so ausserordentlich geringer Menge, dass die Identificirung mit dem vermuthlich hier vorliegenden Methylnitramin nicht möglich war.

Bei dieser (grösstentheils schon im Sommer 1895 vollendeten) Untersuchung hatte ich mich der Assistenz des Hrn. Karl Blaskopf zu erfreuen; die Ausführung des Kaliumsulfit-Versuchs verdanke ich Hrn. Dr. Meyenberg.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

66. Eug. Bamberger und Alex. Meyenberg: Ueber phenylhydrazindisulfonsaures Kalium.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Wenn wir im Folgenden auf die schon öfters studirte Reaction zwischen E. Fischer's benzoldiazosulfonsaurem und schwefligsaurem Kalium zurückkommen, so geschieht es, um auf eine Phase derselben aufmerksam zu machen, welche in den bisherigen Publicationen einschlägigen Inhalts keine Erwähnung gefunden hat, obwohl sie sich auch bei der üblichen Darstellung des Phenylhydrazins (nach E. Fischer) abspielen dürfte. Dieser Process verläuft wahrscheinlich theilweis in der durch folgende Zeichen wiedergegebenen Reihenfolge:

wie die Entstehungsbedingungen des Salzes III (das den Gegenstand der folgenden Zeilen bildet) und sein leicht ¹⁾ erfolgender Uebergang in IV vermuthen lassen.

Als wir nach dem Vorgang v. Pechmann's ²⁾ benzoldiazosulfonsaures Kalium der Einwirkung von Kaliumsulfit unterwarfen, bemerkten wir, dass bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine (freilich äusserst langsam ³⁾ verlaufende) Wechselwirkung eintritt; das Product

¹⁾ Diese Umwandlung vollzog sich ein Mal unbeabsichtigt, als das Salz kurze Zeit in einem Exsiccator aufbewahrt wurde, welcher vermuthlich saure Dämpfe enthielt. Als man dasselbe heraus nahm, zeigte es sich vollständig zu Salz IV verseift.

²⁾ Diese Berichte 28, 863.

³⁾ Die Reaction verläuft so langsam, dass sie von früheren Beobachtern übersehen werden musste; auch wir hätten sie sicherlich nicht bemerkt, wenn unsere Aufmerksamkeit nicht durch die in der vorangehenden Publication mitgetheilte Beobachtung besonders darauf hingelenkt worden wäre. Sie ist ein neues Beispiel der Addition von Sulfiten an Diazosulfonate, auf welche zuerst v. Pechmann hingewiesen hat. Im Entstehungszustand verbindet sich das Diazosulfonat viel schneller mit Sulfite.

derselben ist nicht das von v. Pechmann aus den genannten Agentien durch mehrstündiges Kochen erhaltene »sulfanilsäure-hydrazo-sulfonsäure« Kalium $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3K \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot NHSO_3K$, sondern das isomere phenylhydrazindisulfonsaure Salz von der Formel $C_6H_5 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$.

Die chemische Natur dieses neuen Hydrazinderivats ergibt sich aus folgenden Thatsachen:

1. Es wird durch vorsichtige Behandlungsweise mit Salzsäure zu Strecker-Römer's Phenylhydrazinmonosulfat $C_6H_5 \cdot NH \cdot NHSO_3K$ verseift.

2. Kochende Salzsäure verwandelt es in Phenylhydrazin und Schwefelsäure.

3. Alkalien (bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd) erzeugen daraus E. Fischer's benzoldiazosulfonsaures Kalium.

4. Es reducirt Fehling's Lösung nicht zu Kupferoxydul (Unterschied von Strecker-Römer's Monosulfonat).

v. Pechmann erklärt die von ihm beim Kochen des Fischer'schen Diazosulfonats mit Kaliumsulfid beobachtete »unerwartete Entstehung eines kernsubstituirtten Sulfonats durch die Annahme eines Additionsproducts, in welchem die Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern wandert:

Allerdings — fügt er hinzu — sei die Reaction abnorm, insofern sie in alkalischer Lösung stattfindet.«

Im Besitz des von v. Pechmann vermutheten Additionsproducts, versuchten wir, die von ihm angenommene Umlagerung herbeizuführen; da uns dies aber auf keine Weise gelang, so möchten wir der v. Pechmann'schen Interpretation die Vermuthung gegenüberstellen, dass die kochende¹⁾ Kaliumsulfidlösung auf das Benzoldiazosulfonat gleichzeitig sulfurirend und hydrirend einwirke ohne intermediäre Erzeugung von phenylhydrazindisulfonsaurem Kali; in diesem Sinne gedeutet, würde sich der Process etwa der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinonchlorimid²⁾ zur Seite stellen lassen.

