

## Über Sulfosäuren des Azobenzols.

Von Professor **J. V. Janovsky**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

In der ersten Arbeit über Azobenzolmonosulfosäure und die Disulfosäuren<sup>1</sup> habe ich die Darstellung der Säuren mitgetheilt, sowie auch die wesentlichsten Eigenschaften derselben und ihrer Salze. Es war nun vor Allem nöthig, die Constitution, beziehungsweise diestellungsfrage der Säuren festzusetzen. Da die Structur der Gries'schen Säure nicht festgestellt ist, und man nicht mit Sicherheit weiss, ob die Sulfogruppe in der Para- oder Orthostellung sich befindet, so baute ich zuerst die Azobenzolmonosulfosäure völlig ab. Dieselbe wurde nach der Roussin'schen Methode am Wasserbade behandelt und nachher das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Bei Zusatz von Zinn zu der Lösung der Azobenzolsulfosäure in rauchender Salzsäure tritt bald eine Entfärbung ein; der völlige Abbau dauert circa eine Stunde, die Flüssigkeit ist dann hellgelb gefärbt.

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wurde am Wasserbade abgeraucht und mehrmals mit Wasserzusatz eingedampft, um alle überschüssige Salzsäure zu verjagen. Wird nun die trockene Masse aus Wasser heiss umkrystallisirt, so erhält man nach dem Erkalten die charakteristischen Tafeln der Sulfanilsäure (Amidobenzolsulfosäure — para)  $C_6H_4NH_2 \cdot SO_3H$  — 1, 4). Dass die Säure Sulfanilsäure ist, wurde nicht nur durch die Analyse, sondern auch durch die Tropäeolinreaction und das Löslichkeitsverhältniss constatirt.

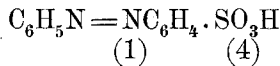
Die quantitative Analyse der getrockneten Säure ergab:

	I	II	Berechnet
Schwefel . . .	18·40	18·34	18·49
Stickstoff . .	7·91	7·98	8·09

<sup>1</sup> Bericht d. k. Akad. d. Wissenschaften, Jahrg. 1881, pag. 647 u. s. f.

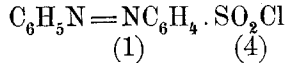
Die Löslichkeit: 100 Theile Lösung enthalten 0·596 — bei 10°C. — 1 Theil ist somit in 166 Theilen aq löslich.<sup>1</sup>

Die Structurformel ergibt sich somit für die Gries'sche Azobenzolmonosulfosäure:



Das Chlorid der Azobenzolparasulfosäure erhält man leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz. Wird die Extractionsmasse mit Äther behandelt, so schiessen beim Verdünnen grosse monokline Nadeln an; dieselben mit Wasser gekocht und nochmals aus Äther krystallisirt geben Cl = 12·73 — berechnet 12·66 Procent.

Das Säurechlorid, welches Herr O. Weigl untersuchte, ist feurig orangenroth und krystallisirt in büschelförmig gruppirtten Nadeln. Beim Sublimiren zerfällt der grösste Theil, ein Theil aber sublimirt in goldgelben Nadeln; aus Benzol krystallisirt es in dünnen Blättchen. Die Formel ist:



Schmelzpunkt = 82·0°C.

Über Azobenzoldisulfosäuren haben, nachdem meine erste Arbeit erschienen, Laar<sup>2</sup> und Limpricht<sup>3</sup> referirt, und zwar bestätigt Limpricht meine Angaben, Laar nur bezüglich einiger Eigenschaften. Da nach meiner Erfahrung die Producte und namentlich die Ausbeute wesentlich von der Darstellungsart abhängig sind, so will ich hier genau das Verfahren beschreiben, welches ich befolgte.

Vor allem bemerke ich, dass nur Limpricht die Producte ausführlicher untersucht hat, welche durch directe Sulfirung des Azobenzols entstehen, während Laar die Constitution der Gries'schen Säure so nachweisen wollte, dass er sie in Disulfosäure überführte und nach der Krystallform des Kalisalzes einen Schluss

<sup>1</sup> Die Säure entspricht der β-Amidosulfobenzolsäure Limpricht's. Jahresbericht f. Chemie, 1875, pag. 638.

<sup>2</sup> Berichte d. Berliner-Gesellschaft, 1881, pag. 1928.

