

moniak. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Bleiacetat ein weisses Bleisalz, durch Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz gefällt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₂	144	67.92	68.08	—
H ₈	8	3.77	4.15	—
N ₂	28	13.21	—	13.56
O ₂	32	15.10	—	—
	212	100.00		

447. P. Griess und C. Duisberg: Ueber Benzidin- und Benzidinsulfonsulfosäuren.

[Mitgetheilt von Hrn. C. Duisberg.]

(Eingegangen am 31. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorliegende Publikation ist der gemeinsamen Arbeit auf dem Gebiete der Benzidiazofarbstoffe entsprungen und von dem leider so früh verstorbenen Peter Griess im Jahre 1881 (diese Berichte XIV, 300) begonnen worden.

Wie Griess durch Auffindung der wissenschaftlich und technisch gleichwichtigen Diazoreaction das Fundament für das grosse Gebiet der Azofarbstoffe im Allgemeinen gelegt hat, so haben wir auch seinem Talent die Auffindung der mehr und mehr an Bedeutung gewinnenden, Baumwolle waschecht färbenden, substantiven Tetrzofarbstoffe zu verdanken. Griess war es, der zuerst die Tetrzoverbindungen des Benzidins auf Phenole, Amide und deren Sulfosäuren einwirken liess und so z. B. auch mit Naphtionsäure den von P. Böttiger im D. R.-P. No. 28753 patentirten Farbstoffe erhielt, ohne jedoch den technischen Werth desselben zu erkennen. Vielmehr glaubte er, die technisch werthvollen Farbstoffe bei den Sulfosäuren des Benzidins suchen zu müssen.

Er liess sich daher die Azofarbstoffe der Benzidindisulfosäure in England durch das englische Patent No. 1074/1884 vom 9. Januar 1884 (bekannt gemacht am 4. September 1884) patentiren und machte in demselben auf die interessante Eigenschaft dieser Farbstoffe, Baumwolle ohne Beize waschecht zu färben, aufmerksam.

Griess's Bestreben war es, neue Sulfosäuren des Benzidins ausfindig zu machen, um aus ihnen neue substantive Azofarbstoffe darzustellen. Im Jahre 1883 gelang ihm dies in weitgehendster Weise; er hatte gefunden, dass bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzidin bei höherer Temperatur ausser der schon früher von ihm entdeckten Benzidindisulfosäure (diese Berichte XIV, 300) eine Benzidintri- und tetrasulfosäure, sowie eine Mono- und Disulfosäure des Benzidinsulfons entsteht, und ausfindig gemacht, dass speciell die Benzidinsulfonsulfosäuren prachtvolle directfärbende Azofarbstoffe liefern.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Sulfosäuren, sowie der Farbstoffe daraus wurde dann am 5. December 1883 im Auftrag von Griess von den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Deutschland unter No. 27954 zu Patent angemeldet.

Als zahlreiche Versuche angestellt wurden, diese Erfindung der technischen Verwerthung zugänglich zu machen, ergaben sich speciell bei der Darstellung der Benzidinsulfondisulfosäure derartige Schwierigkeiten, dass es den Anschein hatte, als ob auch diese Erfindung, ebenso wie das erste Azofarbstoffpatent, das Griess in Deutschland unter No. 3224 vom 12. März 1879 ertheilt erhielt, technisch werthlos bleiben sollte, zumal kurze Zeit darauf, und zwar zuerst der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure unter dem Namen »Chrysamin« von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. als erster direct färbender gelber Farbstoff und dann derjenige mit Naphtionsäure von der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin unter dem Namen »Congo« als erster substantiver, rother Farbstoff in den Markt gebracht wurde.

Die Ausbeuten an Benzidinsulfondisulfosäure, der werthvollsten aller Benzidinsulfosäuren, waren nämlich nach dem Verfahren des oben genannten Patentbesitzers anfänglich so gering (kaum 5 pCt.), dass es unmöglich schien, die aus ihr darstellbaren schönen Azofarbstoffe zu gewinnen.

Doch die Hoffnungen für die technische Verwerthung der Griess'schen Erfindung belebten sich auf's neue, als es uns gelang, die Muttersubstanz der Benzidinsulfonsulfosäuren, das Benzidinsulfon (D. R.-P. No. 33088) aufzufinden, seine quantitative Bildung zu beobachten und zu zeigen, wie dasselbe ziemlich glatt in Sulfosäuren übergeführt werden kann.