¹⁾ Nach v. Pechmann (S. 865) »alkalische«.

²⁾ Welche zur Bildung von *p*-Amidophenolsulfonsäure führt, vergl. R. Hirsch, diese Berichte 13, 1906. Siehe dort über ähnliche Reactionen. Wir haben übrigens durch Kochen unseres Disulfonats mit Lauge das von v. Pechmann beschriebene Isomere $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3K \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot NH \cdot SO_3K$ erhalten: da aber hierbei nachweislich zunächst benzoldiazosulfonsaures Kalium (in grosser Menge) entsteht (vgl. exper. Theil), so ist diese Umwandlung nach unserem Dafürhalten als identisch mit der v. Pechmann'schen Reaction zu betrachten.

Dasselbe phenylhydrazindisulfonsaure Salz entsteht auch, wie aus der vorangehenden Mittheilung ersichtlich ist, aus Nitrosoacetanilid und schwefligsaurem Kali; wir haben es endlich noch aus Isodiazobenzolkalium und Sulfite erhalten — eine Reaction, bei welcher zunächst das Fischer'sche Benzoldiazosulfonat erzeugt wird.

Von den 3 Methoden, nach welchen das neue Salz bisher dargestellt worden ist, verdient die zuletzt genannte den Vorzug.

Einwirkung von »Pottaschesulfite«¹⁾ auf benzoldiazosulfonsaures Kalium.

7 g des letzteren wurden 200 Stunden lang mit 56 g Sulfitlauge auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur durchgeschüttelt; das gelbe Ausgangsmaterial war alsdann in einen völlig farblosen Krystallbrei verwandelt. Colirt und in der Presse zwischen Fliesspapier kräftig ausgedrückt, löste sich derselbe (12 g) vollständig in 20 g kaltem Wasser auf, um auf Zusatz von Alkohol schneeweiss wieder auszufallen. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen phenylhydrazindisulfonsauren Kaliums $C_6H_5 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$, enthielt aber etwas Kaliumsulfite beigemischt, welches durch fractionirte Krystallisation nicht beseitigt werden konnte. Aus diesem Grunde betrug die Menge des durch kochende Salzsäure abspaltbaren Phenylhydrazins nur etwa 60 pCt. der theoretischen, die Menge der auf gleiche Weise abspaltbaren Schwefelsäure 84 pCt.

Wir wiederholten — nachdem wir die Identität unseres Productes mit dem Phenylhydrazindisulfonat unzweifelhaft dargethan hatten — den Versuch nicht, sondern zogen vor, es durch

Einwirkung von »Pottaschesulfite« auf Isodiazobenzolkalium

darzustellen, welche in erster Phase²⁾ zur Bildung des Fischer'schen Diazosulfonats, im weiteren Verlauf aber zu obigem Salz führt

30 g Isodiazotat wurden mit 330 g eben neutraler Sulfitlauge eine Stunde auf der Maschine durchgeschüttelt. Den alsdann abgeschiedenen Kuchen setzte man so lange dem Druck einer kräftigen Schraubenschraube zwischen öfter erneuertem Fliesspapier aus, bis dasselbe keine Feuchtigkeit mehr aufnahm. Die trockne, bröcklige Masse (30 g) wurde dann in 100 g Wasser gelöst, von einer geringen Trübung filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol gefällt. Nachdem diese Operation einschliesslich des Auspressens 5 Mal wiederholt worden war, liess sich schweflige Säure mittels Jodstärke kaum mehr nachweisen; auch das noch anhaftende (saure?) Kaliumsulfat war äusserst gering, wie die nachfolgenden Analysen beweisen:

¹⁾ Ueber die Bereitung s. die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Bamberger und Kraus, diese Berichte 29, 1835.

Analyse: Ber. für $C_6H_5NSO_3K \cdot NHSO_3K$.

Procente: K 22.67, N 8.14, S 18.6, abspaltbare H_2SO_4 56.95
 Gef. » » 22.8, 22.4, » 7.48, 7.58, » 19.5, » » 54.9, 54.8.

Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in das benzoldiazosulfonsaure Kalium.

3.4 g des ersteren wurden mit 3 g doppeltnormaler Natronlauge und 5 g Wasserstoffsuperoxyd (von 1.5 pCt.) eine Stunde lang schwach erwärmt; beim Erkalten krystallisirt reines Fischer'sches Salz (etwa 2 g) in gelben Schuppen aus, deren Filtrat reichliche Mengen Schwefelsäure enthält.

