

257. H. Limpricht: Ueber Sulfosäuren des Oxyazobenzols.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Untersuchung dieser Verbindungen ist von H. Wilsing ausgeführt, der zu ihrer Darstellung Azoxybenzol mit rauchender Schwefelsäure behandelte. Bekanntlich besteht die erste Einwirkung dieser Säure auf Azoxybenzol darin, es in das isomere Oxyazobenzol überzuführen, weshalb die gebildeten Sulfosäuren vom Oxyazobenzol abgeleitet werden müssen.

Wird in stark rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach in kleinen Portionen Azoxybenzol eingetragen, so löst es sich unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von etwas schwefliger Säure, nach dem Verdünnen mit Wasser bildet sich ein aus viel Oxyazobenzol und wenig Azoxybenzol bestehender Niederschlag und eine rothgelbe Lösung, die schon geringe Mengen der neuen Sulfosäuren enthält. Um mehr von letzteren zu bekommen, muss die Lösung des Azoxybenzols in der Schwefelsäure erwärmt werden, wobei nicht weniger als 4 Säuren, eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure entstehen, von welchen jedoch nur die Trisulfosäure in zur genaueren Untersuchung hinreichender Menge auftritt.

Um die vortheilhaftesten Bedingungen zur vorherrschenden Bildung der einen oder anderen Säure kennen zu lernen, wurden zahlreiche Versuche angestellt und dabei gefunden, dass die Monosulfosäure in grösster Menge entsteht beim Erhitzen von 1 Theil Azoxybenzol mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 100—110°, bis eine Probe sich klar in Wasser löst; dass die übrigen Säuren vorwiegend beim Erhitzen von 1 Theil Azoxybenzol mit 10 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 150° während 2—3 Stunden entstehen, wobei allerdings etwas mehr Disulfo- oder Tetrasulfosäure auftritt, je nachdem man kürzere oder längere Zeit erhitzt, jedoch immer nur sehr wenig von diesen im Vergleich mit der Trisulfosäure. Versucht man durch längeres Erhitzen oder höhere Temperatur die Ausbeute an Tetrasäure zu vermehren, so findet starke Verkohlung der Masse statt.

Zur Trennung der Säuren verdünnt man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und lässt 24 Stunden stehen, wobei häufig Krystalle der Monosulfosäure sich abscheiden. Das Filtrat wird mit Kalkmilch neutralisirt, der Gyps entfernt und mit kohlensaurem Kalium der Kalk ausgefällt. Von den Kaliumsalzen krystallisirt zuerst das der Disulfosäure, dann das der Tetrasulfosäure aus und das in der Mutterlauge bleibende, in Wasser sehr leicht lösliche Kaliumsalz der Trisulfosäure wird von etwas kohlensaurem Kalium durch Neutralisation mit Essigsäure und Fällung mit Weingeist getrennt. Natürlich

müssen die Salze noch durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden.

1. **Monosulfooxyazobenzolsäure**, $C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot N=N \cdot HO$, C_6H_4 . Röthliche Blättchen, sehr leicht in Wasser, weniger in verdünnten Säuren und Weingeist löslich.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8, HO, N_2SO_3K + H_2O$. Gelbrothe, glänzende Blättchen. 100 Theile Wasser lösen bei $15^{\circ} = 0.85$ g Salz.

Baryumsalz, $(C_{12}H_8, HO, N_2SO_3)_2Ba$. Gelber, flockiger Niederschlag, aus heisser, wässriger Lösung in röthlich gelben, wasserfreien Blättchen anschliessend.

Silbersalz, $C_{12}H_8, HO, N_2SO_3Ag$. Wie voriges Salz. Die Lösung ändert sich nicht beim Kochen und am Lichte.

Das Chlorür krystallisirt aus Aether oder Benzol in schönen, rothgelben, glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 122° .

Das Amid, aus heissem Weingeist in fleischfarbenen Blättchen anschliessend, schmilzt bei 212° .

Brom wirkt auf die Lösung des Kaliumsalzes beim Kochen nicht ein.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür tritt kein Anilin auf, woraus folgt, dass die Gruppen HO und SO_3H nicht an demselben Benzolkern haften.