Damit waren zwar die Schwierigkeiten für die Uebertragung dieser Reaction in den Grossbetrieb noch nicht beseitigt. Viele Versuche sind nöthig gewesen, um diese Frage definitiv zu lösen, aber endlich ist es doch gelungen, und in Kurzem werden Farbstoffe dieser Gruppe, welche die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter dem Namen »Sulfonazurine« in den Handel bringen, den

hohen Werth dieser ersten, dem Gebiet der Tetrazofarbstoffe entstammenden Erfindung zeigen, leider zu spät, um Peter Griess die Befriedigung seines unermüdlichen Schaffens auch in technischer Hinsicht zu gewähren.

Inzwischen stellten wir dann noch die bis dahin unbekannte Benzidinmonosulfosäure (D. R.-P. No. 38664), sowie die dem Benzidin homologen Tolidinmono- und disulfosäuren (D. R.-P. No. 44779) und Tolidinsulfonmono- und disulfosäuren (D. R.-P. No. 44784) her.

Wenn auch viele unserer Versuche noch der analytischen Belege bedürfen, die zu erbringen dem Techniker leider die Zeit und Musse fehlt, so will ich doch nicht länger mit der Publikation zögern und theile daher nachstehend unsere beiderseitigen Beobachtungen mit.

I. Benzidinmonosulfosäure.

Schon 1881 (diese Berichte XIV, 300) hat der eine von uns gefunden, dass man beim Erhitzen von Benzidin mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure in einem Oelbade auf etwa 170° neben der bekannten Benzidindisulfosäure eine geringe Menge einer anderen, damals für isomer mit dieser gehaltenen Sulfosäure erhält, die aus Salzsäure in Täfelchen krystallisirt, ein in kaltem Wasser schwer lösliches Barytsalz bildet und im Gegensatz zur Benzidindisulfosäure eine im Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung besitzt. Diese Verbindung ist, wie die Analyse lehrt, nicht eine Benzidindisulfosäure, sondern eine Benzidinmonosulfosäure.

Besser und in grösserer Ausbeute bildet sich dieselbe dann (D. R.-P. No. 38664 vom 17. Februar 1886 der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co.), wenn man an Stelle der rauchenden Schwefelsäure zur Vermeidung der Entstehung jener, später zu beschreibenden Benzidinsulfonsulfosäure, eine grössere Menge, ca. 6 Theile monohydratische Schwefelsäure anwendet und diese längere Zeit, ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf Benzidinsulfat bei 170° einwirken lässt, oder Benzidinsulfat in wenig heisser monohydratischer Schwefelsäure ($1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile) löst und in diese Lösung, bei einer Temperatur, die die Bildung der Sulfonsulfosäure ausschliesst, bei ca. $160 - 170^{\circ}$ so lange rauchende Schwefelsäure langsam eingiesst, bis die Sulfurirung erfolgt ist (bis eine Probe der Schmelze sich in Alkali löst). Man giesst die Sulfurirungsmasse auf Eis, filtrirt nach ca. 12stündigem Stehen die sich ausscheidende Sulfosäure ab, löst den Rückstand in Alkali, filtrirt abermals, um etwa nicht sulfurirtes Benzidin zu entfernen und scheidet aus dem Filtrat die Benzidinmonosulfosäure behufs Trennung derselben, von den gleichzeitig mitgebildeten höher sulfurirten Sulfosäuren durch Hinzufügen von Essigsäure ab. Auf diese Weise erhält man einen grauweissen klein-krystallinischen

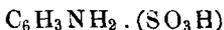
Niederschlag, der durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation und schliessliches Hinzufügen von Essigsäure zu der kochenden verdünnten ammoniakalischen Lösung in meist vierseitigen Blättchen ausfällt.

Am besten entsteht aber die Benzidinmonosulfosäure (D. R. - P) No. 44779 vom 10. Januar 1888 der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.), wenn man das saure, schwefelsaure Benzidin kürzere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° erhitzt. Je nach der Länge des Erhitzens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der gleichzeitig mit entstehenden Benzidinsulfosäure. Folgende Vorschrift hat sich als die beste bewährt.

Man rührt 1 Theil Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und setzt dann eine $1\frac{1}{2}$ Mol. äquivalente Menge monohydratischer Schwefelsäure, mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durcheinander und dampft zur Trockne. Darauf pulverisirt man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Emailblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt diese in einem Luftbade auf ca. 170° . Nach ungefähr 24stündigem Erhitzen wird die zusammengesinterte, schwarz gefärbte Masse gemahlen, mit Alkali extrahirt und in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeitet.

Die Benzidinmonosulfosäure ist selbst in kochendem Wasser nur äusserst schwer löslich und so gut wie ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Sie ist geschmacklos. Beim Erhitzen in einem Probirrohr zersetzt sie sich unter Bildung von etwas Benzidin, welches sich verflüchtigt unter Hinterlassung von Koble. Sie krystallisirt ohne Wasser.

