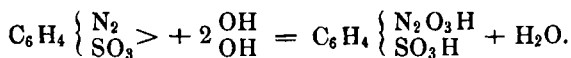


439. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Diazobenzolsulfosäure.

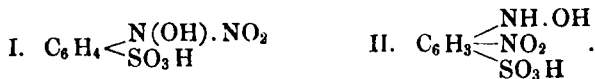
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Wie ich vor einiger Zeit in diesen Berichten (28, 2948 [1895]) mitgeteilt habe, reagirt *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Chlorkalk nach der Gleichung:

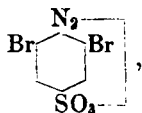


Die Constitution der entstehenden, gut charakterisirten Sulfosäure blieb unaufgeklärt; zwei Formeln schienen mir vorläufig in Betracht zu kommen:



Die Auffassung II stimmt mit der Thatsache überein, dass die Säure nur einbasisch ist und bei der Reduction in die gewöhnliche *o*-Phenylendiaminsulfosäure übergeht. Da aber die Möglichkeit einer Umlagerung bei der Reduction zugegeben werden muss, so hatte auch die Auffassung I ihre Berechtigung.

Die Frage nun, ob eine derartige Umlagerung eintritt, musste sich entscheiden lassen durch Versuche mit Diazoderivaten, in denen die *p*- und die *o*-Stellung zur Diazogruppe besetzt waren. Nach dieser Richtung hin habe ich die Versuche kürzlich wieder aufnehmen lassen; untersucht wurden die Dibromdiazobenzolsulfosäure,



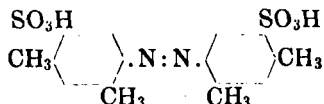
und die Diazo-*m*-xylolsulfosäure<sup>1)</sup>,



Die Untersuchung dieser letzteren Säure hat in der That Aufklärung gebracht, aber in ganz anderer Weise als erwartet wurde.

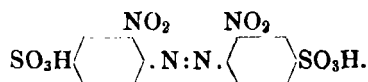
<sup>1)</sup> Ich glaubte anfänglich, in dieser Säure auch die Sulfogruppe in *o*-Stellung zur N<sub>2</sub>-Gruppe annehmen zu dürfen, daher ihre Wahl. Wie Armstrong aber vor Kurzem gezeigt hat, kommt diese Stellung einer anderen Säure zu.

Die Einwirkung von Chlorkalk verläuft äusserlich genau in derselben Weise wie bei der Diazobenzolsulfosäure, das Calciumsalz und das daraus dargestellte Natriumsalz, sowie die freie Säure gleichen durchaus den früher beschriebenen Verbindungen der Benzolreihe. Die Säure hat aber eine ganz andere Zusammensetzung, sie entspricht der Formel:  $C_8H_8N.SO_3H$  und giebt bei der Reduction die ursprüngliche Xylidinsulfosäure wieder zurück. Ihre Constitution kann demnach nicht zweifelhaft sein, sie ist eine Azoxylolsulfosäure, der Formel



entsprechend und ohne Frage identisch mit der von Jacobsen<sup>1)</sup> durch Oxydation der *m*-Xylidinsulfosäure erhaltenen Säure.

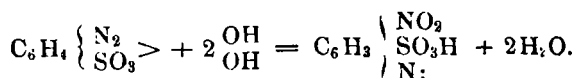
Diese Beobachtungen lassen keinen Zweifel über die Constitution der aus *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Chlorkalk entstehenden Säure, sie ist eine Dinitroazobenzoldisulfosäure von der Formel:



Der Uebergang in *o*-Phenylendiaminsulfosäure wird jetzt verständlich, ebenso die Monobasicität (auf  $C_6$  bezogen).

Die Analysen der Säure und ihrer Salze stehen auch mit der neuen Auffassung in gutem Einklang; die früher gegebenen Formeln enthalten nur  $H_2O$  mehr. Dieser Wassergehalt ist übersehen worden; das Wasser ist sehr fest gebunden, erst beim Trocknen im luftverdünnten Raum bei  $120^\circ$  entweicht es, während bei den Analysen bei  $140$ — $150^\circ$  unter gewöhnlichem Druck bis zur Constanz getrocknet wurde.

Die oben gegebene Gleichung muss also geändert werden; sie lautet jetzt:



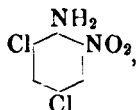
Der Verlauf der Reaction hat auch jetzt nicht aufgeklärt werden können; ohne Frage entstehen Zwischenproducte, welche aber infolge ihrer Löslichkeit weder bei der Diazobenzol-, noch bei der Diazoxylol-Sulfosäure isolirt werden konnten; sie geben sich durch ein energisches Bleichvermögen zu erkennen, sind also wohl Additi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 194 [1883].

onsproducte mit unterchloriger Säure. Mit Salzsäure geben sie aber nur geringe Mengen von Chlor (vergl. die erste Abhandlung).

