

der Destillation gleichzeitig entstehenden Kohlenwasserstoffen und isonitrilartigen Verbindungen trennen können, da dieselbe nicht krystallisirt und durch fractionirte Destillation schwer zu reinigen ist; indessen lässt ihr Verhalten keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Constitutionsformel.

Die Verbindung ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig; gegen verdünnte Säuren verhält sie sich indifferent; von conc. Salzsäure wird sie in der Kälte leicht und ohne Veränderung gelöst, beim Erhitzen dagegen vollständig zersetzt. Mit Jod verbindet sie sich ausserordentlich leicht; versetzt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer ausreichenden Menge des Azokörpers, so wird dieselbe sofort entfärbt und es scheidet sich eine Verbindung beider Substanzen als schweres, dunkles, nicht krystallisirendes Oel ab.

Von Fehling'scher Lösung wird dieselbe auch in der Siedehitze nicht verändert, dagegen durch Reductionsmittel, Zinkstaub und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung glatt in eine Hydrazinbase, unzweifelhaft von der Formel  $C_6H_5 \cdot NH \cdots NH \cdot C_2H_5$ , verwandelt; letztere destillirt unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme, bildet sehr leicht lösliche Salze und wird durch Quecksilberoxyd glatt in den Azokörper zurückverwandelt.

### 153. W. Koenigs: Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 28. März.)

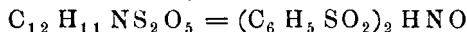
Bei Fortsetzung meiner Untersuchung über das Verhalten von Sulfinsäuren gegen Diazoverbindungen<sup>1)</sup>, glaubte ich die Isolirung von schwieriger rein darzustellenden Diazoverbindungen, wie z. B. von Diazophenolen, umgehen zu können durch Zusatz der Sulfinsäuren zu der wässrigen Lösung der betreffenden Amidosalze und nachherige Behandlung des Gemisches mit salpetriger Säure. Ich beobachtete indessen, dass die salpetrige Säure auch auf Sulfinsäuren einwirkt und zwar schon in der Kälte. Beim Durchsehen der einschlägigen Literatur fand ich eine Notiz von Otto und von Gruber<sup>2)</sup>, derzufolge aus der Toluolsulfinsäure durch Einwirkung von  $N_2O_3$  in wässriger oder alkoholischer Lösung bei gelindem Erwärmen ein schön krystallisirter Körper entsteht von der Formel  $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ . Denselben Körper hatten die genannten Forscher zuerst, wenn auch in geringerer Menge, durch Behandlung der Sulfinsäure mit rauchender Salpetersäure erhalten; sie nennen ihn Diazotrisulfotoluolhydrür ohne

<sup>1)</sup> Diese Ber. X, 1531.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 145, S. 19.

sich indessen über seine Constitution aussprechen zu wollen. Sie theilen weiter mit, dass sie beim Einleiten von  $N_2O_3$  in kalt gehaltene wässerige oder alkoholische Lösungen von Toluolsulfinsäure die Entstehung intermediärer krystallisirter Produkte beobachteten, deren Zusammensetzung sie bei verschiedenen Darstellungen verschieden fanden. Zu noch anderen Produkten endlich schien die Einwirkung von  $N_2O_3$  auf ätherische Lösungen zu führen. Schon etwas früher waren Otto und Ostrop<sup>1)</sup> durch Behandlung der Benzolsulfinsäure mit rauchender Salpetersäure zu einem dem Diazotrisulfotoluolhydrür ähnlichen und homologen Körper  $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$  gelangt.

Die im Vorigen angedeutete Mannigfaltigkeit der unter verschiedenen Versuchsbedingungen entstehenden Produkte liess es rathsam erscheinen mit bekannten relativen Mengen von salpetriger Säure und Sulfinsäure zu arbeiten. Es wurden zwei Moleküle lufttrockner Benzolsulfinsäure in verdünnter Natronlauge gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von einem Molekül  $NaNO_2$  versetzt. Der Gehalt der Lösung an salpetrigsaurem Natron war vorher durch Titration bestimmt worden. Das Gemisch der beiden Lösungen blieb vollkommen klar, auf Zusatz von  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  fiel indessen ein weisser, flockiger Niederschlag. Nach Abfiltriren der Flüssigkeit wurde derselbe nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst, von sehr wenig Ungelöstem getrennt, mit verdünnter  $H_2SO_4$  gefällt, auf's Filter gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, in heissem Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden schöne, weisse, gestreifte Krystalle erhalten, welche dem äusseren Ansehen nach an Salpeterkrystalle erinnern. Die Analyse führte zu Zahlen, welche der Formel



am nächsten kommen. Die Analyse II bezieht sich auf eine zweite Darstellung. Der Stickstoff-Gehalt wurde nach der Dumas'schen Methode ermittelt.