Benzidinmonosulfosäurechlorhydrat,

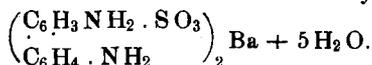


Dasselbe wird erhalten, wenn man die freie Säure in heisser Salzsäure löst, die auf einen Theil gewöhnlich starker Salzsäure ungefähr 3 Theile Wasser enthält. Bei nachherigem Erkalten der Lösung scheidet sie sich in grauweissen Warzen fast vollständig aus. Beim Behandeln mit kochendem Wasser verliert sie die Salzsäure wieder und es verbleibt die freie Benzidinmonosulfosäure. Wurde das Benzidinmonosulfosäurechlorhydrat im Luftbade auf 150° erhitzt, so trat kein Gewichtsverlust ein.

0.376 g über Aetzkalk getrockneter Substanz gaben 0.1755 g Chlorsilber.

	Berechnet für	
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2(\text{SO}_3\text{OH})$	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2(\text{HCl})$	
HCl	11.85	11.87 pCt.

Benzidinmonosulfosaures Baryum,



Es wurde durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt, ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus und zwar aus concentrirter Lösung in kleinen Nadeln und aus verdünnter in schmalen Blättchen. Die kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei.

I. 0.347 g lufttrockenes Salz verlor bei 180° C. 0.041 g Wasser.

II. 0.413 g ebenso behandelt, verloren 0.0495 g Wasser.

III. 0.307 g bei 180° C. getrocknet gaben 0.106 g Baryumsulfat.

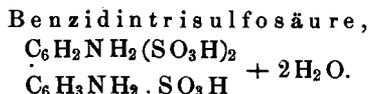
	Berechnet für obige Formel	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
Ba	20.66	20.30	—	
5H ₂ O	11.95	11.78	11.99	»

Löst man Benzidinmonosulfosäure in Alkali auf, fügt zu der Lösung Eis, setzt überschüssige Salzsäure hinzu und lässt so lange eine Lösung von Natriumnitrit zufließen, bis Jodstärkepapier blau gefärbt wird, so bildet sich die Tetrazoverbindung der Benzidinmonosulfosäure als eine im Wasser leicht lösliche Substanz, welche im Gegensatz und zum Unterschied von der Benzidindisulfosäure, die eine im Wasser sehr schwer lösliche Tetrazoverbindung (Anhydrid) besitzt, im Wasser leicht löslich ist.

Lässt man diese Tetrazoverbindung auf Phenole (Naphthole) und deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer, auf Amine (Naphthylamine) oder deren Sulfosäuren am besten in essigsaures Natron enthaltende Lösung einwirken, so erhält man gelbe, rothe bis blaurothe Farbstoffe, welche sich, soweit sie aus unsulfurirten Phenolen oder Aminen hergestellt sind, im Wasser sehr schwer löslich, soweit sie den Sulfosäuren dieser Producte entstammen, in Wasser sehr leicht löslich erweisen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und meist mehr blauröth als diejenigen aus Tetrazodiphenyl, aber nicht so blauröth als diejenigen aus Tetrazodiphenyldisulfosäure sind.

II. Benzidinmetadisulfosäure.

Diese, von dem Einen von uns bereits (diese Berichte XIV, 300) beschriebene Säure bildet sich am einfachsten, wenn man an Stelle der rauchenden Schwefelsäure gewöhnliche Schwefelsäure anwendet, oder saures Benzidinsulfat mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure längere Zeit auf höherer Temperatur erhitzt. Als bestes Verfahren zur Darstellung empfiehlt sich folgendes:



Wird schwefelsaures Benzidin mit viel monohydratischer Schwefelsäure längere Zeit auf 180—190° erhitzt oder in eine auf 160—170° warme Lösung von Benzidinsulfat in wenig monohydratischer Schwefelsäure rauchende Schwefelsäure eingegossen und so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser nur noch einen geringen Niederschlag von Benzidindisulfosäure liefert, so bildet sich ein Gemisch von Benzidintri- und Benzidintetrasulfosäure. Giesst man die Sulfurierungsmasse in Wasser, und zwar ungefähr die fünffache Menge der angewandten Schwefelsäure, so scheidet sich die Benzidindisulfosäure aus, während die Benzidintri- und -Tetrasulfosäure in Lösung bleibt. Man filtrirt ab und neutralisirt das Filtrat behufs Entfernung der vorhandenen Schwefelsäure und Trennung der beiden Sulfosäuren mit Baryumcarbonat. Es bilden sich so die Barytsalze der Benzidintri- und Benzidintetrasulfosäure, von denen das erstere in Wasser leicht, das letztere dagegen in kaltem Wasser schwer löslich ist, und auf diese Weise leicht von einander getrennt werden können.