<sup>3</sup> Ebendas., 1881, pag. 1356.

auf die Constitution zog. Da nun aber sechs mögliche<sup>1</sup> Isomeren der Disulfosäure sind, von denen drei nur studirt sind, so erscheint mir der Weg nicht beruhigend. Beide Chemiker arbeiteten mit rauchender Säure, während ich bei niedrigerer Temperatur und mit Krystallsäure arbeitete, wobei die Reaction ungleich glatter vor sich geht.

1 Theil Azobenzol wird in 4 Theile geschmolzene Krystallsäure (krystallisirte Pyroschwefelsäure) unter Umrühren eingetragen, dann die Masse auf 150—160°C erwärmt, bis eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe mit Wasser erstarrt, sich aber löst und keine Trübung nach 1 Minute hervorbringt; nach längerer Zeit entsteht immer eine geringe Trübung, die Operation dauert 30 Minuten. Das lange Erhitzen, welches bei Anwendung von gewöhnlicher rauchender Säure nöthig ist (wie Limpricht angibt, 2 Stunden), involvirt einen bedeutenden Verlust.

Die Masse wird dann nach dem Erkalten, wobei sie sehr zähe wird, mit circa 1—1½ Volumen Wasser verdünnt, wobei eine nicht sehr beträchtliche Erwärmung stattfindet. Nach dem Erkalten muss, wenn die Operation richtig geführt wurde, das Ganze zu einem Magma erstarren. Man bringt das Krystallmagma auf einen Platintrichter und saugt die Mutterlauge so gut als möglich ab. Die Ausbeute beträgt circa 70 Procent, also jedenfalls mehr, als Laar für seine Methode (30 Procent), nämlich durch Oxydation der Amidosäuren, angibt; aus der Mutterlauge kann noch durch Barytsalze ein Theil der Säuren gewonnen werden.

Wird die auf dem Platintrichter befindliche Masse, die dreierlei Disulfosäuren enthält, mit wenig Wasser gelöst, so bleibt in der Regel etwas Monosulfosäure zurück; ein Theil derselben ist in der Lösung der Disulfosäuren viel leichter löslich als in verdünnten Mineralsäuren oder Wasser. (Es gelingt nur durch stärkeres Erhitzen, alle Monosulfosäure zu sulfiren.) Die Lösung der Säure lässt oft bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle — Blättchen, die concentrisch gruppirt sind — fallen. Dieselben gehören der in Wasser schwerer löslichen Säure. Die Trennung zweier Säuren gelingt durch Barytsalze, wie auch das Kalisalz

---

<sup>1</sup> Von den sechs asymmetrischen, in zwei Kernen angelagerten abgesehen.

oder Bleisalz. Die Salze der einen Säure (die Säure, die Limpricht mit  $\alpha$  bezeichnet) sind in Wasser schwer löslich, die der zweiten Säure ( $\beta$ ) sind leicht löslich. Die dritte der Säuren scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der stark sauren Mutterlauge, welche bei der Bereitung der rohen Säuren resultirt, in Krystallen ab, die körnig sind und durch Umkrystallisiren deutliche prismatische Krystalle liefern, — ich will dieselbe mit  $\gamma$  bezeichnen. War viel Schwefelsäure zugegen, so setzt sich in der verdünnten Mutterlauge oft erst nach Wochen diese letztere Säure ab.

Die Eigenschaften der  $\alpha$ -Säure, welche ich in der vorigen Abhandlung beschrieb, stimmen mit der der Limpricht'schen  $\alpha$ -Säure überein. Wie ich jetzt nach längerer Erfahrung und vielfachen Versuchen gefunden, kommt es wesentlich darauf an, die beiden völlig zu trennen, da die Gemische wesentlich verschiedene Schmelzpunkte der Chloride zeigen.

Ich habe auch bei Verarbeitung grösserer Mengen gefunden, dass sich die Säuren trennen lassen, wenn man die möglichst concentrirte Lösung derselben mit rauchender Salzsäure fällt, wobei eine derselben, die  $\beta$ -Säure, herausfällt; dieselbe löst sich dann in Wasser auf und liefert beim Verdunsten schöne breite Blätter von der Formel  $C_{12}H_8N_2(SO_3H)^2 + 5 \text{ aq.}$

Die Ausbeuten der einen und anderen Säure hängen wesentlich von der Concentration der Schwefelsäure ab.

Um diestellungsfrage zu erörtern, wurden beide Säuren separat mit Zinn und Salzsäure abgebaut.

Man kann auch beide Säuren, die durch Umkrystallisiren von der Schwefelsäure möglichst befreit sind, zusammen abbauen, da die daraus resultirenden Amidosulfosäuren leicht, wie ich später angeben will, getrennt werden können.

