

## Über eine neue Azobenzoldisulfosäure.

Von Prof. **J. V. Janovsky,**

*an der höheren Staatsgewerbeschule in Reichenberg.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Durch directe Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Azobenzol wurde bislang nur eine Sulfosäure gewonnen, die bekannte Griess'sche Monosulfosäure (P. Griess Lieb. Annal. Bd. 131), deren Stellung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. — Ausser der Monosulfosäure des Azobenzols wurden später noch Disulfosäuren und Tetrasulfosäuren dargestellt, welche aber nicht durch directe Einwirkung von Schwefelsäure, sondern durch Reduction der Sulfonitrobenzole, beziehungsweise Bisulfonitrobenzole erhalten wurden. Es ist klar, dass auf letzterem Wege nur symmetrische Säuren resultiren, welche in beiden Benzolkernen der Azoverbindung je eine Sulfogruppe (in drei möglichen Stellungen) oder je zwei Sulfogruppen enthalten.

Es sei hier bemerkt, dass bezüglich der Nomenclatur der letzten Verbindungen durch Limpricht, Claus u. m. a. irrthümliche Missverständnisse entstanden sind, da die genannten Forscher (wie auch schon Heumann, Berl. Ber. 1880 — 2023 richtig bemerkt) die Substitutionsproducte, die zwei Sulfogruppen enthalten: Mono-, und jene, die vier enthalten: Disulfosäuren nennen, vom halbirtten Kern ausgehend. Da nun aber wirklich eine Monosulfosäure, das heisst, eine Säure, die im Molekül eine Sulfogruppe enthält, existirt, so ist es logischer, die Nomenclatur nach der absoluten Anzahl der Sulfogruppen zu wählen.

Diestellungsfrage der Substitutionsproducte der Azoverbindungen ist immerhin complicirt, da ja von Monosubstitutionsproducten des niedrigsten Gliedes drei Isomere existiren können, von denen bislang nur eines dargestellt ist. Von Disubstitutionsproducten können offenbar zwölf Isomere existiren. Dabei ist

vorerst zu unterscheiden, ob die beiden substituierenden Gruppen (oder Atome) in einem Kern oder in zwei Kernen auftreten. Die Substitutionsproducte der Sulfogruppe der ersten Art wurden noch nicht meines Wissens nach beobachtet. Es sind aber dieselben möglich, und zwar:

1. Derivate, die die Sulfogruppen in der Orthostellung haben. Also, wenn wir den Ort des Stickstoffs mit 1 bezeichnen — : Derivate, die die Sulfogruppen in 2<sub>1</sub> 3 — und 3<sub>1</sub> 4 enthalten, diese Derivate geben bei vollständigem Abbau der Azoverbindungen zu Kohlenwasserstoffen — Orthobisulfobenzole;
2. Derivate, deren Sulfogruppen in der Stellung: (n=1) — 2<sub>1</sub> 6<sub>1</sub> — 3<sub>1</sub> 5<sub>1</sub> und 2<sub>1</sub> 4<sub>1</sub> sich befinden — dieselben geben Metabisulfobenzol;
3. endlich Derivate, deren Sulfogruppen in der Parastellung stehen, von denen ist nur eins denkbar (n=1) — 2<sub>1</sub> 5<sub>1</sub>.

Also im ganzen sechs Isomere.

Die Sulfosäuren, welche die Sulfogruppen in zwei Kernen, und zwar symmetrisch enthalten, wurden in den letzten Jahren von Limpricht, Mahrenholtz,<sup>1</sup> Moser und Claus,<sup>2</sup> Lahr,<sup>3</sup> H. v. Reiche, O. Jordan u. m. a. dargestellt und untersucht.

Die Stellung derselben ist durch die Synthese gegeben und wurde diese Säure entweder durch Reduction der Nitrosulfoderivate oder durch Oxydation der Amidosulfoderivate gewonnen.