Die nämliche Umwandlung kann auch durch Alkali allein bewirkt werden, wie folgender Versuch beweist: 1 g völlig farbloses Phenylhydrazindisulfonat wurde in kaltem Wasser gelöst, mit 20 Tropfen doppeltnormaler Natronlauge alkalisirt und auf dem Wasserbad einige Zeit schwach erwärmt. Das in reichlicher Menge entstehende Diazosulfonat scheidet sich noch während des Erhitzens aus der tief gelb gefärbten Lösung ab; nach dem Erkalten abgesaugt und ein Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt, war es rein. Das abgespaltene Sulfid ist im Filtrat leicht nachweisbar.

Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in das phenylhydrazinmonosulfonsaure Kalium.

3 g des ersteren werden in 10 g Wasser gelöst und nach Zusatz eines Tropfens conc. Salzsäure aufgekocht. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Strecker'sche Salz in weissen Nadeln. Sein Verhalten gegen Fehling's Lösung, die beim Erwärmen mit Säuren stattfindende Bildung von Phenylhydrazin, endlich der mittels Wasserstoffsuperoxyd zu bewirkende Uebergang in das gelbe Diazosulfonat liessen an der Identität keinen Zweifel.

Ueberführung des phenylhydrazindisulfonsauren in »sulfanilsäure-hydrazosulfonsaures« Kalium.

2 g unseres Salzes wurden unter Zusatz von 1 g Kalilauge (30 pCt.) in 5 g Wasser gelöst und auf 90° erhitzt. Dabei schied sich zuerst das gelbe Benzoldiazosulfonat aus; dasselbe ging aber allmählich unter Gasentwicklung wieder in Lösung, indem zugleich deutlicher Diphenylgeruch bemerkbar wurde. Als nach 24-stündigem Erwärmen nach dem Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, ward filtrirt und das Reactionsproduct durch Alkoholzusatz gefällt. Nach einmaligem

Umlösen war das Salz weiss. Es zeigte die von v. Pechmann¹⁾ dem sulfonphenylhydrazinmonosulfonsauren Kalium zugeschriebenen Eigenschaften, reducirte Fehling's Lösung schon in der Kälte und lieferte, mit Salzsäure gekocht, kein Phenylhydrazin, sondern dessen so leicht krystallisirende *p*-Sulfonsäure, welche an ihren bekannten Eigenschaften unschwer zu erkennen war.

Versuche, die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lediglich durch Kochen der wässrigen Lösung unseres Salzes oder durch Erhitzen des trockenen Präparats herbeizuführen, waren erfolglos.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

67. J. Herzig und F. Schiff: Zur Kenntniss des Guajakharzes.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Eine Publication von Doebner und Luecker²⁾ über das Guajakharz veranlasst uns behufs Wahrung unseres Rechtes auf dieses Arbeitsgebiet folgende Bemerkungen zu machen.

Schon vor Jahren hat der Eine von uns³⁾ die Bestandtheile des Guajakharzes und seiner Destillationsproducte studirt und dabei unter Anderem das Guajol als Tiglinaldehyd charakterisirt.

Seit einiger Zeit wieder mit dem Guajakharz beschäftigt, haben wir bei der Guajakharzsäure ein Resultat erhalten, welches mit den Ergebnissen von Doebner im Widerspruch steht. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar, da sich wahrscheinlich beide Beobachtungen in Einklang werden bringen lassen. Durch Acetylierung konnten wir in der Guajakharzsäure zwei freie Hydroxylgruppen nachweisen, während die Benzoylverbindung von Doebner nur eine derartige Gruppe indicirt. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse müssen wir die Darstellung und Analyse der Benzoylverbindung wiederholen. Wenn dieselbe in der That ein Monobenzoylderivat ist, so ist trotzdem noch immer die Möglichkeit vorhanden, dass sich diese Verbindung weiter acetyliren lässt. Letzters halten wir sogar für wahrscheinlich, weil die Benzoylierung nach Schotten-Baumann vor sich ging, und es bekannt ist, dass sich bei der Guajakharzsäure mit grosser Vorliebe das saure Salz $C_{18}H_{25}KO_4$ bildet. Es wären übrigens ausserdem andere Möglichkeiten zu erwägen, wodurch eine Uebereinstimmung beider Beobachtungen hergestellt werden könnte.

¹⁾ Diese Berichte 28, 866.

²⁾ Archiv. d. Pharmac. 234, 593. — Ref.: Centralblatt 1897 I, 167.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 3, 118, 822, 825.