Trägt man pro Molekül Säure circa die  $1\frac{1}{2}$  —  $1\frac{3}{4}$  fache Menge Zinn in die stark salzsaure Lösung, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach wenigen Minuten, d. h. die tief braunrothe Flüssigkeit wird blass und übergeht in ein Weingelb; — farblos kann die Lösung nicht erhalten werden. Nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Abrauchen der Salzsäure bleibt eine feste, aus etwas gefärbten Krystallen bestehende Masse zurück.

Den Rückstand der, falls die Säuren die Sulfogruppen symmetrisch in beiden Kernen enthalten, nur aus Orthoamido-

benzolsulfosäure (1, 2) oder Metaamidobenzolsulfosäure (1, 3) oder endlich aus Paraamidobenzolsulfosäure (1, 4 Sulfanilsäure) bestehen kann falls aber die Sulfogruppen in einem Kerne enthalten sind, sechs mögliche Bisulfomonoamidosäuren enthalten kann, behandelte ich mit Alkohol (92 Procent), wobei eine schwach lila gefärbte Masse zurückblieb (*A*). Das Filtrat (*B*) wurde auf dem Wasserbade eingengt und dann mit Wasser behandelt, dann über Schwefelsäure krystallisirt.

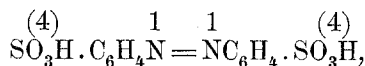
Der Rückstand *A*, der in dem Falle, als ich nach der oben angegebenen Methode durch rauchende Salzsäure theilweise die Säuren trennte, aus mehreren Sulfosäuren bestehen konnte, ergab immer bei jeder Operation zwei Säuren. Beim Umkrystallisiren aus Wasser (1:70) blieb ein Theil schwer löslich, derselbe, aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt, gab Sulfanilsäure (1, 4). Die Lösung setzte anfänglich noch etwas Sulfanilsäure ab, nachher aber die von Limpricht beschriebenen, blaulila gefärbten, prismatischen Krystalle, die sich von der Sulfanilsäure wesentlich unterschieden.

Da Laar behauptet, diese Krystalle wären identisch und nur eine andere Modification der Sulfanilsäure, Limpricht hingegen dieselben als eine Hydrazoverbindung ansieht<sup>1</sup>, so glaube ich, hier ausführlicher auf den Punkt eingehen zu sollen; um aber die Darstellung nicht unübersichtlich zu machen, will ich vorerst die Resultate der Untersuchung angeben.

Diese lilafarbigen Krystalle ergaben sich als sehr ähnlich mit der von Limpricht (im Jahrb. 1875, pag. 634) als  $\alpha$  bezeichneten Amidobenzolsulfosäure. Dieselbe enthält, wie ich nachwies, die Gruppen  $\text{NH}_2\text{—SO}_3\text{H}$  in der Metastellung, und spricht die Reaction dafür, dass es eine Amidosulfosäure und keine Hydrazoverbindung ist.

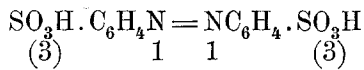
Aus dem geht hervor, dass bei directer Sulfirung sowohl Para- als Metamidodisulfo-Azobenzolsäuren gebildet werden.

Die erste der Säuren hat die Formel:

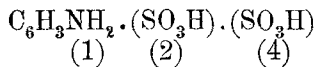


<sup>1</sup> Siehe Berl. Bericht, 1881, pag. 1357.

die zweite die Formel:



Aus dem alkoholischen Filtrat (*B*) erhält man durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser stark gefärbte Nadeln und im Filtrate, respective der Mutterlauge desselben ist salzsaures Anilin enthalten; da aber, wie ich beobachtet, meist noch bei der Darstellung etwas Azobenzolmonosulfosäure zurückbleibt, so konnte dieses salzsaure Anilin möglicherweise vom Abbau dieses herrühren. Die Krystalle aber, die ich untersuchte, und deren Eigenschaften und Salze weiter beschrieben werden sollen, erwiesen sich als eine Amidobenzolbisulfosäure; über die Constitution habe ich noch nicht völligen Aufschluss, vermute nach den Eigenschaften der Säure, aber eine Disulfanilsäure von der Stellung



Es ist klar, dass man leichter die Producte separirt erhält, wenn man die reinen Azosulfosäuren verwendet; da ich aber die Producte der directen Sulfirung studiren wollte, so zog ich diesen Weg vor. Auch musste ich, da mehrere Säuren gebildet werden und daher selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen doch von jedem Product wenig entsteht, trachten, mit möglichst guter Ausbeute zu arbeiten.

