

Azokörpern direct anschliessen. Nach den jetzt ermittelten That-  
sachen ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass das primäre Phenyl-  
hydrazid der Dioxyweinsäure sich auch aus dem Oxalessig-  
äther von W. Wislicenus durch Einwirkung von Diazobenzol-  
chlorid und Verseifung des Reactionsproductes erhalten lassen wird.

Reichenberg, den 11. Januar 1888.

## 22. J. V. Janovsky: Ueber eine Azotoluol-monosulfosäure.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Sulfosäuren des Azotoluols konnten bis jetzt nur durch Red-  
uction der Nitrotoluolsulfosäuren sowie durch Oxydation der  
Amidotoluolsulfosäuren erhalten werden; dieselben wurden von  
Neale <sup>1)</sup>, Kornatzky <sup>2)</sup> dargestellt; auf diesem Wege konnten nur  
symmetrische Disulfosäuren entstehen und erhielten die oben Genannten:  
*o*-Azotoluol-di-metasulfosäure, *o*-Azotoluoldiparasulfosäure und *p*-Azo-  
toluoldiorthosulfosäure <sup>3)</sup>. [Melms und Jaworsky <sup>4)</sup> haben angeblich  
aus Azotoluol (*para*) eine Sulfosäure erhalten, die keine kohlen-  
sauren Salze zerlegen soll; die von Neal und Kornatzky <sup>5)</sup> wiederholten  
Versuche gaben jedoch ein negatives Resultat und erhielt Kornatzky  
nur braune schmierige Massen und keine Sulfosäure bei Einwirkung  
von überschüssiger rauchender Schwefelsäure unter Erhitzen auf 130° C.  
während 5—6 Stunden.

Die neueren Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit meinem  
Assistenten, Hrn. Karl Reimann, ausführte, haben dargethan, dass  
durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Um-  
ständen eine Monosulfosäure erhalten werden kann, die aber der Azo-  
benzolparasulfosäure ähnlich ist und aus Carbonaten wie auch Chlor-  
riden die Säure austreibt. Man muss ein Erhitzen über 100° C. ver-  
meiden, da sonst schmierige Massen entstehen; aus diesem Grunde ist  
es vortheilhafter, mit Krystallsäure (24 pCt. activ) zu arbeiten, da die  
Sulfurirung schon bei 70—80° C. vor sich geht. Das Azotoluol wird  
nach und nach unter Umrühren in die Schwefelsäure eingetragen, wo-

<sup>1)</sup> Annalen 1880 S. 73.

<sup>2)</sup> Annalen 1883 S. 179.

<sup>3)</sup> Die Azogruppe in 1 gedacht.

<sup>4)</sup> Diese Berichte, 549.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1883, S. 1260.

bei die Temperatur von selbst auf  $75-80^{\circ}$  steigt. Die Sulfurirung ist vollendet, wenn eine herausgenommene Probe in Wasser beim Erwärmen sich löst. Die Reactionsmasse mit der 4—5 fachen Menge Eiswasser verdünnt erstarrt zu einem Krystallmagma, welches abgeseugt werden muss. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren resultirt eine in orangerothern goldglänzenden Tafeln krystallisirende Säure, welche sehr gut charakterisirte Salze liefert.

Die Analyse ergab einen Wassergehalt = 22.94, den Schwefelgehalt = 11.18 pCt., woraus die Formel sich zu  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3H + 5aq$  berechnet (theoretisch 23.68 Wasser, 11.03 pCt. Schwefel). Die Säure<sup>1)</sup> ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als in warmem. Mit Alkalisalzen sowie Ammoniak liefert die Säure schwer lösliche Niederschläge.

Das Kaliumsalz krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, welche im polarisirten Lichte roth und grün gefärbt erscheinen. Die Analyse ergab  $Ka = 11.77$  (anstatt 11.89) und Wasser = 21.63 statt 21.62 pCt.

Die Formel des Kalisalzes berechnet sich zu  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3K + 5aq$ .

