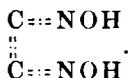


ständig das Verhalten eines Isonitrosokörpers, und es ist die Wahrscheinlichkeit näher gerückt, dass das Quecksilberfulminat gar kein Nitro-, sondern ein Isonitrosokörper ist. Im letzteren Falle müsste dann die Knallsäure die einfachste existirende Isonitrosoverbindung sein:



Die quantitative Bestimmung der Menge des aus ihr zu erhaltenden Hydroxylamins, sowie die Ersetzung des Metalls in den Fulminaten durch Alkoholradicale werden darüber hoffentlich Aufschluss geben.

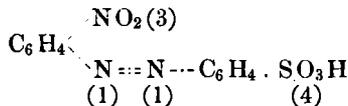
Leutschau, Ober-Ungarn, 26. Mai 1883.

288. J. V. Janovsky: Beiträge zur Kenntniss der Dichlor-substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure.

[Laboratorium der Staatsgewerbeschule zu Reichenberg.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Beim Nitriren der Azobenzolparasulfosäure erhält man zwei Säuren, von denen ich eine als Metanitrosäure¹⁾ von der Formel



bestimmte.

Dieselbe ist leichter löslich in Wasser als diejenige Säure, welche in obiger Abhandlung unter dem Namen einer schwer löslichen α -Nitrosäure angeführt ist. Letztere Säure, welche von mir ebenfalls beschrieben wurde²⁾, entsteht vorwiegend, wenn geringere Mengen von Salpetersäure angewendet werden (auf 1 Theil Azobenzolparasulfosäure 5—6 Theile Salpetersäure von ca. 1.40), und wenn die Temperatur 100° C. nicht übersteigt; dadurch kann die Ausbeute bis über 70 pCt. erhöht werden. Es scheint, dass bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur diese Säure sich in Metasäure umlagert.

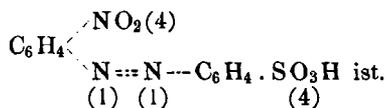
Die schwer lösliche Nitroazobenzol-*p*-sulfosäure krystallisirt in schönen Nadeln, die feuerfarbig sind, einen Brillantglanz besitzen und lebhaft das Licht polarisiren. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt sie beim Erkalten in rhombischen Tafeln, die unter 50facher Vergrößerung der Sulfanilsäure in der Form gleichen, jedoch röthlich

¹⁾ Diese Berichte XV, 2575.

²⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Jahrg. 1883. p. 714.

gelb gefärbt sind. Die wässrige Lösung der Säure gelatinirt, wenn sie (ca. zu 30 pCt. warm gesättigt) erkaltet.

Bei völligem Abbau liefert dieselbe, und zwar mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis eine völlige Entfärbung der Lösung stattgefunden hat, Sulfanilsäure (1.4) und Paraphenyldiamin (1.4). Der Abbau wurde so bewirkt, dass die Nitrosäure mit der theoretischen Zinn- und Salzsäuremenge am Wasserbade erhitzt wurde; nach dem Eindampfen unter Zusatz von etwas Salzsäure wurde der Rückstand in Alkohol von ca. 94 pCt. gelöst, die zurückbleibende Sulfanilsäure umkrystallisirt. Das Phenylendiaminhydrochlorat wurde nochmals krystallisirt, — es gab mit Kaliumchromat wie auch Ferrichlorid die charakteristische tiefblaue Färbung, mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Chinon — da aber möglicherweise Sulfanilsäure zugegen sein konnte, so wurde eine Partie mit Kaliumcarbonat destillirt, wobei das Diamin ganz rein erhalten wurde; der Schmelzpunkt desselben war zwischen 139—140° C., so dass die Formel der Säure bezüglich der Stellung zweifellos



Die Analyse ergab 15.3 pCt. Wasser, was auf 3 Moleküle Krystallwasser deutet. — Der Schwefelgehalt ist 10.34 statt 10.424, der Stickstoffgehalt = 14.210 statt 14.007.

Die Salze der Säure krystallisiren alle gut.