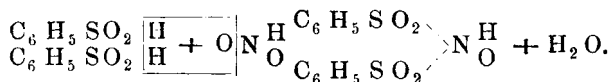
	Berechnet	Gefunden	
C	46.0 pCt.	46.5	— pCt.
H	3.5 -	3.3	— -
N	4.5 -	4.5	4.8 -
S	20.4 -	20.7	— -
O	25.6 -		
	100.0 pCt.		

Der Körper ist kaum löslich in kaltem Wasser, in  $CS_2$  und in Ligroïn; er löst sich in Alkohol und in Aether, ist in Chloroform und Benzol schwerer löslich. Auch in heissem Eisessig löst er sich und fällt daraus durch Wasser. Er schmilzt unscharf unter vorheriger

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 141, S. 365.

Erweichung und schliesslicher schwacher Gasentwicklung; bei 109° ist er vollständig geschmolzen. Bei längerem Aufbewahren oder auch beim Erwärmen im Reagensrohr gegen 100° entwickeln sich rothe Dämpfe. Auf dem Platinblech brennt er unter sehr schwacher Verpuffung ab. Er löst sich in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Barytwasser und fällt durch Säuren unverändert aus; ist in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Fehling'sche Lösung wird durch die alkalische Lösung des Körpers nicht reducirt. Ebenso wenig zeigt er die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure.

Die Verbindung verhält sich wie ein gemischtes Säureanhydrid von salpetriger Säure und von Sulfinsäure. In diese Componenten zerfällt sie unter Wasseraufnahme sowohl beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren als auch durch Zusatz von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur; aus der alkalischen Lösung regenerirt eine stärkere Säure die ursprüngliche Verbindung nach der Gleichung:



Mit Wasser und salzsaurem Anilin gekocht gab der Körper Phenol, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben durch Geruch, Eisenchlorid-Reaction und Schmelzpunkt des Tribromphenols identificirt wurde. Wird der Körper mit einer zur Lösung nicht völlig hinreichenden Menge verdünnter Kalilauge oder Barytlösung geschüttelt und das Filtrat in der Kälte mit salzsaurem Anilin versetzt, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und es scheiden sich gelbe Flocken ab von Diazamidobenzol und benzolsulfinsaurem Diazobenzol<sup>1)</sup>. Letzteres wurde am Schmelzpunkt 75° erkannt, ersteres in der Ueberführung in Amidazobenzol; endlich gab das Gemisch beider in alkoholischer Lösung mit Eisessig und Zinkstaub reducirt und mit Wasser versetzt die weissen Flocken des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und die wässrige Lösung reducirte Fehling'sche Lösung (Phenylhydrazin).

Mit englischer Schwefelsäure (1—2 Theilen) einige Zeit auf 80—90° erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, liefert die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{HNO}$ , ohne Gasentwicklung ein in Wasser leicht lösliches, in Aether unlösliches Produkt, welches Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Versetzt man die wässrige Lösung desselben, aus welcher die Hauptmenge der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Barythydrat entfernt wurde, mit einer Lösung von reinem schwefelsauren Diazobenzol und giesst das Gemisch beider in verdünnte Sodalösung, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und es bildet sich ein in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien

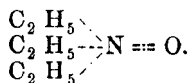
<sup>1)</sup> Diese Ber. X, S. 1531.

unlösliches Oel, welches mit Wasserdämpfen überdestillirt an Geruch, Verpuffung und Reduction zu Anilin als Diazobenzolimid erkannt wurde. Letztere Reactionen zeigen nach E. Fischer<sup>1)</sup> die primären Hydrazinderivate und die Hydroxylaminsalze. Da die Entstehung ersterer im vorliegenden Falle höchst unwahrscheinlich ist, so scheint sich bei Zersetzung der Verbindung  $(C_6H_5SO_2)_2HNO$  mit conc.  $H_2SO_4$  Hydroxylaminsalz zu bilden, dessen Isolirung indessen mir bisher noch nicht gelungen ist, und demnach der Körper Dibenzsulfhydroxamsäure zu sein. Versuche, den Körper  $(C_6H_5SO_2)_2HNO$  aus Hydroxylamin und Benzolsulfochlorid zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen.