Die Eigenschaften der leicht löslichen Azobenzoldisulfosäure habe ich schon früher beschrieben; die Formel derselben ist auch von mir genau festgestellt worden. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man schöne grosse rubinrothe Nadeln, sonst nur concentrisch gruppirte rothgelbe Nadeln, welche unter dem Mikroskope sich als büschelförmige Krystalle erweisen; die Formel ist entweder  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})^2 + 2 \text{ aq.}$  oder die der grossen Krystalle  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot (\text{SO}_3\text{H})^2 + 3 \text{ aq.}$

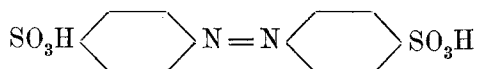
Das Chlorid der Säure fand ich aber etwas abweichend von dem Limpricht'schen  $\alpha$ -Chloride. Aus dem Natronsalze dargestellt (O. Weigl) und aus Chloroform umkrystallisirt, schmilzt es bei  $170^\circ\text{C}$ . Es krystallisirt in federförmigen Krystallen dunkelroth (Durchwachsungsgestalten flache Pyramiden) aus Äther in

gedrungenen pyramidenförmigen Gestalten, aus Benzol in schönen langen, rubinrothen Nadeln. Die Analyse ergab  $\text{Cl} = 17,97$  statt  $18,69$ . Das Kaliumsalz bildet gelbrothe, concentrisch gruppirte Blätter. Das Bariumsalz aus heissem Wasser concentrisch gruppirte Nadeln (mikroskopisch), oder auch warzenförmige Krystalle.

Das Reductionsproduct dieser Säure, mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet eine in Alkohol unlösliche Krystallmasse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, die charakteristischen Tafeln der Sulfanilsäure zeigt. Die Löslichkeit bestimmte ich bei  $12^\circ\text{C}$ . = in 100 Theilen Wasser  $0,594$ .<sup>1</sup> Unter dem Mikroskope zeigt die Säure die stark und schön monochromatisch gefärbten Krystalle der Sulfanilsäure; die Säure gibt auch die Tropäolinreaction höchst scharf und mit Brom das charakteristische Tribromanilin.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren kann sie fast ungefärbt erhalten werden. Wie ich fand, rührt die Färbung in dem Falle von eingeschlossenem Disulfamidobenzol her, welches sich an der Luft stark färbt, wie auch durch Oxydationsmittel purpurfarbig wird.

Somit muss die Säure der Formel:



entsprechen; es ist somit eine Azobenzoldiparasulfosäure. Dieselbe entsteht auch ausschliesslich wenn reine Azobenzolmonozulfosäure sulfirt wird, wie auch Laar gefunden.

Die zweite Säure, welche durch fractionirte Krystallisation erhalten werden kann, entsteht gleichzeitig mit der Azobenzoldiparasulfosäure; sie krystallisirt in gelbrothen, in Wasser leicht löslichen, in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Blättern; unter dem Mikroskop zeigt sie schwalbenschwanzartige Zwillinge (rhombische Krystalle verwachsen nach  $\infty P\infty$ ). Das Kaliumsalz derselben ist in Wasser leichter löslich als das der ersten Säure, das Barytsalz, gelb, ebenfalls leichter löslich als das der vorigen Säure.

Das Chlorid der Säure krystallisirt in Nadeln aus Äther, aus Chloroform in breiteren Prismen; Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Productes  $143^\circ\text{C}$ .

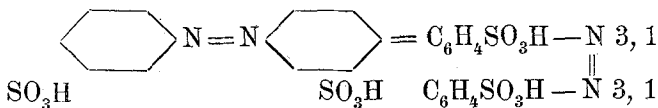
<sup>1</sup> Limpricht fand für diese schwach β-Säure in 100 CC. —  $0,592$  bis  $6^\circ\text{C}$ .

Die Analyse der bei 115°C. getrockneten Säure ergab:  $\text{SO}_3 = 46.88$ , woraus der Schwefelgehalt sich zu 18.75 statt 18.68 berechnet. Die Bestimmung des Stickstoffes ergab 8.23 statt 8.18.

Durch Reduction der Säure mit Zinn und Salzsäure erhält man neben sehr geringen Quantitäten von Sulfanilsäure, welche aus der sie verunreinigenden Azobenzolmonosulfosäure kommen, prismatische Krystalle, die schiefe (klinorhombische), unter dem Mikroskop mit farbigen Bändern gestreifte (parallel zu  $-P\infty$ ) Prismen darstellen. Diese Säure ist leichter löslich als Sulfanilsäure, und zwar bestimmte ich die Löslichkeit derselben bei 15°C. in 100 Theilen Wasser = 1.77.