Säuren, welche mit der hier besprochenen gleiche Zusammensetzung haben, sind schon bekannt. Tscherswinsky¹⁾ erhielt eine solche bei Behandlung des Oxyazobenzols mit rauchender Schwefelsäure, die von Griess²⁾ mit einer von ihm aus Phenol und der Diazoverbindung der Sulfanilsäure dargestellten für identisch erklärt wurde. Zur Vergleichung mit der oben beschriebenen Säure wurde diese nach den Angaben von Griess dargestellt und in der That zeigten die Salze im Aeusseren viele Aehnlichkeit, aber von dem Kaliumsalz lösten 100 Theile Wasser bei 15° nur 0.25 g und das Chlorür bildete bei 250° noch nicht schmelzende Nadeln. Demnach scheint eine Identität beider Säuren mit Sicherheit nicht angenommen werden zu können.

Die Metasäure, aus Phenol und der Diazoverbindung der Metamidisulfobenzolsäure dargestellt, weicht in ihren Eigenschaften und den ihrer Salze so sehr ab, dass von einer Identität nicht die Rede sein kann. — Es bliebe nur noch ein Vergleich mit der aus Phenol und der Diazoverbindung der Orthoamidisulfobenzolsäure sich bildenden Säure übrig, der jedoch wegen Mangels der Orthoamidisulfobenzolsäure nicht angestellt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte VI, 561.

²⁾ Diese Berichte XI, 2192.

2. Disulfooxyazobenzolsäure, $C_{12}H_7, HO, N_2(SO_3H)$. In Wasser sehr leicht, in verdünnten Säuren schwerer lösliche, gelbrothe Nadeln.

Kaliumsalz, $C_{12}H_7, HO, N_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, wohl ausgebildete, dunkelrothe Nadeln.

Baryumsalz, $C_{12}H_7, HO, N_2(SO_3)_2Ba + H_2O$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_{12}H_7, HO, N_2(SO_3Ag)_2$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag.

Brom wirkt auf die Lösung des Kaliumsalzes in der Siedhitze nicht ein. Zinnchlorür bewirkt Entfärbung.

Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht.

3. Trisulfooxyazobenzolsäure, $C_6H_2, HO, (SO_3H)_2N::N, SO_3H, C_6H_4$. Kleine, flache, rubinrothe, grünlich schillernde Nadeln, zerfliesslich, weniger leicht in verdünnten Säuren und in Weingeist löslich.

Kaliumsalz, $C_{12}H_6, KO, N_2(KSO_3)_3 + 3H_2O$. Goldgelbe, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, sehr leicht löslich in Wasser.

Baryumsalz, $[C_{12}H_6, HO, N_2(SO_3)_3]_2Ba_3 + 7H_2O$. Dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag.

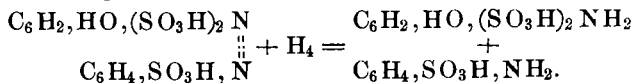
Bleisalz, $C_{12}H_6, Pb(O, SO_3), Pb(SO_3)_2N_2 + 1.5H_2O$. Auf Zusatz von Bleizucker zur Lösung des Kaliumsalzes als gelbrother, krystallinischer Niederschlag fallend.

Das Silbersalz ist ein dunkelrother Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit sogleich zersetzt.

Das Chlorür bildet sich schwierig aus Phosphorchlorid und dem Kaliumsalz. Es muss durch häufiges Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol von anhängendem Harze befreit werden und ist dann ein bei 217—220° schmelzendes, ziegelrothes Krystallpulver. — Das aus dem Chlorür und Ammoniak dargestellte Amid bildet gelbe, auch in heissem Weingeist schwer lösliche Blättchen, die erst über 260° schmelzen.

Auf Zusatz von Brom zur Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich nach einiger Zeit unter Entfärbung bei 92° schmelzendes Tribromphenol ab.

Bei Einwirkung reducirender Substanzen konnten keine Hydrazoverbindungen, sondern nur Amidverbindungen erhalten werden. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:



Die Amidosulfobenzolsäure liess sich leicht als die Paraverbindung (Sulfanilsäure) erkennen, die Amidodisulfophenolsäure musste eingehender untersucht werden.

Schon bei Zerlegung des Bleisalzes der Trisulfooxyazobenzolsäure mit Schwefelwasserstoff tritt Reduktion ein, bequemer lässt sie sich durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium ausführen. Die durch Abdampfen vom Schwefelammonium befreite und vom Schwefel abfiltrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Essigsäure nach einiger Zeit durch Abscheidung des sauren Kaliumsalzes der Amidodisulfophenolsäure, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein ist.

