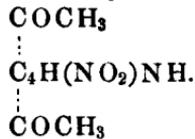
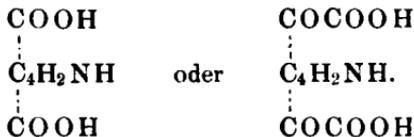


säurelösung durch Behandlung mit Aether entzogene Körper besitzt saures Verhalten und schmilzt bei 149°. Er hat die Zusammensetzung eines Mononitropyrrolendimethyldiketons



Wir glauben nicht, dass er das einzige Product der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Dipseudo-Acetylpyrrol vorstellt und sind mit dem weiteren Studium dieser Einwirkung gegenwärtig beschäftigt.

Gleichzeitig haben wir auch die Oxydation des Dipseudo-Acetylpyrrols in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali in Angriff genommen und haben einen Körper erhalten, dem eine der folgenden Formeln zukommen würde:



Roma. Istituto chim., 17. Mai 1885.

298. H. Limpriecht: Ueber Azobenzolthiosulfonsäuren und Azobenzolsulfinsäuren.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor zwei Jahren wurden von Dr. Heffter¹⁾ und Dr. Paysan²⁾ im hiesigen Laboratorium durch Behandlung der Chlorüre der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure und *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure mit Schwefelammonium die *p*-Amidotoluol-*o*-thiosulfonsäure und *o*-Amidotoluol-*p*-thiosulfonsäure dargestellt, aus welchen dann Amidosulfinsäuren und mit diesen isomere Basen gewonnen wurden. Die leicht erfolgenden Umsetzungen und Zersetzungen dieser Verbindungen veranlassten mich, auch andere Säuren nach derselben Richtung untersuchen zu lassen, und im Folgenden werde ich die Resultate einer von Dr. R. Bauer mit der *m*- und *p*-Azobenzoldisulfonsäure ausgeführten Arbeit mittheilen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 345.

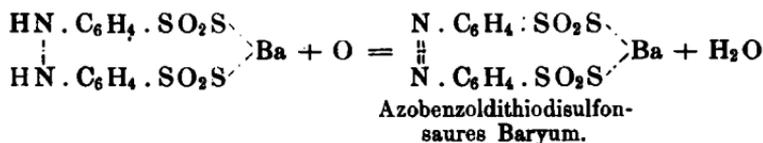
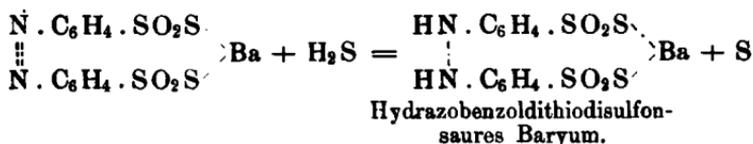
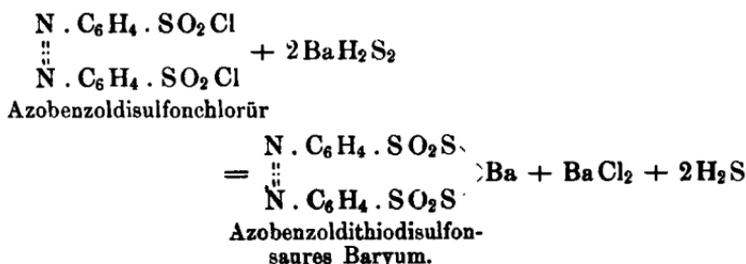
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 360.

I. *m*-Azobenzoldisulfonsäure.

Das bei 166° schmelzende Chlorür dieser Säure wurde nach den Angaben von Mahrenholtz und Gilbert¹⁾ dargestellt und allmählich in eine gesättigte Lösung von Baryumsulfhydrat oder Ammoniumsulfhydrat eingetragen. Mit dem Baryumsulfhydrat tritt schwache Erwärmung ein und es scheidet sich, wenn für gute Abkühlung gesorgt wird, sogleich hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum ab, während bei der Concentration der Flüssigkeit azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum gewonnen wird.

Beim Eintragen des Chlorürs in die Lösung des Ammoniumsulfhydrats entwickelt sich ebenfalls Schwefelwasserstoff und die Temperaturerhöhung wird so bedeutend, dass das Eintragen von Zeit zu Zeit unterbrochen werden muss. Das überschüssige Schwefelammonium wird durch Eindampfen verjagt und endlich so lange auf dem Wasserbade mit Barythydrat erwärmt, als noch Ammoniak entweicht. Es bilden sich dabei die Baryumsalze der Azobenzoldithiodisulfonsäure und der Azobenzolmonothiodisulfonsäure.