Die Benzidintrisulfosäure wird aus ihrer ziemlich concentrirten heissen wässerigen Lösung durch Zusatz von starker Salzsäure in zarten, weissen glänzenden Blättchen ausgeschieden. Obwohl sie schon von kaltem Wasser sehr leicht aufgenommen wird, so ist sie doch an feuchter Luft nicht zerfließlich. Dampft man ihre wässrige Lösung genügend ein, so erstarrt dieselbe beim nachherigen Erkalten zu einem Brei von mikroskopisch kleinen Nadelchen. Namentlich in starkem Alkohol ist sie nur wenig löslich und wird daraus durch Aether wieder gefällt. Beim Erhitzen für sich erleidet sie vollständige Verkohlung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

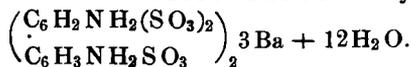
Krystallwasserbestimmung der durch Salzsäure aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Säure.

I. 0.4915 g lufttrocken verloren bei 105° C. 0.035 g Wasser.

II. 1.7125 g, ebenso behandelt, verloren 0.127 g Wasser.

	Berechnet für obige Formel		Gefunden	
			I. II.	
2H ₂ O	7.83		7.12 7.42	pCt.

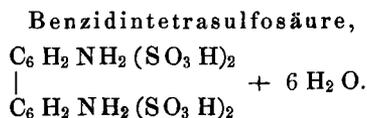
Benzidintrisulfosaures Baryum,



Dasselbe krystallisirt in kleinen, weissen, undeutlichen Prismen, welche in der Regel warzenförmig vereinigt sind. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und schwer in kaltem. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

- I. 0.225 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.033 g Wasser.
 II. 0.8555 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.125 g Wasser.
 I. 0.192 g bei 200° getrocknet gaben 0.107 g Baryumsulfat.
 II. 0.7305 g gaben ebenso 0.401 g Baryumsulfat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
		I.	II.
3 Ba	32.80	32.28	32.25 pCt.
12 H ₂ O	14.70	14.67	14.61 »

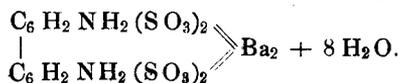


Was ihre Darstellung anbetrifft, so verweisen wir hier auf die Benzidintrisulfosäure, mit der sie meist im Gemenge entsteht und durch das Barytsalz leicht von ihr getrennt werden kann. Sie wird aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung durch Salzsäure in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln abgeschieden, ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, aber ebenfalls in feuchter Luft nicht zerfliesslich. Auch selbst von starkem Alkohol wird sie gelöst; beim Erhitzen für sich verkohlt sie.

- I. 0.363 g lufttrocken verloren bei 105° 0.0665 g Wasser.
 II. 0.385 g ebenso behandelt, verloren 0.068 g.

Berechnet nach obiger Formel		Gefunden	
		I.	II.
6 H ₂ O	17.81	18.32	17.66 pCt.

Benzidintetrasulfosaures Baryum,

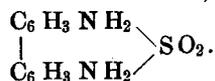


Dieses Salz krystallisirt in weissen Nadeln, oder auch in kleinen Prismen. Es ist schwer löslich, selbst in heissem Wasser und unlöslich in Alkohol.

- I. 0.7905 g lufttrocken, verloren bei 200° C. 0.128 g Wasser.
 II. 0.566 g ebenso behandelt, verloren 0.0900 g Wasser.
 III. 0.6625 g bei 200° C. getrocknet gaben 0.394 g Baryumsulfat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
		I.	II.
8 H ₂ O	15.69	16.19	15.90 pCt.
Ba	35.4	34.9	— »

Benzidinsulfon,



Wird Benzidinsulfat mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unterhalb 120° erhitzt, so bildet sich das Benzidinsulfon, für dessen Darstellung wir folgendes Verfahren empfehlen.

1 Theil schwefelsaures Benzidin wird in überschüssige rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt langsam eingetragen und im Wasserbade so lange erhitzt, bis alles Benzidin verschwunden ist und eine Probe der Schmelze nach dem Versetzen mit Natronlauge aus ihrem Filtrat kein Benzidin in den charakteristischen Blättchen mehr auskrystallisiren lässt. Man giesst darauf auf Eis und trennt nach etwa 12stündigem Stehen das abgeschiedene schwefelsaure Benzidinsulfon von der überschüssigen Schwefelsäure durch Filtriren.

