

288. J. Limpricht: Ueber eine Hydrazotetrasulfobenzolsäure.

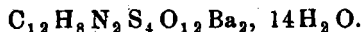
(Eingegangen am 30. Juni.)

In Liebig's Annalen, Bd. 202, haben Mahrenholtz, Gilbert, Brunnemann u. A. eine Hydrazodisulfobenzolsäure beschrieben, deren Struktur, da sie aus der Metanitrosulfobenzolsäure entsteht, bekannt ist. Aus dieser Hydrazosäure hat H. Wilsing eine Hydrazotetrasulfobenzolsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure dargestellt.

Die Auflösung der Hydrazodisulfosäure in rauchender Schwefelsäure muss mindestens 10 Minuten stark erhitzt werden, wenn die Tetrasulfosäure sich bilden soll. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, sättigt mit Kalkhydrat und dampft das Filtrat ein. Aus der concentrirten Lösung setzt sich beim Erkalten das Calciumsalz der neuen Säure in gelben Krystallen ab und aus der davon getrennten Mutterlauge wird durch Fällern mit Weingeist noch mehr des Salzes erhalten.

Mit Ausnahme des Bleisalzes sind alle Salze der Tetrasulfosäure leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und nur wenige in guten Krystallen zu erhalten. Am besten krystallisirt das Baryumsalz, welches deshalb zur Ermittlung der Zusammensetzung der Tetrasulfosäure benutzt wurde.

Hydrazotetrasulfobenzolsaures Baryum



Das Calciumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt, die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz ist erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein und bildet dann grosse, farblose oder schwach gelblich gefärbte Säulen, die zuweilen zu Drusen vereinigt sind. In heissem Wasser ist es sehr leicht, etwas weniger in kaltem Wasser und noch weniger in Weingeist löslich. Nach dem Erhitzen auf 190° ist es wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Krystallwasser	24.3	25.0	24.3	— pCt.
C	18.6	19.2	19.5	18.7 -
H	1.0	2.1	1.8	1.6 -
N	3.6	3.9		
Ba	35.4	35.3		

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch möglichst genaues Ausfällen des Baryums mit Kaliumcarbonat dargestellt. Beim Eindampfen des Filtrats blieb es als gelbliche, krystallinische Masse zurück, die sich in Wasser leicht wieder löste und durch Weingeist

aus der Lösung in kleinen Nadeln abgeschieden wurde. Von einem geringen Ueberschuss an Kaliumcarbonat liess es sich daher nicht mittelst Weingeist befreien und die zur Disposition stehende Menge des Salzes war zu gering, um andere Reinigungsversuche mit Aussicht auf Erfolg vornehmen zu können. Eine Bestimmung des Schwefels in diesem bei 150° getrockneten Salz lieferte statt der berechneten 19.5 pCt. nur 17.8 pCt. Schwefel, jedoch beweist diese Zahl zusammen mit den bei der Analyse des Baryumsalzes gefundenen, dass 4 Atome Schwefel im Molekül der Säure enthalten sind.

Es wurde noch das Natriumsalz dargestellt, welches vollkommen dem Kaliumsalz gleicht. — Ein saures Baryumsalz bildete sich nicht, als die zur Hälfte mit kohlensaurem Baryum neutralisirte Lösung der freien Säure abgedampft wurde, es schieden sich nur Krystalle des neutralen Salzes ab. — In der neutralisirten Lösung der Säure bringt neutrales essigsäures Blei keinen, basisch-essigsäures Blei einen weissen, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag hervor. — Silberlösung wird von der Lösung eines neutralen Salzes der Säure sogleich reducirt.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure oder aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Tetrasulfosäure blieb beim Verdunsten ihrer Lösung als brauner Syrup zurück, aus dem sich beim Stehen über Schwefelsäure zuweilen mikroskopische Krystalle abschieden.

Bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf das trockne Kaliumsalz wurde eine braune, harzige, in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol und Eisessig unlösliche Substanz erhalten. Sowohl Brom als auch salpetrige Säure reagiren auf die wässrige Lösung der Säure, ohne aber leicht zu reinigende, gut charakterisirte Verbindungen zu bilden.

Zwei Hydrazotetrasulfobenzolsäuren sind schon von v. Reiche¹⁾ aus zwei Nitrodisulfobenzolsäuren dargestellt und an ihnen wurde auch beobachtet, dass ihre Verbindungen meistens leicht löslich sind, nicht gut krystallisiren und sich schwer reinigen lassen. Dasselbe zeigte sich vielleicht noch in erhöhtem Grade an vorliegender Säure, und da ihre Darstellung ausserdem sehr zeitraubend und kostbar war, wurde die Untersuchung aufgegeben.

Greifswald, den 29. Juni 1881.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 64.