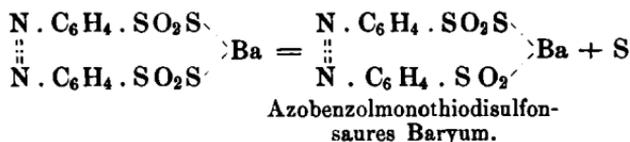
Die Reactionen gehen wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen vor sich:



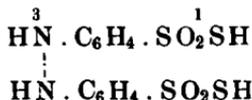
Diese Rückbildung der Azoverbindung aus der Hydrazoverbindung unter dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft beobachtet man stets, wenn die Salze der Hydrazosäure umkrystallisirt werden. Endlich zersetzen sich auch die Salze der Azobenzoldithiodisulfonsäure beim

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 335.

Umkrystallisiren unter Abscheidung von Schwefel nach und nach in Salze der Azobenzolmonothiodisulfonsäure:

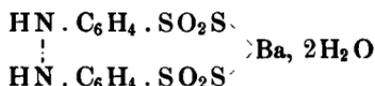


m-Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure,



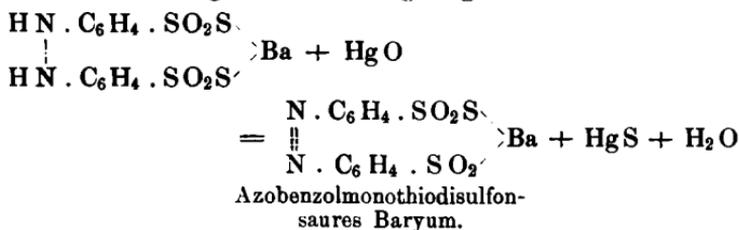
Die verdünnte, heisse Lösung des Baryumsalzes trübt sich allmählich nach Zusatz von Salzsäure oder überschüssiger, concentrirter Essigsäure unter Abscheidung eines gelblich weissen, amorphen, voluminösen Niederschlags, der beim Kochen mit Wasser sich harzig zusammenballt und in heissem Wasser und heissem Weingeist nicht oder nur sehr wenig löslich ist.

Hydrazobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

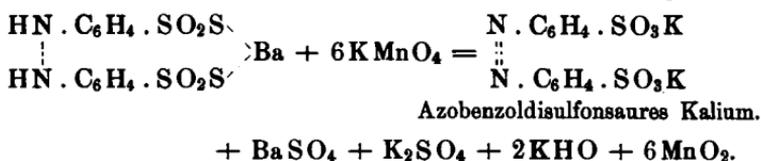


Das Salz scheidet sich sogleich als weisses Pulver bei Einwirkung des Baryumsulfhydrats auf Nitrobenzolsulfonchlorür ab und wird durch Waschen mit Aether und kaltem Wasser, Auflösen in heissem Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt. Es ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und setzt sich beim Eindampfen der Lösung in weissen, mikroskopischen, zu Gruppen vereinigten Nadeln ab, denen rothe Warzen des azobenzoldithiodisulfonsauren Baryums beigemengt sind. Bei 130° verliert es sein Krystallwasser, färbt sich gelblichbraun und löst sich sehr schwer in Wasser wieder auf.

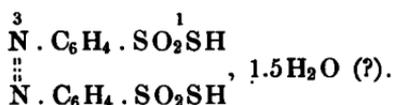
Wird 1 Molekül dieses Salzes in Wasser suspendirt und 1 Molekül Quecksilberoxyd hinzugesetzt, so ist nach 24stündigem Stehen in gelinder Wärme die folgende Umsetzung eingetreten:



Auf Zusatz von zweiprocentiger Kaliumpermanganatlösung zu einer Lösung des Baryumsalzes, bis die violette Farbe bleibt, hat sich azobenzoldisulfonsaures Kalium gebildet nach der Gleichung:

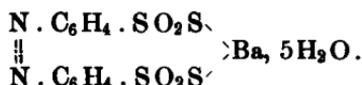


m-Azobenzoldithiodisulfonsäure,



Sie muss aus den Lösungen ihrer Salze durch Eisessig gefällt werden, da verdünntere Essigsäure sie nicht abscheidet und Mineralsäuren sie sogleich unter Abspaltung von Schwefel zersetzen. Sie bildet eine hellgelbe, voluminöse, amorphe, in Wasser und Weingeist fast unlösliche Masse, die sich beim Kochen mit Wasser zu einem dunklen Harz zusammenballt. Im Röhrchen erhitzt färbt sie sich dunkel und schmilzt zwischen 91 und 93°. Das Wasser verliert sie nicht über Schwefelsäure und sehr langsam bei etwa 75°; längere Zeit auf 80° und etwas darüber erhitzt zersetzt sie sich.

Azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,



Es wird bei der Behandlung des Azobenzoldisulfonchlorürs mit Baryumsulfhydrat und aus dem mit Ammoniumsulfhydrat und dem Chlorür erhaltenen Product beim Kochen mit Baryhydrat gewonnen. Rothe Warzen, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, kaum in Alkohol löslich. Sie verwittern an der Luft und verlieren bei 150° das Krystallwasser vollständig. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich jedes Mal Schwefel ab und bei häufiger Wiederholung dieser Operation ist schliesslich das Baryumsalz der Azobenzolmonothiodisulfonsäure entstanden.

Aus dem Baryumsalz wurden durch Digestion mit Natriumcarbonat und Ammoniumcarbonat dargestellt:

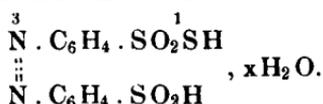
das Natriumsalz; in Wasser und Alkohol leicht lösliche, röthlich-gelbe Warzen;

das Ammoniumsalz; concentrisch vereinigte, sehr zerfliessliche und auch in Alkohol äusserst leicht lösliche Nadeln.

Die Salze der Azobenzoldithiodisulfonsäure verwandeln sich in die Salze der Hydrazosäure, wenn man sie mit gelbem Schwefelammonium längere Zeit stehen lässt.

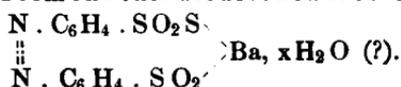
Auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung zur wässerigen Lösung der Salze entsteht Azobenzoldisulfonsäure.

m-Azobenzolmonothiodisulfonsäure,



Mineralsäuren bringen in der kalten Lösung ihrer Salze einen gelben, voluminösen, scheinbar amorphen Niederschlag hervor, Essigsäure fällt die Säure nicht. Sie ist sehr schwer in Wasser und Alkohol löslich und ballt beim Kochen mit Wasser und Säuren zu einem Harz zusammen. Im Röhrchen erhitzt schmilzt sie unter 100°; längere Zeit über 80° erhitzt tritt Zersetzung ein.

Azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum



Beim Eindampfen der Lösung des Baryumsalzes der Hydrazo- und der Azobenzoldithiodisulfonsäure scheidet es sich in rothen, nicht krystallinischen Krusten ab, die sich fast nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser und nicht in Alkohol lösen. Bei 140° färbt es sich gelbbraun und nimmt constantes Gewicht an.

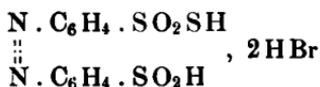
Durch Digestion mit Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat wurden aus dem Baryumsalz das Kalium- und Natriumsalz dargestellt. Beide sind sehr leicht löslich in Wasser, weniger in starkem Alkohol.

Das Kaliumsalz wird durch absoluten Alkohol als weisses, amorphes, an der Luft sich röthendes Pulver gefällt; das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

Kaliumpermanganat verwandelt diese Salze in azobenzoldisulfonsaure Salze.

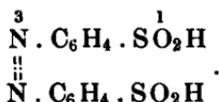
Wird aus einem azobenzolmonothiodisulfonsauren Salze mit einer Säure die Azosäure gefällt, so giebt das Filtrat mit Ammoniak einen amorphen, rothbraunen Niederschlag, der dieselbe Zusammensetzung wie die Azobenzolmonothiodisulfonsäure, aber basische Eigenschaften besitzt. Beim Kochen mit Wasser ballt er zuerst zusammen und wird zuletzt ganz dünnflüssig, löst sich aber nur wenig; etwas leichter ist er in Alkohol auflöslich. Von Säuren wird er sogleich aufgenommen, die Lösungen zersetzen sich aber beim Eindampfen unter Dunkel-

färbung. — Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung dieser Base in Bromwasserstoffsäure wurden schwach grünlich gefärbte Warzen erhalten, deren Zusammensetzung für die Formel



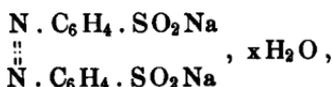
spricht.

m-Azobenzoldisulfinsäure,



Ein Salz der Azobenzolmonothiodisulfonsäure oder der Azobenzoldithiodisulfonsäure wird in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt und dann mit einer Mineralsäure die Sulfinsäure gefällt. Gelblich weisse, amorphe, voluminöse Masse, nicht in Aether, schwer in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Beim Kochen mit Wasser ballt sie zusammen; auf dem Platinblech verbrennt sie ohne vorher zu schmelzen.

Das Natriumsalz,



krystallisirt in hellgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, die an der Luft schnell verwittern, leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich sind.