Um das Sulfon rein darzustellen und es von etwaigen geringen Mengen unveränderten Benzidins oder mitentstandenen Sulfosäuren zu trennen, kocht man das grauweisse Sulfat mit Natronlauge, extrahirt den sich unlöslich abscheidenden eigelben Niederschlag mit kochendem Alkohol, löst ihn darauf in heisser verdünnter Salzsäure, filtrirt abermals und fällt die Base mit Natronlauge aus. Man erhält dann das neue Sulfon als einen reinen, gelben Niederschlag, der aus äusserst kleinen, lebhaft gelben, krystallwasserfreien Nadelchen besteht, die selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich sind und sich weder in heissem Alkohol oder Aether, noch in Benzol auflösen. Das Benzidinsulfon ist fast ganz geschmacklos und schmilzt oberhalb 350° C. zu einem braungelben Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Seine Analyse liefert die folgenden Resultate.

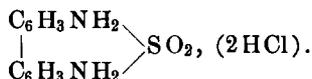
- I. 0.2125 g bei 130° C. getrocknet geben 0.4595 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.
 II. 0.107 g gaben nach Carius 0.1000 g Baryumsulfat.
 III. 0.156 g gaben 14.5 cem Stickstoff von 0° C. und bei 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₂	58.53	58.94 pCt.
H ₁₀	4.07	4.47 »
N ₂	11.38	11.68 »
S	13.01	12.82 »
O ₂	13.01	— »
	<hr/> 100.00.	

Das Benzidinsulfon besitzt nur schwachbasische Eigenschaften, was sich daraus ergibt, dass seine Salze schon durch Behandeln mit viel Wasser wieder in freie Base und Säure zerfallen. Starke Kalilauge und concentrirte Salzsäure zeigen auch in höherer Temperatur

keine Einwirkung. Durch rauchende Schwefelsäure wird es zwischen 130 und 160° C. in die unten beschriebene Mono- und Disulfosäure übergeführt; bis auf etwa 200° C. damit erhitzt wird es zum grössten Theil verkohlt und nur eine geringe Menge davon verwandelt sich in Sulfosäure des Benzidins.

Salzsaures Benzidinsulfon,



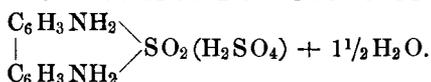
Es krystallisirt aus verdünnter, heisser Salzsäure, in welcher es ziemlich leicht löslich ist in fast ganz weissen, zarten Blättchen. Durch Zusatz von Wasser wird es sofort stark gefärbt, in Folge der Wiederabscheidung der Base.

I. 0.232 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.2065 g Chlorsilber.

II. 0.138 g, wie vorher getrocknet, gaben 0.122 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
2HCl	22.88	22.64	22.48 pCt.

Schwefelsaures Benzidinsulfon,



Dasselbe krystallisirt in weissen, in der Regel aber etwas grau gefärbten Nadeln, oder schmalen langen Blättchen, die in etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser selbst in der Siedehitze nur schwer löslich sind und sich in Salzsäure haltendem Wasser leichter auflösen. Beim Erwärmen mit schwefelsäurefreiem Wasser zersetzt sich das Salz sofort wieder in seine näheren Bestandtheile. Die nachstehende Analyse zeigt, dass die dazu verwendete Probe noch etwas ungebundene Schwefelsäure enthielt.

0.553 g lufttrocken verloren bei 110° C. 0.043 g Wasser.

0.510 g bei 110° getrocknet gaben 0.359 g Baryumsulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
H ₂ SO ₄	28.49	29.61 pCt.
1½H ₂ O	7.28	7.77 »

Das Platindoppelsalz liefert dunkelgelbe, kleine, schmale, in Wasser unlösliche Blättchen.

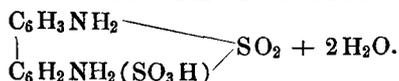
Wird das Benzidinsulfon mit Natron unter gutem Rühren bei 180° C. verschmolzen, so tritt nach folgender Gleichung: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2(\text{ONa}) + \text{Na}_2\text{SO}_3$ Reaction ein und es bildet sich Mono-oxy-Benzidin, als eine grauweisse Base, welche in Wasser

sehr schwer, in Natronlauge sehr leicht löslich ist und in Wasser schwerlösliche, schwefelsaure und salzsaure Salze besitzt. Dieselbe wird am besten aus der angesäuerten Schmelze durch Versetzen mit Soda isolirt.