Bei der Diazoxylolsulfosäure, welche in der einen noch freien *o*-Stellung keine Nitrogruppen aufnimmt, wird das zweite Stickstoffatom der Diazogruppe jedenfalls in Form von Salpetersäure oder salpetriger Säure abgespalten, während es bei der Diazobenzolsulfosäure als Nitrogruppe eintritt.

Wie complicirt der Verlauf der Reaction ist, zeigt das Auftreten von Dichlor-*o*-nitranilin (Schmp. 100°),



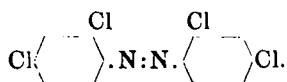
welches immer als Nebenproduct bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Diazobenzolsulfosäure entsteht. Bisweilen bildet es sich in grosser Menge, doch sind die Bedingungen der Entstehung noch nicht sicher festgestellt. Dieses Dichlornitranilin ist das in der ersten Abhandlung erwähnte Zwischenproduct, ein solches ist es natürlich nicht, die bezüglichen Beobachtungen sind irrig.

Das Dichlor-*o*-nitranilin entsteht vielleicht aus vorübergehend sich bildender Isodiazobenzolsulfosäure, welche unter Aufnahme von Chlor und Abspaltung der Sulfogruppe eine Umlagerung erfährt. Auf directem Wege — aus der Isoverbindung — hat es aber nicht erhalten werden können. (Vergl. unten.)

Ausser den erwähnten beiden Diazosulfosäuren gaben auch verschiedene Diazoniumsalze mit Chlorkalk Azoverbindungen, die Reaction verläuft aber weniger glatt. Hr. Kuchenbecker hat eine Anzahl dahin gehender Versuche angestellt, die besten Resultate wurden mit den Nitrobenzoldiazoniumsalzen erhalten, doch bilden sich auch hier eine Menge öligler Nebenproducte, welche sehr unbeständig sind und oft ohne äussere Veranlassung heftig verpuffen. Möglicherweise handelt es sich um die ersten Einwirkungsproducte des Chlorkalks, eine Reinigung oder Umwandlung ist aber bis jetzt nicht gelungen. Ein greifbares Resultat bezüglich der Isolirung von Zwischenproduct hat bis jetzt nur Hr. Dr. Lenz bei der Untersuchung der Dibromdiazobenzolsulfosäure (vergl. oben) erhalten. Die Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Die Dinitroazobenzoldisulfosäure — das Einwirkungsproduct von Chlorkalk auf Diazobenzolsulfosäure — zeigt, wie die Untersuchungen von Kuchenbecker ergeben haben, ein merkwürdiges Verhalten gegen Salzsäure und gegen Bromwasserstoff. Wird sie mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt, so werden die

Sulfogruppe und die Nitrogruppe eliminirt und Chlor tritt dafür ein; es entsteht ein Tetrachlorazobenzol von der Formel



Diese Verbindung bildet sehr feine, lachsfarbige Nadelchen, schmilzt bei 161—162° und wird beim Reiben stark elektrisch. In Benzin und in Benzol ist sie ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Die oben angenommene Formel ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduction, es entsteht das gewöhnliche 2,4-Dichloranilin.

Energischer wirkt Bromwasserstoff unter den gleichen Bedingungen auf die Nitroazosulfosäure ein, es entsteht in guter Ausbeute das bei 98° schmelzende 1.2.3.5-Tetrabrombenzol.

Auch die Isodiazverbindungen reagiren energisch mit unterchloriger Säure; untersucht sind *p*-Nitroisodiazobenzolchlorid und Isodiazobenzolsulfosäure. In beiden Fällen findet Addition von zwei Hydroxylgruppen und Austritt von Wasser statt. Die entstehenden Verbindungen sind Nitramine, identisch mit den auf andere Weise darstellbaren.

Das *p*-Nitrobenzolnitramid ist bereits durch die Untersuchungen von Bamberger bekannt geworden, das Nitramin der Sulfanilsäure scheint dagegen noch nicht dargestellt zu sein. Es entsteht auch bei der Oxydation der Isodiazobenzolsulfosäure mit Kaliumpermanganat, aber in geringerer Ausbeute. Für die Ueberführung vieler Isodiazverbindungen in Nitramine dürfte die Oxydation mit Chlorkalk die beste Methode sein.

#### 440. N. Zelinsky und J. Zelikow: Ueber Trimethyltrimethylene.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 12. August 1901.)

Der chemische Charakter und die physikalischen Eigenschaften der Trimethyltrimethylene flossen uns, wegen ihrer Isomerie mit Hexamethylen, ein nicht geringes Interesse ein. Es waren hauptsächlich die neueren Untersuchungen von Gustavson<sup>1)</sup>, die den chemischen Charakter des Trimethylenringes, den Grad seiner Be-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem., N. F. 58, 458; 62, 270; Compt. rend. de l'Ac. des Sciences 131, 273.