Das Kaliumsalz krystallisirt in orangerothern, rhombischen Tafeln; die Löslichkeit ist bei 17° C. — in 100 ccm Wasser — 0.161 g, selbst verdünnte Lösungen der Säure werden mit Kaliumhydroxyd oder -Carbonat gefällt; diese Fällung zeigt unter dem Mikroskope scharf begrenzte rhombische Tafeln; das Salz krystallisirt ohne Wasser, die Formel ist $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Ka}$. Die Analyse ergab Ka = 11.224 statt 11.305.

Das Natriumsalz von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2 \text{aq}$ krystallisirt in monoklinen Tafeln oder monoklinen Nadeln (aus heisser Lösung), ist schwer löslich und kann ebenso wie das Kaliumsalz aus verdünnten Lösungen der Säure gefällt werden.

Das Baryumsalz $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba}$ krystallisirt in blaugelben, mikroskopischen Schuppen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Durch reservirten Abbau der Nitrogruppe erhält man verschiedene Produkte, je nachdem man mit Zinnchlorür oder aber mit Ammoniumhydrosulfid abgebaut hat. Setzt man auch nur die theoretische Menge von Zinnchlorür zu, so färbt sich die Säure dunkler und beim Erwärmen scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der

nicht mehr verschwindet¹⁾. Ich hielt denselben für eine Amidosulfosäure, bemerkte jedoch in der Abhandlung (Jbr. 1883, Sitzungsber. der Wiener k. Akademie, Jhrg. 1883, p. 714), dass diese Säure eventuell eine Hydrazoverbindung sein könnte, da die Analyse hier gar nicht maassgebend ist.

Die Stickstoffmengen einer Hydrasoamidosäure sind theoretisch berechnet = 15.05, die der Amidosäure 15.16, ich fand bei mehreren Analysen 15.40, 15.33, in dem Falle kann nur das Verhalten einen Aufschluss geben.

Die durch Zinn und Salzsäure, oder besser durch Zinnchlorür erhaltene Säure, welche der Formel $C_{12}H_8 \cdot NH_2 \text{---} N_2 \text{---} SO_3H$ oder $C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2H_2 \text{---} SO_3H$ entsprechen kann, ist in Wasser ungemein schwer löslich, in 100 Theilen bei 97° C. = 0.390 g, sie krystallisirt mikroskopisch in Zwillingen des rhombischen Systems; ihr Kaliumsalz ist goldglänzend und krystallisirt in schön ausgebildeten Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Natriumsalz ist leicht löslich, mit concentrirter Kalilauge entwickelt die Säure Ammoniak. Das Barytsalz ist höchst charakteristisch bronzefarbig, krystallisirt in flachen, rhombischen Prismen mit 4 Mol. Krystallwasser — auch diese Säure liefert bei völligem Abbau Paraphenylendiamin und Sulfanilsäure — die Lösungen sind ganz blass gefärbt, was ohnedies nicht auf eine Amidoazobenzolsulfosäure deutet. Ich behalte mir vor, gelegentlich die genaueren Studien über diesen interessanten Körper zu veröffentlichen, beschrieben ist dieselbe in den Bericht der kaiserl. Akademie zu Wien, Jhbr. 1883.

Durch reservirten Abbau der Nitrogruppe mit Ammoniumhydro-sulfid in alkoholischer Lösung erhält man aber eine Säure, welche allen Reaktionen nach eine Amidoazobenzolparasulfosäure ist. Der Abbau muss rechtzeitig unterbrochen werden, da sonst die oben angeführte gelbe Verbindung entsteht. Fällt man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so färbt sich dieselbe zinnberroth, und es scheidet sich ein perlmutterglänzender Niederschlag aus, der nach dem Waschen am Filter lachsfarbig wird. Dieser Niederschlag ist die Amidosäure, was auch durch die Analyse (N = 15.44, S = 11.53) bestätigt wurde. Aber auch die Reaktionen lassen diese Säure als Amidosäure erkennen; sie liefert gelbe Salze, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind, die sich auch mit Säuren röthlich färben ähnlich dem Echtgelb, wenngleich nicht so intensiv, und es kann auch die Amidogruppe in eine Diazogruppe nach der Griess'schen Reaktion verwandelt werden.

