, wofür der genannten Firma auch hiermit bestens gedankt werde.



Ist bisher nur flüchtig von Limpricht und Bernthsen beschrieben. Ich bereitete sie nach dem von E. Fischer für die *p*-Diazosulfanilsäure angegebenen Verfahren, wobei nur wegen ihrer grösseren Löslichkeit in Wasser auch grössere Concentration angewandt werden konnte. Aus der alkalischen Lösung fällt sie beim Ansäuern als ganz schwach gelbliche Krystallmasse nieder. Nach dem Auswaschen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 446.

mit eiskaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure wurden etwa 66 pCt. reiner Säure gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4N_2SO_3$ .

Procente: N 15.22.

Gef. » » 15.47.

Sie reagirt neutral und ist in Wasser etwas löslicher als die Paraverbindung. Erst beim Erhitzen verpufft sie schwach.

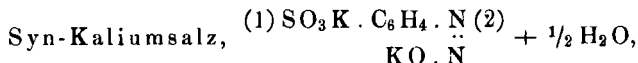
#### Syn-Natriumsalz der Diazobenzol-o-sulfonsäure

entsteht unter genau denselben Bedingungen, unter welchen ich früher das Syn-Natriumsalz der Para-Säure vollständig rein erhielt, so dass ich auf die daselbst gegebene Vorschrift<sup>1)</sup> verweisen kann. Das Ortho-Salz scheidet sich sogar schneller ab: Beim Zufügen der concentrirten Natronlauge entsteht in einem gewissen Momente an der Berührungsstelle zuerst eine Haut; alsdann erscheinen beim weiteren Schütteln, ohne dass noch mehr Natronlauge hinzugefügt zu werden brauchte, sehr kleine weisse Nadelchen, und zwar in kurzer Zeit in so grosser Menge, dass die ganze Masse erstarrt. Dieses Salz wird genau wie das Para-Salz mit absolutem Alkohol unter möglichstem Ausschluss der Luftkohensäure ausgewaschen, welche Operation hier wegen der Feinheit der Krystalle etwas schwieriger und daher unter gutem Umrühren der Mischung im Trichter öfters zu wiederholen ist. Das alsdann auf die Thonplatte gestrichene Salz ist sofort in einen Exsiccator über Natronkalk und Chlorcalcium zu bringen; so wird es in einigen Tagen gewichtsconstant. Dieses Salz bildet weisse seidenglänzende Krystallnadelchen, ist über Calciumchlorid beliebig lange haltbar, wird aber an der Luft, besonders im feuchten Zustand, rasch zuerst roth, zerfliesst alsdann und bildet Blasen von Stickstoff. Die Haut färbt es, wie das Para-Synsalz, orangeroth. Im festen Zustande scheint es sich nicht so leicht, in Lösung aber etwas rascher als das Para-Salz zu isomerisiren, aber dabei auch unter Bräunung zu zersetzen. Mit  $\beta$ -Naphtol kuppelt es ebenso rasch als das Para-Salz, bildet aber nicht einen blautichigen, sondern einen gelbstichigen rothen Azofarbstoff.

Die genauere Untersuchung dieses Natriumsalzes bot deshalb ein geringeres Interesse, weil merkwürdiger Weise das isomere Anti-Natriumsalz, im Gegensatz zu den meisten übrigen Antiverbindungen, leichter löslich als die Synverbindung und daher nur sehr schwierig zu isoliren ist. Kocht man die alkalische Mutterlauge sammt dem in ihr abgeschiedenen dicken Brei des festen Syn-Salzes, so erhält man zwar ohne Stickstoffentwicklung eine völlig klare, nicht mehr direct, sondern erst nach dem Ansäuern kuppelnde Lösung, die auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2005.

die Haut nicht mehr färbt, — allein aus dieser konnte durch Zusatz von noch mehr Natronlauge ebenso wenig wie durch Zusatz von Alkohol ein festes Salz abgeschieden werden. Anders die Kaliumsalze.



entsteht ähnlich dem Syn-Natriumsalz durch reinste concentrirte Kalilauge folgendermaassen: Man überschichtet die Ortho-Diazonium-sulfonsäure mit wenig Wasser, lässt gefrieren, fügt zuerst eine verdünntere, aus der concentrirtesten Kalilauge durch Zusatz von  $\frac{2}{3}$  Vol. Wasser bereitete Lauge so lange hinzu, bis Alles gelöst ist und fällt sodann, immer unter Eiskühlung, durch Zusatz concentrirtester Lauge das Salz in Form eines gelblichen, schweren, sandigen Niederschlags. Es ist leicht durch Tuchfilter zu filtriren und leicht durch absoluten Alkohol in dem früher beschriebenen Apparat auszuwaschen. Röthet sich feucht sehr rasch an der Luft, hält sich aber im Chlorcalcium-Exsiccator sehr gut und ist in allen übrigen Punkten dem Syn-Natriumsalz analog.