Das Baryum- und Calciumsalz scheiden sich aus der mit Baryumacetat oder Calciumacetat versetzten Lösung des Natriumsalzes nach einiger Zeit in gelbrothen, warzenförmigen Krystallen ab. Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

Aus den Salzen der Sulfinsäure entstehen Salze der Azobenzoldisulfonsäure, wenn man Kaliumpermanganat oder Fehling'sche Lösung oder Jod hinzusetzt oder Chlor einleitet. — Bei Digestion mit Schwefelammonium bilden sich azobenzoldithiodisulfonsaure Salze. — Natriumamalgam ist ohne Einwirkung.

Leitet man salpetrige Säure in eine Lösung des sulfinsäuren Natriums, so scheint anfangs keine Einwirkung stattzufinden, aber plötzlich tritt heftige Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit schäumt über, bis der letzte Tropfen aus dem Gefässe ist.

Die Sulfinsäure wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht oder nur sehr wenig verändert, erhitzt man jedoch mit concentrirter Chlor-

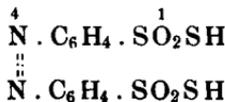
wasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110°, so wird zwar auch der grösste Theil der Sulfinsäure als zusammengesintertes Harz wiedergewonnen, aber etwa 2 pCt. einer ihr isomeren Base sind entstanden. Aus der sauren, blaugrünen Flüssigkeit wird sie mit Ammoniak gefällt und bildet eine gelbliche, blättrige Masse, die schwer in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist, nicht in Aether löslich ist und auf dem Platinblech unter Zersetzung schmilzt. — Die Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, krystallisiren schlecht und zersetzen sich leicht.

Lässt man auf die Sulfinsäure Zinnchlorür und Salzsäure einwirken, dann entsteht eine Base, die mit der Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure gleich zusammengesetzt zu sein scheint und deren Salze leichter rein zu erhalten sind. Wahrscheinlich steht sie mit dem Benzolsulfamin, $C_6H_4 \cdot SO_2H \cdot NH_2$, in nahem Zusammenhang und ich schiebe den Bericht über sie so lange auf, bis auch diese letztere genauer untersucht worden ist.

II. *p*-Azobenzoldisulfonsäure.

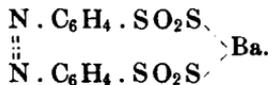
Das Chlorür dieser Säure (Schmelzp. 222°) wurde in Baryumsulfhydrat eingetragen, worin es sich unter Erwärmung löste und einen Niederschlag von azobenzoldisulfinsaurem Baryum gab, während azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum gelöst blieb.

p-Azobenzoldithiodisulfonsäure,



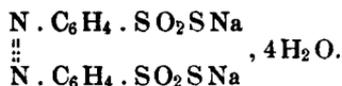
Mineralsäuren scheiden sie aus der Lösung ihrer Salze als gelbe, voluminöse Masse ab, die in Wasser und Weingeist sehr schwer löslich ist, beim Kochen mit Säuren zusammenballt und längere Zeit auf 85° erhitzt sich zersetzt.

Azobenzoldithiodisulfonsaures Baryum,

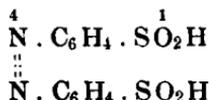


Gelbe Warzen, die leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und beim Umkrystallisiren nicht wie das correspondirende Salz der *m*-Säure Schwefel abscheiden. Bei längerer Digestion mit Schwefelammonium wird das Salz nicht verändert.

Azobenzoldithiodisulfonsaures Natrium,



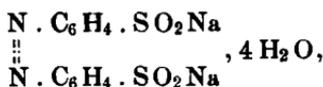
Gelbe, an der Luft leicht verwitternde Warzen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

p-Azobenzoldisulfinsäure,

Das Baryumsalz dieser Säure wird bei der Darstellung der Azobenzoldithiodisulfonsäure gewonnen (siehe oben) und entsteht aus letzterer bei Behandlung mit Natriumamalgam. Aus ihren Salzen wird die Sulfinsäure durch Mineralsäuren — aber nicht durch Essigsäure — als gelbe, voluminöse, nicht krystallinische Masse gefällt, die sich sehr schwer in Wasser und Alkohol löst und beim Kochen mit Säuren nicht zusammenballt.

Das Baryumsalz ist ein hellbrauner, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop kaum krystallinisch erscheint.

Das Natriumsalz,



krystallisirt in gelben, zu Warzen vereinigten Schuppen, die leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind.

Ob diese Paraverbindungen auch in basische Körper verwandelt werden können, liess sich wegen Mangels an Material noch nicht entscheiden.

Greifswald, 26. Mai 1885.