Das Natriumsalz krystallisirt aus warmen Lösungen in grossen gelben perlmutterglänzenden Platten.

Die Analyse ergab  $Na = 7.98$  (theoret. 7.34), Wasser 21.08 (theoret. 20.61), die Formel:  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3Na + 4\frac{1}{2}aq$ .

Das Calciumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden orangerothern Blättern, die eine Combination von  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\bar{P} \infty$  des rhombischen Systems darstellen. Das Baryumsalz enthält im lufttrockenen Zustande 11 Moleküle Krystallwasser.

Gefunden Baryum 19.03 (statt 19.16) Wasser — 21.82 statt 21.70 der Theorie. Formel =  $(C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3)_2 \cdot Ba + 11aq$ . Krystallisirt in monoklinen Blättchen.

Sehr charakteristisch ist das Bleisalz, das in grossen goldgelben Platten des rhombischen Systemes sich abscheidet, welche Vierlinge von sehr flachen Pyramiden sind; das Zinksalz schießt beim Erkalten der Lösung in grossen biegsamen Nadeln an, die satt gelb gefärbt sind.

#### Mononitroazotoluolsulfosäure.

Trägt man die vorher beschriebene Monosulfosäure in eine Salpetersäure von 1.48 Volumgewicht (auf 1 Theil Sulfosäure 4.5 Theil  $HNO_3$ ), und erwärmt bis zur eintretenden Reaction, so tritt eine vollständige Lösung ein, und nach dem Erkalten scheidet sich die Nitrosulfosäure in gelben kleinen Nadeln ab, die in warmem Wasser leicht löslich sind. Die Säure ist sehr hygroskopisch und wurde das Krystallwasser

<sup>1)</sup> Die Säure verwittert leicht.

nicht bestimmt. Die Salze der Nitrosulfosäure krystallisiren in mikroskopischen Nadeln oder auch Warzen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Das Kalium- und Natriumsalz fallen auf Zusatz von kohlen-sauren Alkalien sofort heraus. Besonders schwer löslich ist das Baryum-, Calcium-, Blei- und Zinksalz.

Die Analyse des Kaliumsalzes ergab Wasser = 4.58 theoret. 4.60, Kalium = 10.66, theoret. 10.45.

Das Barytsalz enthält: 8.01 Wasser, Baryum = 16.67, statt 17.01 der Theorie. Daraus berechnet sich das Kaliumsalz zu  $C_{14}H_{12}.NO_2.N_2.SO_3K + aq$ , das Baryumsalz zu  $(C_{14}H_{12}NO_2.N_2.SO_3)_2Ba + 4aq$ .

Durch Reduction der Nitrosulfosäure mit Ammonhydrosulfid in wässriger Lösung entsteht eine Amidosäure, welche in blassgelben Nadeln durch Salzsäure abgeschieden wird. Die Beschreibung dieser Säure wie auch der durch Reduction der *p*-Azotoluolmonosulfosäure entstehenden Hydrazosulfosäure, die in monoklinen Säulen krystallisirt, behalte ich mir vor.

#### Monobrom-*p*-azotoluolmonosulfosäure.

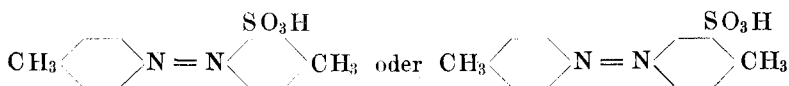
Durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf die wässrige Lösung der Sulfosäure (1 Molekül) entsteht eine Bromsulfosäure, welche in Wasser leichter löslich ist als die Sulfosäure selbst. Dieselbe hat keine Tendenz, mit Bromwasserstoff in eine Hydrazoverbindung überzugehen, und kann geradezu durch Eindampfen rein abgeschieden werden. Azobenzol-*p*-sulfosäure liefert unter gleichen Umständen eine Hydrazobromsulfosäure. Die Bromazotoluolsulfosäure krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in langen Nadeln, die büschelförmig gruppirt sind.