Um zu sehen, ob sich aus dem Benzidinsulfon durch Entfernen der beiden Amidogruppen das Diphenylsulfon bildet, welches zuerst von Stenhouse (Ann. Chem. Pharm. 156, 332) und dann von Gräbe (Ann. Chem. Pharm. 174, 185) durch Oxydation des Diphenylsulfids dargestellt worden ist, und ob beide Substanzen identisch sind, wurde eine wässrige Lösung des salzsauren Benzidinsulfons mit der berechneten Menge Nitrit versetzt und auf diese Weise bei Gegenwart von Salzsäure in das in Wasser schwer lösliche, braune, amorphe Tetrazodiphenylsulfon übergeführt. Durch Behandeln dieser Tetrazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich die in Wasser ebenfalls schwer lösliche Hydrazinverbindung als ein in kleinen gelben Nadelchen krystallisirender Körper, welcher nach dem Kochen mit Kupfervitriol unter Entweichen von Stickstoff eine, in kleinen zarten Nadelchen krystallisirende indifferente Substanz liefert, die sich in allen ihren Eigenschaften mit dem Diphenylsulfon von Stenhouse und Gräbe identisch erwies. Sie war in Wasser unlöslich, löste sich aber in Aether und heissem Alkohol leicht auf und krystallisirte beim Erkalten des letzteren in langen, farblosen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 228° C. (Stenhouse giebt 230 an) lag.

Was nun die aus dem Benzidinsulfon darstellbaren Azofarbstoffe anbetrifft, so unterscheiden sich dieselben sehr wesentlich von denen des Benzidins und der Benzidinsulfosäuren durch ihre ausserordentlich blaue Nuance. Während Tetrazodiphenyl mit Alphanaphtionsäure das unter dem Namen »Congo« bekannte directfärbende Roth liefert, giebt das Tetrazodiphenylsulfon mit derselben Naphtylaminsulfosäure ein klares Violett, mit α_1 — α_2 -Naphtolsulfosäure, im Gegensatz zum Tetrazodiphenyl, welches mit derselben den unter dem Namen Azorseillin bekannten bordeauxroth färbenden Farbstoff liefert, ein stumpfes Blau.

Benzidinsulfonmonosulfosäure,



Wird Benzidinsulfon mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 100° C. erhitzt, so bilden sich je nach Dauer der Einwirkung, Höhe der Temperatur und Stärke der Säure, nacheinander die verschiedenen Benzidinsulfonsulfosäuren und zwar die Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure.

Da nun sowohl die Tri- wie die Tetrasulfosäure des Benzidinsulfons im kalten Wasser löslich ist und erst auf Zusatz von Kochsalz zu derselben ausgefällt werden kann, die Löslichkeit der Mono- und Disulfosäuren des Sulfons aber eine sehr geringe ist, so verfährt man zur Darstellung und Trennung dieser Säuren am besten in der Weise, dass man, nachdem die Sulfurirung beendet ist, die Sulfurirungsmasse auf Eis giesst, das Gemenge der sich nach einigem Stehen ausscheidenden Mono- und Disulfosäuren abfiltrirt und aus dem Filtrat die Tri- und Tetrasulfosäure aussalzt. Den Filtrerrückstand löst man darauf in Natronlauge auf, filtrirt etwa unverändert gebliebenes Benzidinsulfon ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Die Benzidinsulfonmonosulfosäure fällt darauf nach einigem Stehen aus, während aus dem Filtrat die Disulfosäure durch Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure, wobei ein grosser Ueberschuss von Säure zu verwenden ist, isolirt werden kann.

Durch Herstellung der Kalk- oder Natronsalze und Krystallisiren derselben lassen sich dann die verschiedenen Säuren rein halten.

Was nun die Benzidinsulfonmonosulfosäure anbetrifft, so ist dieselbe nur sehr schwer in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten nahezu wieder vollständig in kleinen, hellgelben Nadelchen ab. Von Alkohol wird sie nur spurenweise aufgenommen. Ihr Geschmack ist anfangs bitter, später süsslich. Wie die Benzidinmonosulfosäure, zeigt sie die charakteristische Eigenschaft, aus den verdünnten Lösungen ihrer Salze auf Zusatz von Essigsäure in einer gelben, grünlichen, gallertartigen Form ausgefällt zu werden.

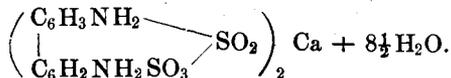
Krystallwasserbestimmung.

Hierzu wurde die aus ihrer sehr verdünnten, kochenden, ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in kleinen Nadelchen ausgefallte Säure verwendet.

0.287 g zwischen Fliespapier getrocknet verloren bei 160° C. 0.027 g Wasser.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
2H ₂ O	9.94	9.41 pCt.

Benzidinsulfonmonosulfosaures Calcium,

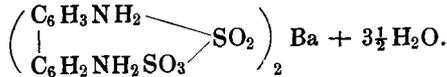


Es krystallisirt in kleinen, gelben, häufiger zu Klümpchen vereinigten Nadelchen, ist leicht löslich in heissem und schwer in kaltem Wasser und wird von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen.