Als die Verbindung in alkoholischer Lösung weiter mit salpetriger Säure unter gelindem Erwärmen behandelt, das Produkt in verdünnte wässrige Kalilauge gegossen und der entstandene Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde, so entstand statt des erwarteten Produkts von Otto und Ostrop  $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$  ein in Alkalien unlöslicher Körper  $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$  vom Schmelzpunkt  $98^\circ$ . Die Analyse ergab:

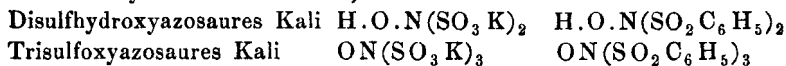
	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_6H_5SO_2)_3NO$	$C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$
C	48.05	— pCt.	47.7	47.8 pCt.
H	3.5	—	3.3	3.5 -
N	3.3	3.1 -	3.1	6.2 -
S	20.6	—	21.2	21.2 -
O	—	—	24.7	21.2 -
			100.0	99.9 pCt.

Zu einem ähnlichen Körper scheint Zuckschwerdt<sup>2)</sup> durch Oxydation des äthylsulfinsauren Zinks mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. gelangt zu sein. Er erhielt so eine Verbindung  $C_6H_{15}NS_3O_7$  vom Schmelzpunkt  $81^\circ$ , welche er Trisulfonäthyl-Stickoxyd nennt und auffasst als



Ob diese Auffassung für den vorliegenden aromatischen Körper zutrifft, habe ich vor der Hand noch nicht entscheiden können.

Die beiden von mir erhaltenen Verbindungen erinnern sowohl ihrer Zusammensetzung wie auch wohl ihrer Entstehung nach an zwei von Fremy und von Claus<sup>3)</sup> beschriebene Salze:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 190, S. 94.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 174, S. 308.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 158, S. 75 u. 194.

und vielleicht werden die von Otto und von Gruber beobachteten Produkte anderen Gliedern der von Fremy und von Claus studirten Gruppe der Schwefelstickstoffkörper an die Seite zu stellen sein. So hat denn die Analogie zwischen schwefliger Säure und Sulfinsäuren, auf welche Kolbe schon vor langer Zeit aufmerksam machte, durch das analoge Verhalten gegen Diazoverbindungen und gegen salpetrige Säure weitere Bestätigung gefunden.

Mit dem Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfinsäuren unter verschiedenen Bedingungen bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

#### 154. Iwan Kamenski: Ueber die Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

##### I.

Da über das Verhalten der Guanidinsalze gegen Halogene bisher noch nichts bekannt geworden, scheint mir die Mittheilung einiger in dieser Richtung angestellter, allerdings noch wesentlicher Ergänzungen bedürftiger Versuche nicht ohne Interesse.

Brom wirkt auf Guanidincarbonat in wässriger Lösung lebhaft ein; anfangs verschwindet die Farbe des Broms sehr rasch, bei weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann roth, und scheidet endlich — bei Anwendung von mindestens 3 Molekülen Brom auf 1 Mol. Guanidincarbonat, — ein röthlich-braunes Oel aus. Dieses erstarrt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, zu grossen, rothen, wohl ausgebildeten Prismen, die, in der Mutterlauge einige Zeit beständig, nach dem Entfernen derselben und Trocknen, rasch Brom abdunsten und dabei schliesslich ein weisses, in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Guanidinbromhydrat übereinstimmendes Salz hinterlassen. Diese Eigenschaften gestatten keine genauen Analysen des Körpers; der Bromgehalt frisch dargestellter, rasch getrockneter Substanzen ergab sich stets zu hoch im Vergleich zu der muthmasslichen Zusammensetzung des Körpers als eines Dibromids des Guanidinbromhydrats  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{BrH} + \text{Br}_2$ .

Ein analoges Chloradditionsprodukt konnte bis jetzt nicht gewonnen werden, wohl aber eine entsprechende Jodverbindung. Bei der Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf Guanidincarbonat erhält man, namentlich bei längerem Stehen an der Luft, einen prismatisch, mit der Farbe des Jods krystallisirenden, ziemlich beständigen Körper, dessen Analyse (Gef. 54.03 pCt. Jod anstatt 54.04 pCt.) keinen Zweifel an seiner Zusammensetzung  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HI} + \text{I}_2$  lässt.