Die Analyse des gewichtsconstant gewordenen Salzes stimmt entschieden viel besser, als zu der wasserfreien Formel, zu der Formel mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Analysen I und II beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung.

Analyse: Ber. für wasserfreies Salz.

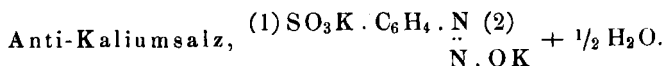
Procente: K 28.05, N 10.07.

Ber. für Salz +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O.

Procente: K 27.17, N 9.75.

I. Gef. • » 27.12, 27.38, 27.05, » 9.62, 9.63.

II. » » » 27.08, » 9.70.



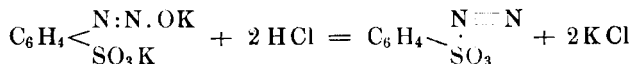
Kocht man das Syn-Kaliumsalz mit der Mutterlauge einige Male auf, so erhält man eine klare Lösung, aus welcher beim langsamen Abkühlen von einigen Punkten aus sehr rasch strahlenförmig lange Nadeln herauswachsen, die bald die ganze Flüssigkeit zu einer faserigen Masse von wawellitartigem Aussehen erstarren lassen. Das filtrirte und mit absolutem Alkohol ausgewaschene Salz lässt sich aus wässriger Lösung durch Zusatz von Alkohol in Gestalt von moosartig gruppirten Nadelchen von schwach gelblicher Farbe und schwach alkalischer Reaction erhalten.

Analyse: Ber. für Salz +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O.

Procente: S 11.15, N 9.75, K 27.17.

Gef. » » 11.35, » 9.90, » 27.06, 27.10.

Auch hier unterscheiden sich Syn-Salz und Anti-Salz durch das Verhalten ihrer wässrigen Lösungen gegen Salzsäure. Das Syn-Salz wird wie das der Para-Reihe erst durch Zusatz von annähernd zwei Mol. Salzsäure neutral; das Antisalz wird durch Salzsäure zuerst deutlich sauer und erst langsam wieder neutral. Die Rückverwandlung in die Diazoniumsulfonsäure



erfolgt also auch hier in der Syn-Reihe mit unmessbarer, bei der Anti-Reihe mit messbarer Geschwindigkeit.

### 198. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Sechzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Adolf Baeyer und Bertram Prentice: Beiträge zur Geschichte des Pulegons.

In einer Mittheilung über denselben Gegenstand haben Baeyer und Henrich ein neues Derivat des Pulegons, das Nitrosopulegon beschrieben <sup>1)</sup>. Da dieser Körper ein auffallendes Verhalten gegen Alkalien zeigte, haben wir die Untersuchung weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass derselbe zu der Klasse der Bisnitrosoverbindungen gehört, aber insofern von den bisher bekannten abweicht, dass er bei der Spaltung sowohl eine Bisnitrosylsäure als auch ein Oxim zu liefern im Stande ist, während die früher untersuchten Glieder dieser Reihe entweder — falls sie tertiär waren — selbstverständlich nur die Bisnitrosylsäure, oder — wenn secundär — nur Oxime geliefert haben.

Das Bisnitrosopulegon wird nämlich von Salzsäure mit grösster Leichtigkeit in eine Bisnitrosylsäure und ein chlorhaltiges aber stickstofffreies Product gespalten. Alkalien führen es dagegen augenblicklich in ein Product über, welches dem ganzen Verhalten nach ein Orthoisosonitrosoketon sein dürfte. Allerdings gelang es nicht, nach bekannten Methoden daraus ein Orthodiketon darzustellen, da immer Verharzung eintrat, indessen erklärt sich dieses Verhalten wohl zur Genüge durch das Vorhandensein einer benachbarten Doppelbindung.

Betrachtet man nun diese Reactionen vom Standpunkte der Semmler'schen Formel aus, welche durch die neusten Untersuchungen von Wallach <sup>2)</sup> eine weitere Stütze gefunden hat, so gelingt es für

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 652.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 289, 337.