- I. 0.456 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.083 g Wasser.
- II. 0.408 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.076 g Wasser.
- I. 0.373 g bei 200° C. getrocknet gaben 0.072 g Calciumsulfat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
		I.	II.
Ca	5.80	5.67	—
$8\frac{1}{2}$ H ₂ O	18.15	18.20	18.63
			pCt. »

Benzidinsulfonmonosulfosaures Baryum,



Es krystallisirt wie das vorige Salz in kleinen, zu Klümpchen vereinigten Nadelchen, die aber mehr goldgelb gefärbt und im Wasser viel schwerer löslich sind.

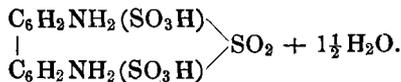
0.445 g zwischen Fliesspapier getrocknet verloren bei 200° C. 0.0345 g Wasser.

0.4105 g gaben bei 200° C. getrocknet 0.1025 g Baryumcarbonat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
		Ba	3 $\frac{1}{2}$ H ₂ O
Ba	17.41	17.12	pCt.
3 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	7.41	7.75	»

Wird die Benzidinsulfonmonosulfosäure auf bekannte Weise in ihre Tetrazoverbindung übergeführt, so bildet sich ein im Wasser unlöslicher, rothbrauner Niederschlag, der mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren Farbstoffe liefert, welche nicht nur röther als diejenigen der Benzidinsulfondisulfosäure, sondern viel schwerer löslich sind.

Benzidinsulfondisulfosäure,



Diese Säure, deren Darstellung deshalb sehr schwierig ist, weil gleichzeitig mit ihr bei der weiteren Sulfurirung der Benzidinsulfonmonosulfosäure grössere Mengen der Tri- und Tetrasulfosäure entstehen, ist ziemlich leicht löslich in heissem, säurefreiem Wasser. Lässt man die heisse gesättigte Lösung erkalten, so erstarrt sie stets zu einer gelblichen Gallerte, scheidet sich aber beim kochenden Eindampfen ihrer Lösungen in kleinen, hellgelben Nadeln oder Prismen aus. Aehnliche Krystalle entstehen auch, wenn man die heisse, wässrige Lösung der Säure mit verdünnter Salzsäure versetzt. In Alkohol ist sie nur schwer löslich und nahezu unlöslich in kalter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

0.299 g bei 130° C. getrocknet gaben 0.3835 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

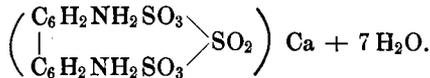
0.1905 g bei 130° C. getrocknet gaben 0.330 g Baryumsulfat.

0.212 g durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung gefällt, verloren bei 130° C. 0.0135 g Wasser.

0.457 g lufttrocken verloren bei 130° C. 0.0295 g Wasser.

Berechnet nach obiger Formel		Gefunden	
		I.	II.
C ₁₂	35.47	34.98	— pCt.
H ₁₀	2.46	2.94	— »
N ₂	6.90	—	— »
S ₃	23.64	23.79	— »
O ₈	31.53	—	— »
	100.00		
1½H ₂ O	6.24	6.37	6.50 pCt.

Benzidinsulfondisulfosaures Calcium,

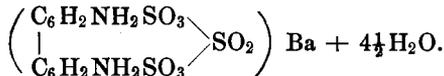


Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und unlöslich in Alkohol. Beim raschen Krystallisiren erhält man es in gelben Nadeln, beim langsamen aber in der Regel in länglich-rhombischen Blättchen.

0.599 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.135 g Wasser.

Berechnet nach obiger Formel		Gefunden
7H ₂ O	22.11	22.54 pCt.

Benzidinsulfondisulfosaures Baryum,



Dasselbe krystallisirt in Nadeln oder sehr kleinen Prismen, mitunter auch in Wärczchen. Selbst in kochendem Wasser ist es nur schwer löslich; von Alkohol wird es garnicht aufgenommen.

0.849 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.095 g Wasser.

0.754 g bei 200° C. getrocknet gaben 0.319 g Baryumsulfat.

Berechnet nach obiger Formel		Gefunden
Ba	25.33	24.85 pCt.
4½H ₂ O	11.22	11.19 »

Benzidinsulfondisulfosaures Natron.

Dasselbe ist sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus den erkaltenden, concentrirten Lösungen in langen, gelben, dichten Nadeln.

Wird das benzidinsulfondisulfosaure Natron in bekannter Weise diazotirt, so scheidet sich die Tetrazoverbindung dieser Sulfondisulfosäure als ein hellgelb gefärbter voluminöser Niederschlag ab, der nach längerem Stehen in eine pulverige, wie es scheint, anhydritische Form übergeht.