Die Analyse der Salze führt zu der Formel  $C_{14}H_{12}N_2.Br.SO_3H$ .

Das Kalisalz krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln, welche bei Zusatz eines Kalisalzes zur freien Säure herausfallen. Das Natronsalz ist leichter löslich und setzt sich erst nach stundenlangem Stehen ab in grossen dünnen goldgelben Nadeln. Das Calciumsalz scheidet sich aus der heissen Lösung in gelben Prismen (monoklin) ab, das Baryumsalz in verfilzten, gelben Nadeln. Das Zinksalz krystallisirt in mikroskopischen Blättchen, die sehr schwer löslich sind.

#### Stellungsfrage der Azotoluolsulfosäure.

Da die von mir beschriebene Sulfosäure aus Paraazotoluol erhalten wurde, so konnte nur von vornherein die Zusammensetzung:

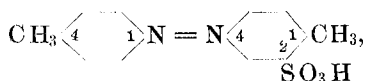


erwartet werden. Durch Behandeln der freien Sulfosäure mit Zinn und Salzsäure erhält man nach dem Ausfällen des Schwefelzincs eine

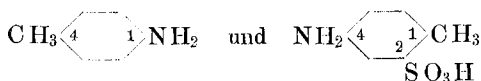
Lösung, die beim Eindampfen sich schwach braun färbt. Die trockene Masse giebt an Alkohol nur salzsaures Paratoluidin ab. Die zurückbleibende Sulfosäure ist vollständig weiss und krystallisirt aus heissem Wasser in brillantglänzenden rhomboëderähnlichen Gestalten. Unter dem Polarisationsmikroskope erweisen sich aber die Krystalle als zum rhombischen Systeme gehörig und behalte ich mir vor, diesen Gegenstand näher zu untersuchen. Die Lösung der Säure entwickelt mit Kaliumbichromat Chinon und wird mit Ferrichlorid prächtig weinroth gefärbt. Das Kalisalz der Säure ist ungemein leicht im Ueberschusse des Kalis löslich und ist diese Säure somit zweifellos mit der zuerst von E. Sell (Ann. Chem. Pharm. 126, 157); später von Malyscheff (Zeitschrift 1869) und H. L. Buff (diese Berichte III, 796) aus Paratoluidin bezw. Paranitrotoluidinorthosulfosäure ( $\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:2$ ) dargestellten Säure identisch. Die von Jensen (Ann. Chem. Pharm. 172, 230) und Herzfeld (diese Berichte XVII, 904) angegebenen Reactionen stimmen völlig mit der Säure überein. Die Krystallform konnte ich nicht vergleichen, da in den Abhandlungen keine Zeichnungen noch Messungen verzeichnet sind und dem äusseren Habitus nach die Krystalle rhomboëdrisch aussehen. Das optische Verhalten aber deutet auf zwei-axige Systeme hin (und zwar wahrscheinlich das Rhombische).

Uebrigens ist es möglich, dass die Orthosulfosäure des Paratoluidins ähnlich der Sulfanilsäure je nach der Temperatur und Concentration verschieden krystallisirt. Die Säure  $\text{CH}_3:\text{SO}_3\text{H}:\text{NH}_2 = 1:3:4$  kann nicht mit der von mir erhaltenen verwechselt werden, da ihr Kalisalz schwer löslich, sie durch Ferrichlorid nicht roth gefärbt wird und endlich sie selbst in gelben Nadeln krystallisirt.

Aus oben angeführten Gründen ist die Formel der von mir erhaltenen Paraazotoluolmonosulfosäure =



da sie beim Abbau in



zerfällt.

Mit dem Studium derstellungsfrage der Nitroazotoluolmonosulfosäure und Bromazotoluolsulfosäure bin ich eben beschäftigt und werde darüber in der folgenden Abhandlung berichten.

Reichenberg, den 6. Januar 1888.

Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.