¹⁾ Die Mutterlauge enthält dann immer Spuren von Sulfanilsäure, was auf eine tiefer gehende Zersetzung deutet.

Auch diese Säure ist in Wasser schwer löslich. 100 ccm Wasser von 22° C. lösen = 0.0168 g.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in lachsfarbigen Blättern, die beim Trocknen das Aussehen von Benzidin bekommen und nachdunkeln.

Das Kaliumsalz krystallisirt in goldgelben, rhombischen Blättern, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Formel desselben ist $C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2SO_3Ka + aq$. Die Analyse ergab $Ka = 12.29$ statt 12.38 aq. = 5.07.

Das Natriumsalz krystallisirt in Nadeln mit unausgebildeten Endflächen und ist in Wasser leicht löslich.

Das Baryumsalz $[C_{12}H_8(NH_2) \cdot N_2 \cdot (SO_3)]_2Ba + 6 aq$. ist höchst charakteristisch; es krystallisirt in prächtigen, brillantglänzenden Nadeln, etwa wie chlorobromsaures Kalium, deren Baryumgehalt ich auf = 19.77 bestimmte statt = 19.82, der Wassergehalt ist 13.92 statt 13.50. Die Löslichkeit desselben in 100 ccm aq. bei 24° C. = 0.064 g.

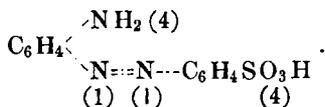
Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, gelben, perlmutterglänzenden Blättern, die leicht verwittern, von der Formel $(C_{12}H_8 \cdot NH_2N_2SO_3)_2Ca + 4 aq$. Die Analyse ergab $Ca = 6.62$ statt 6.75, Wasser 10.59 statt 10.84. Die Löslichkeit des Salzes ist in 100 ccm Wasser von 18.5° C. = 0.258 g.

Das Ammonsalz krystallisirt in büschelförmigen Nadeln.

Das Strontiumsalz in längen, biegsamen Nadeln, die flach sind und leichter löslich als das Barytsalz.

Das Bleisalz krystallisirt in monoklinen Blättchen, die orange gefärbt sind und deren Formel $(C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2SO_3)_2Pb$ ist. Die Löslichkeit des Bleisalzes bestimmte ich zu 0.0642 g in 100 ccm Wasser bei 18.5° C., die Menge $Pb = 27.41$ g.

Bei völligem Abbau dieser substituirten Nitrosäure resultirt ebenfalls Sulfanilsäure und Paraphenyldiamin. Der Abbau wurde so wie bei der Nitrosäure vorgenommen, um sicher zu sein, dass während der Amidirung keine Umlagerung stattgefunden hätte. Das ganze Verhalten, wie die sorgfältigsten Analysen der Salze, welche vielfach wiederholt wurden, wie auch die synthetischen Versuche, welche fast quantitative Ausbeuten liefern, führen zur Formel der wasserfreien Säure:



Diese Formel ist aber identisch mit der angenommenen Formel der aus Sulfanilsäure mittelst Diazotirung und nachheriger Condensation mit Anilin erzeugten Echtgelbsulfosäure. Da aber weder die

Säure noch die Salze derselben gleiche Eigenschaften mit denen meiner Säure besitzen — da die Krystallform der Barytsalze, namentlich aber der Calciumsalze und Kalisalze, wie auch die Löslichkeit wesentlich verschieden ist, so muss angenommen werden, dass die aus der direkt substituirten Azobenzolparasulfosäure erhaltene Amidosäure mit der durch Diazotirung und resp. Umlagerung erzeugten nicht identisch ist. Die Untersuchung über diesen Gegenstand gedenke ich zu verfolgen und behalte mir vor, später darüber ausführlicher zu berichten. Nach der Genesis der Verbindungen ist aber für die Azoamidosulfosäure die oben angeführte Formel sehr wahrscheinlich, wenigstens so lange, als die Formel $C_6H_5N:::NC_6H_5$ für das Azobenzol gilt.