Von diesen Säuren sind drei Isomere möglich — endlich sind noch Isomere denkbar, die die Sulfogruppen in zwei Kernen asymmetrisch enthalten (3).

Die von mir und meinem Assistenten, Herrn O. Weigl, begonnene Arbeit hat den Zweck, einmal diestellungsfrage der Azobenzolsulfosäuren zu erledigen, wie auch hauptsächlich die directen Substitutionsproducte der Azoverbindungen, die ja mit Ausnahme der Nitroverbindung und einer Bromverbindung fast gar nicht studirt sind, synthetisch zu gewinnen. Vor allem war es

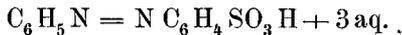
<sup>1</sup> Berl. Ber. 1878, p. 1046.

<sup>2</sup> Ebendasselbst, p. 762.

<sup>3</sup> Ebendasselbst, 1880.

mir darum zu thun, die Sulfosäuren darzustellen, welche mehrere Sulfogruppen in einem Kern enthalten.

Durch Behandlung von Azobenzol (ein Theil) mit Pyroschwefelsäure (sechs Theile) bei 135° C. erhält man nach dem Verdünnen mit 4 Vol. Wasser, Krystalle, welche nach mehrmaliger Krystallisation tafelförmig, orangegelb, goldglänzend sind; dieselben sind die von P. Griess beschriebene Monosulfosäure des Azobenzols. Die Identität wurde durch Analysen festgestellt. Der Schmelzpunkt der Säure (mit 3 Krystallwasser) bestimmten wir zu 127° C. Die Ausbeute betrug: 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der theoretischen. Die Löslichkeit im Wasser von 10° C. ist 1 : 17 Theile Wasser. Die Formel der Säure



Wenn man das Filtrat von der Monosulfosäure im Wasserbade einengt, dann über Schwefelsäure im Vacuo stehen lässt, so krystallisirt eine zweite Säure in orangerothern, leicht zerfliesslichen Nadeln heraus, die aus wenig Wasser umkrystallisirt rein zu erhalten sind und getrocknet einen Schmelzpunkt von 169° C. besitzen.

Leichter und mit besserer Ausbeute erhält man die Säure, wenn man krystallisirte Pyroschwefelsäure (krystallisirte Säure, wie sie von Stark in Handel gebracht wird) anwendet. Beim Erhitzen mit fünf Theilen derselben auf 150° C. entsteht keine Monosulfosäure, wenn man ca. 30—40 Minuten behandelt. Verdünnt man die Reaktionsmasse vorsichtig mit 2—3 Vol. Wasser, so krystallisirt bei längerem Stehen im Vacuo die oben erwähnte Säure heraus, welche abgenutscht und aus Wasser über Schwefelsäure umkrystallisirt, leicht rein erhalten wird.

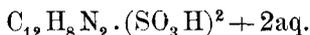
Die Säure krystallisirt bei langsamem Verdunsten in büschelförmig gruppirten Nadeln, die rhombisch sind und eine Combination von  $\infty P \infty$ ,  $\infty \bar{P} \infty$  und  $\bar{P} \infty$  darstellen; bei rascherem Krystallisiren erhält man eine strahlige, dunkelorange-rothe Masse, die mit intensiver rothgelber Farbe in Wasser löslich ist. Bei längerem Lagern über Schwefelsäure verliert dieselbe Krystallwasser und zerfliesst dann an der Luft nicht mehr.

Die Analyse der bei 120° C. getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet
0.1546 Subst.    0.0671 SO <sub>3</sub>	46.69 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	<u>46.78<sup>0</sup>/<sub>0</sub></u>

Der Wassergehalt hängt von der Krystallisation ab, die frische Säure ergab als Mittel 9.821 Wasser, während die auf 2 Mol. Krystallwasser berechnete 9.527 geben müsste. Im Vacuo getrocknet, hält die Säure noch 6.416% Wasser zurück. (1 Mol. Wasser erfordert 5.00%.) Der Schmelzpunkt getrockneter Säure ist 169° C.