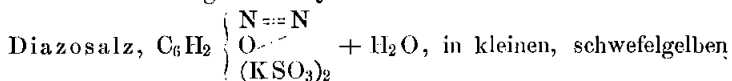
Amidodisulfophenolsäure, $C_6H_2, HO, NH_2(SO_3H)_2$. Feine, weisse Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung eine tief violette Färbung. Auf Zusatz von Alkalien tritt eine schön blaue Fluorescenz auf, die nach längerem Stehen wieder verschwindet.

Kaliumsalz, saures, $C_6H_2, HO, NH_2, SO_3H, SO_3K + H_2O$. Röthliche, schön ausgebildete Prismen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Ammoniumsalz, saures, $C_6H_2, HO, NH_2, SO_3H, SO_3(NH_4) + H_2O$. Grosse röthliche Prismen. Löslichkeit wie die des Kaliumsalzes.

Bleisalz, neutrales, $C_6H_2, HO, NH_2, (SO_3)_2Pb + H_2O$. Schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, auf Zusatz von Bleizucker zur Lösung der freien Säure entstehend.

Wird das saure Kaliumsalz dieser Säure mit wenig Wasser angerieben und salpetrige Säure eingeleitet, so löst sich das Salz allmählich auf und Weingeist fällt jetzt ein



Nadeln, während freie Diazosäure in der Lösung bleibt und als Blei- oder Kaliumsalz daraus gewonnen werden kann. Dieses Kaliumsalz verpufft nur schwach beim Erhitzen, zersetzt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 500 mm hohen Quecksilbersäule äusserst langsam, viel leichter beim Kochen mit Wasser, und noch leichter mit Bromwasserstoffsäure.

Mit letzterer entsteht eine wenig beständige Bromphenoldisulfosäure, deren Salze beim Eindampfen ihrer Lösung unter Abspaltung schwefelsaurer Salze sich zersetzen.

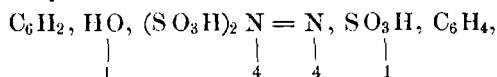
Beim Kochen mit Wasser färbt sich die Lösung dunkler und liefert beim Eindampfen nach Aufhören der Stickgasentwicklung ein

Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + H_2O$, in gelbrothen, glänzenden Krusten. — Die Lösung dieses Salzes wird von Eisenchlorid

violett gefärbt, reducirt sogleich Silberlösung und giebt mit Baryumchlorid und mit basischem, essigsauerm Blei in Essigsäure leicht lösliche Niederschläge. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt nicht.

Diese Säure muss eine Hydrochinondisulfosäure sein, unterscheidet sich aber von den beiden von Hesse¹⁾ und Graebe²⁾ beschriebenen Säuren.

Daraus, dass zur Darstellung der Trisulfooxyazobenzolsäure von dem Oxyazobenzol ausgegangen wurde, in welchem OH und N in der Parastellung stehen, folgt, dass die bei der Reduktion auftretende Amidodisulfophenolsäure die Gruppen OH und N auch in der Parastellung enthalten muss; da ferner bei der Reduktion auch noch Paraamidodisulfobenzolsäure auftritt, kann weiter geschlossen werden, dass in der Trisulfooxyazobenzolsäure,



die Stellung der Gruppen HO:N=1:4 und SO₃H:N=1:4 — so wie es die untergesetzten Ziffern in der Formel andeuten sollen — statt hat. Welche Stellung die beiden andern Gruppen SO₃H in dem einen Benzolkern dann einnehmen, bleibt noch unentschieden.

4. Tetrasulfooxyazobenzolsäure, C₁₂H₅, HO, N₂(SO₃H)₄. Die Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Kaliumsalz, C₁₂H₅, KO, N₂(SO₃K)₄ + 7,5H₂O. Lange, goldgelbe, kugelig vereinigte Nadeln, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

Baryumsalz, C₁₂H₅, HO, N₂(SO₃)₄Ba₂ + 7H₂O. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser in Warzen krystallisirend.

Die Lösung des Kaliumsalzes reducirt sogleich Silberlösung, wird von Zinnchlorür entfärbt und giebt mit Bromwasser einen aus Tribromphenol bestehenden Niederschlag.

Greifswald, den 28. Mai 1882.

1) Ann. Chem. Pharm. 110, 195.

2) Ann. Chem. Pharm. 146, 43.