

## 255. H. Limpricht: Ueber Azobenzoldisulfosäuren.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Eine Arbeit von Janovsky über Azobenzoldisulfosäuren, publicirt in den Wiener Monatsheften für Chemie Bd. II., S. 219, veranlasst mich eine kurze Mittheilung über dieselben Säuren zu machen.

Schon vor 2 Jahren hat Heinzelmann die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Azobenzol bei circa 150° untersucht und gefunden, dass dabei 2 isomere Azobenzoldisulfosäuren entstehen, von denen er eine Reihe Salze darstellte und analysirte. Denselben Gegenstand nahm Moser wieder auf und förderte ihn einen Schritt weiter, indem er namentlich die aus der einen Azosäure entstehende Hydrazosäure untersuchte. Weil jedoch beide Arbeiten noch mehrere Fragen unerledigt liessen, wurde die Veröffentlichung bis nach Ausfüllung dieser Lücken aufgeschoben und ich werde hier nur einen Auszug geben.

Azobenzol wird nach und nach in 5 bis 8 Theile rauchende Schwefelsäure, die in einem Oelbade auf 130° erwärmt ist, eingetragen. Nach Beendigung des Eintragens wird noch etwa 2 Stunden auf 150°—170° erhitzt, wobei Entwicklung von schwefliger Säure zu vermeiden ist, und die braune dickölige Masse dann in Wasser gegossen. Nach der Neutralisation mit Kalkhydrat wird die colirte Flüssigkeit abgedampft, das in Krusten sich absetzende Calciumsalz mit kohlenurem Kalium in das Kaliumsalz übergeführt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren in die Salze zweier isomerer Azobenzoldisulfosäuren zerlegt. Die Säure aus dem schwer löslichen Kaliumsalze soll mit  $\alpha$ , die mit dem leicht löslichen mit  $\beta$  bezeichnet werden.

$\alpha$ -Azobenzoldisulfosäure,  $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 \cdot H_2O$  (über Schwefelsäure getrocknet). Zerfliessliche, concentrisch gruppirte, rothe Nadeln.

$\alpha$ -Kaliumsalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2, 2.5 H_2O$  (lufttrocken). Ziemlich grosse, rothe Prismen, oft concentrisch zusammengewachsen und zu Krusten vereinigt. Leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

	Berechnet	Gefunden	
		Heinzelmann	Moser
2½ Mol. Krystallwasser	9.7	9.6—9.6	9.6 pCt.
C	34.4	—	34.4 -
H	1.9	—	2.1 -
N	6.7	6.6	— -
K	18.7	18.6	18.6 -
S	15.3	15.7	— -

$\alpha$ -Baryumsalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ba$  (wasserfrei). Krystallinischer Niederschlag, oder aus verdünnter Lösung zu Rosetten vereinigte, mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

$\alpha$ -Calciumsalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ca$  (wasserfrei). Krystallinischer, gelbrother Niederschlag, aus heisser Lösung langsam in Krusten sich abscheidend.

$\alpha$ -Bleisalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Pb, H_2O$  oder wasserfrei. Niederschlag, der aus heissem Wasser in hochroth gefärbten zu Warzen vereinigten, kleinen Prismen anschießt.

$\alpha$ -Kupfersalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Cu, 6H_2O$ . Zu Rosetten vereinigte, braune Krystallblättchen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

$\alpha$ -Silbersalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_2Ag)_2$  (wasserfrei). Niederschlag, aus heissem Wasser in dunkelrothen, zu Krusten vereinigten Wäzchen anschiessend.

$\alpha$ -Chlorür,  $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$ . Aus heissem Aether oder Benzol in kurzen, breiten Nadeln von braunrother Farbe krystallisirend. Schmelzp.  $222^\circ$  (H.);  $220^\circ$  (M.).

$\alpha$ -Amid,  $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$ . Das Chlorür wird anhaltend mit Ammoniak erwärmt. Feine, gelbröthlich gefärbte Blättchen oder Nadeln, die schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol löslich sind und bei  $300^\circ$  noch nicht schmelzen.

$\alpha$ -Hydrazobenzoldisulfosäure,  $C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2, 2H_2O(?)$  Aus der mit Zinnchlorür versetzten, heissen, concentrirten Lösung des Kaliumsalzes der Azosäure scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle dieser Säure ab; beim Eindampfen der Mutterlauge bilden sich gefärbte, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkoble zu reinigende Krystalle.

Wasserhelle, stark glänzende Tafeln, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Sie verwittern an der Luft, färben sich bei  $200^\circ$  und verkohlen in höherer Temperatur ohne sich aufzublähen.

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. Krystallwasser	9.4	9.9—9.8 pCt.
C	41.8	42.2 -
H	3.5	3.6 -
S	18.6	18.4 -

$\alpha$ -Kaliumsalz,  $C_{12}H_{10}N_2(SO_3K)_2, 3H_2O$ . Farblose, seidenglänzende, an der Luft verwitternde Nadeln.