Lässt man diese Tetrazoverbindung auf Naphtole und deren Sulfosäuren einwirken, so erhält man blauroth bis violette Farbstoffe. Combinirt man dieselbe mit Naphtylaminen und deren Sulfosäuren, so erhält man rothe bis blauviolette Farbkörper, und bringt man sie endlich mit alkylirten und phenylirten Naphtylaminen zusammen, so erhält man ausserordentlich werthvolle, rothviolette bis prachtvoll indigoblaue Azofarbstoffe, welche nicht nur die Eigenthümlichkeit haben, Baumwolle direct ohne Beizen anzufärben, sondern auch auf Wolle durch längeres Kochen unter Hinzufügen von Glaubersalz absolut walkechte Blau's zu geben, und unter dem Namen Sulfon-Azurine bekannt sind.

Was nun die Tri- und Tetrasulfosäuren des Benzidinsulfons anbelangt, so sind dieselben zwar von uns dargestellt und isolirt, aber einer genauen Prüfung bisher nicht unterworfen worden.

Tolidin- und Tolidinsulfonsulfosäuren.

Ebenso wie das Benzidin, verhält sich auch das Orthotolidin (Schultz, Diese Berichte XVII, 467) gegen concentrirte Schwefelsäure, Schwefelsäure-Monohydrat oder rauchende Schwefelsäure; und zwar bildet es mit ersteren beiden Säuren die Tolidin-mono und disulfosäure, mit rauchender Schwefelsäure aber Tolidinsulfon und Tolidinsulfon-mono- und disulfosäure. Das Verfahren zur Darstellung dieser Producte ist dasselbe wie bereits oben beim Benzidin beschrieben.

Wird Ortho-tolidin als saures Sulfat gebacken, so bildet sich ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure, welches sich ebenfalls durch Versetzen mit Essigsäure trennen lässt. Die so gewonnene Tolidinmonosulfosäure ist in kaltem und heissem Wasser gleich schwer löslich und bildet nur schwer krystallisirende Salze. Eine Wasserbestimmung des Barytsalzes, das in krystallinischen Krusten erhalten wurde, ergab bei 150° C. getrocknet:

Ber. für 4H ₂ O	Gefunden
16.68	16.85 pCt.

Ebenso wie die Tetrazoverbindung der Benzidinmonosulfosäure, ist auch diejenige der Tolidinmonosulfosäure im Wasser leicht löslich.

Im Gegensatz dagegen zur Tolidinmonosulfosäure und auch zur Benzidindisulfosäure ist die Disulfosäure des *o*-Tolidins in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der gesättigten Lösungen in zarten, weissen Nadelchen ab. Die Salze dieser Säure sind in heissem und kaltem Wasser nicht schwer löslich und krystallisiren daraus meist und zwar das Natronsalz in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln. Von allen drei Salzen wurden Krystallwasserbestimmungen ausgeführt und gaben dieselben folgende Resultate:

I. 0.5654 g des Natronsalzes verloren bei 100° C. getrocknet 0.0664 g und bei 150° C. 0.0816 g Wasser, was bei 100° C. 3 Moleküle und bei 150° C. 4 Moleküle Krystallwasser entspricht.

	Berechnet	Gefunden
3 H ₂ O	11.50	11.74 pCt.
4 H ₂ O	14.75	14.43 "

II. 0.4866 g des Calciumsalzes verloren bei 150° C. getrocknet, 0.0886 g Wasser, entsprechend 5 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
5 H ₂ O	18.0	18.20 pCt.

III. 0.3530 g des Barytsalzes verloren bei 150° C. 0.0332 g Wasser, entsprechend 3 Moleküle Wasser.

	Berechnet	Gefunden
3 H ₂ O	9.62	9.46 pCt.

Ebenso wie die Tetrazoverbindung der Benzidindisulfosäure ist auch diejenige der Tolidindisulfosäure im Wasser unlöslich.

Mit rauchender Schwefelsäure, und zwar am besten unter Anwendung starker rauchender Schwefelsäure, bildet sich aus dem *o*-Tolidinsulfat ebenso leicht wie beim Benzidin, das Tolidinsulfon als eine grünlichgelb gefärbte amorphe Base, welche sich in den Eigenschaften ihrer Salze nur sehr wenig vom Benzidinsulfon unterscheidet. (D. R.-P. No. 44784.)

Weit schwieriger dagegen bilden sich die Mono- und Disulfosäuren dieses Sulfons, die einer näheren analytischen Prüfung noch nicht unterzogen wurden.

Elberfeld, im Juli 1889.