Die Formel ergibt sich zu



Die Salze dieser Disulfosäure des Azobenzols sind charakteristisch, das Kaliumsalz durch Behandlung der freien Säure mit Kaliumhydroxyd oder Carbonat erhalten, fällt bei nicht zu verdünnter Lösung als krystallinisches Pulver, nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser erhält man büschelförmige orange Krystalle, die brillanten Glanz besitzen. Auch andere Kaliumsalze fällen die Säure nach längerem Stehen. Die Krystalle sind rhombische Prismen mit einer Pyramide (flach).

Die Analyse der Kaliumverbindung ergab:

Krystallwasser 11.23      berechnet 11.42.

Subst. bei 150° getrocknet:

Kalium                    18.24      berechnet 18.65.

Das Kaliumsalz besitzt demnach die Formel:



Das Silbersalz erhält man als orangeroten Niederschlag durch doppelten Umsatz, wie auch durch Fällung der freien Säure mit Silbernitrat oder Acetat. — In kochendem Wasser ist das Silbersalz löslich und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln ohne Krystallwasser.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

38.63% Ag statt 38.77.

Das Baryumsalz ist orangegelb, selbst in siedendem Wasser schwer löslich — es krystallisirt nach dem Abkühlen in mikroskopischen kleinen Warzen, die ein strahliges Gefüge besitzen und lebhaft polarisiren.

Leichter löslich ist das Kalk- und Bleisalz der Säure.

Vergleichen wir die Reactionen der Säure mit denen der aus Nitrosulfobenzolen dargestellten symmetrischen Säuren, so finden wir, dass die von uns dargestellte Säure keiner entspricht — eine

vorläufige Untersuchung macht aber auch die asymmetrische Vertheilung derselben in zwei Kernen unwahrscheinlich. Wahrscheinlich ist, dass beide Sulfogruppen in einem Benzolkern sich befinden. Mit der Lösung der Frage sind wir eben beschäftigt.

Bei der Gewinnung der oben beschriebenen Disulfosäure erhält man im Filtrate bei freiwilligem Verdunsten Krystalle einer Sulfosäure, die im Wasser viel schwerer löslich ist — wahrscheinlich ein Isomer der oben beschriebenen.

Erhitzt man Azobenzol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure auf  $210^{\circ}$ , so tritt plötzlich ein Aufwallen unter theilweiser Verkohlung ein, die Temperatur steigt plötzlich auf  $235^{\circ}$  C. (bei circa 5 Grm. Azobenzol und 25 Grm. Säure) unter Entbindung von Schwefeldioxyd. Wird die Reactionsmasse mit Wasser ausgekocht, so krystallisirt beim Erkalten eine Substanz, die in monoklinen, brillantglänzenden, wasserhellen Krystallen anschiesst; dieselbe verwittert leicht an der Luft (Wasser 9.87%) und gibt bei der Analyse 48.22%  $\text{SO}_3$ , woraus sich der Schwefelgehalt von 19.29 berechnet.

Derselbe, wie ihr Verhalten, deuten auf eine Sulfisäure des Azobenzols. Die Mutterlauge dieser Substanz liefert pyramidenförmige Krystalle, welche wegen Mangel an Substanz noch nicht untersucht werden konnten.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir die Einwirkung der Phenole, beziehungsweise ihrer Metallderivate auf Azosulfosäuren (Mono und Di) studirt haben und das nach unseren vorläufigen Versuchen hervorgeht, dass die Sulfogruppe mit aromatischen Oxyresten ersetzbar ist; über diese Producte, wie auch über weitere directe Substitutionsproducte des Azobenzols und der Azotoluole behalte ich mir vor, in einer nächsten Arbeit zu berichten.

---