$\alpha$ -Baryumsalz,  $C_{12}H_{10}N_2(SO_3)_2Ba, H_2O$ . Farblose, glänzende, an der Luft verwitternde, spröde Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser.

$\alpha$ -Bleisalz,  $C_{12}H_{10}N_2(SO_3)_2Pb$  (wasserfrei). Gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

$\alpha$ -Silbersalz. Das Ammoniumsalz der Säure giebt mit Silberlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich bei Behandlung mit heissem Wasser zersetzt.

Die in eiskaltem Wasser suspendirte Hydrazosäure nimmt beim Einleiten salpetriger Säure eine bräunliche Färbung an, verpufft dann nach dem Abpressen zwischen Papier beim Erhitzen und entwickelt beim Kochen mit Wasser Stickgas.

$\beta$ -Azobenzoldisulfosäure. Aus dem Silbersalz mit Salzsäure oder aus dem Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  gewonnen, bildet sie einen Syrup, der auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt.

$\beta$ -Kaliumsalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3K)_2, 2\frac{1}{2}H_2O$ . Tief gelb gefärbte Nadeln, fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich und daher aus Weingeist umzukrystallisiren.

	Berechnet	Gefunden	
		Heinzelmann	Moser
$2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser	9.7	9.9—9.8	9.8 pCt.
C	34.4	—	34.4 -
H	1.9	—	1.9 -
N	6.7	6.6	— -
K	18.7	18.6	18.6 -
S	15.3	15.3	— -

$\beta$ -Barymsalz. Gelbe Nadeln, sehr leicht in heissem, etwas weniger in kaltem Wasser löslich.

$\beta$ -Calciumsalz. Zu Krusten vereinigte, undeutliche Krystalle, sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich.

$\beta$ -Bleisalz. Aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit salpetersaurem Blei als gelber, krystallinischer Niederschlag fallend, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

$\beta$ -Silbersalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3Ag)_2, H_2O(?)$ . Gelber Niederschlag, aus heissem Wasser in gelben Blättchen krystallisirend, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

$\beta$ -Chlorür,  $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$ . Aus Benzol in harten, warzenförmigen Krystallen, aus Aether und Schwefelkohlenstoff in feinen, rothen Nadeln anschliessend. Schmlzp.  $123^\circ$  (H);  $125^\circ$  (M).

$\beta$ -Amid,  $C_{12}H_8N_2(SO_2NH_2)_2$ . Schwer in Wasser, leichter in Weingeist auflöslich, aus letzterem in feinen, oft büschelförmig vereinigten, gelblichen Nadeln krystallisirend. Schmlzp.  $258^\circ$ .

Eine  $\beta$ -Hydrazobenzoldisulfosäure konnte durch Einwirkung von Zinnchlorür auf das Kaliumsalz der  $\beta$ -Azosäure nicht erhalten werden.

Die Versuche aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azobenzoldisulfosäure durch Schmelzen mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Alle in dieser Mittheilung mit Formeln versehenen Verbindungen sind analysirt worden.

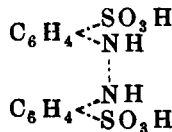
Bei länger dauernder Behandlung des Azobenzols mit rauchender Schwefelsäure bei  $180^{\circ}$  entstehen — unter Entwicklung schwefliger Säure — wie es scheint mehrere Verbindungen, darunter grosse, glänzende Krystalle, die auch Janovsky erwähnt. Diese Beobachtung wurde von Heinzelmann schon vor 2 Jahren gemacht, eine eingehendere Untersuchung wird jetzt von Brunne mann ausgeführt, und ich hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Greifswald, den 13. Juni.

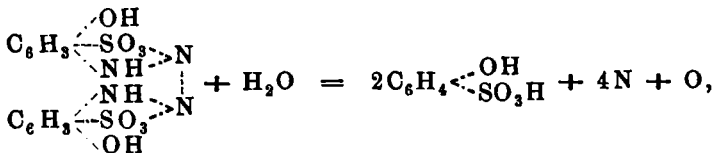
**256. H. Limpricht: Ueber eine aus der Diazoverbindung der Hydrazodisulfobenzolsäure mit Bromwasserstoff entstehende Säure.**

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Mahrenholz, Gilbert und Brunne mann<sup>1)</sup> beschriebene Hydrazodisulfobenzolsäure



giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, deren Zusammensetzung nach den Untersuchungen Balentine's<sup>2)</sup> wohl feststeht, deren Verhalten jedoch von dem der übrigen Diazoverbindungen so abweicht, dass die Constitution noch keineswegs über allen Zweifel erhaben ist. Die von Brunne mann beobachtete Umwandlung der Diazoverbindung in Sulfophenolsäure beim Erhitzen mit Wasser:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 387.

<sup>2)</sup> Ibid., 351.