Ein Theil der krystallisirten Säure löst sich in 55.57 aq., 49.78 Grm. der Lösung bei 15°C. gaben 0.88 Grm. Rückstand; mit Brom liefert sie, falls die Lösung verdünnt, kein Tribromanilin. Diese Eigenschaften stimmen mit der von Limpricht<sup>1</sup>, dem wir ja die genaueste Kenntniss der Amidosulfosäuren verdanken, bezeichneten  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure.<sup>2</sup>

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure Resorcin. Es ist das insofern interessant, als die Amidogruppe geradezu bei Gegenwart einer Sulfogruppe mit dem Hydroxylrest ausgetauscht wird. Das Resorcin wurde zweifellos mit der Fluoresceinreaction nachgewiesen, sowie auch mit der Tropäeolinreaction. Der Umstand spricht wohl dafür, dass in der durch Reaction erhaltenen Amidosulfosäure die Amidogruppe zur Sulfogruppe die Stellung 1, 3 einnimmt, und wäre die Formel der entsprechenden Azobenzoldisulfosäure.



also eine Azobenzoldimetasulfosäure; jedenfalls behalte ich mir vor, später noch eine genauere Bestimmung der Ortsstellung analytisch vorzunehmen. Die Schmelzung mit Kaliumhydroxid genügt in dem Falle nicht, weil ja erfahrungsweise auch bei

<sup>1</sup> Ann. d. Chemie, 177. Limpricht u. Berndt.

<sup>2</sup> Ebend. Limpricht gibt die Löslichkeit in 100 CC. zu 1.276 bei 7° an.



Orthoderivaten durch molekulare Umlagerung Resorcin entstehen kann. Doch ist die Azobenzoldisulfosäure, welche aus Wasser, in dem sie schwerer löslich ist als die zuerst beschriebene, in gelben Blättern genau so wie die aus M. Nitrobenzolsulfosäure dargestellte Säure krystallisirt, mit dieser identisch, oder ist es doch im höchsten Grade wahrscheinlich, dass dies der Fall ist. Das Kalium-, Blei- und Barytsalz sind leicht löslich; das Chlorid, wie oben angegeben, schmilzt bei  $143^{\circ}\text{C}$ ., also etwas niedriger als das der M. Azobenzoldisulfosäure, welches nach Limpricht bei  $166^{\circ}\text{C}$ . schmilzt. Ich bemerke, dass die Säure, welche ich zum Chlorid verwendete, noch geringe Mengen Monosulfosäure enthielt und deshalb vielleicht ein niedriges Chlorid lieferte, da die Schmelzpunkte oft durch sehr geringe Mengen bedeutend erniedrigt werden können.

Die dritte Sulfosäure, welche sich häufig aus der mit Wasser verdünnten, von den ersten zwei Säuren abgenutzten Mutterlauge durch freiwillige Verdunstung absetzt, konnte ich isolirt noch nicht in genügender Menge erhalten. Sie reducirt sich aber gemeinschaftlich mit beiden Säuren, und findet sich dann die Amidosäure dieser Disulfosäure im alkoholhaltigen Filtrat von der gefällten Amidoazobenzolparasulfosäure und Amido-benzolmetasulfosäure. Die reducirte Säure krystallisirt aus starkem Weingeist oder besser nachher aus wenig Wasser in feinen Nadeln, die schwach gelblich gefärbt sind, unter dem Mikroskope sich wesentlich von den beiden andern Säuren unterscheiden; sie ist an der Luft zerfliesslich, was ohnedies zur Annahme berechtigt, dass dieselbe zwei Sulfogruppen enthält. Die Analyse des Barytsalzes, Silbersalzes und Kalisalzes dieser Amidosäure bestätigte auch diese Annahme.

Das Silbersalz krystallisirt in dünnen Blättchen, die sich an der Luft leicht roth färben.

Gefunden wurde:

	Gefunden	Berechnet
Silber.....	46·32	46·25
Schwefel ...	13·66	13·70

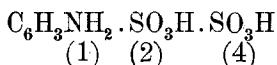
In absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Das Barytsalz dampft in der Regel zu einem Syrup ein, der schwierig krystallisirt; bei freiwilligem Verdunsten über Schwefelsäure bilden sich jedoch octaëdrische, selbst mit der Lupe deutlich erkennbare Krystalle.

Die Bestimmung ergab:

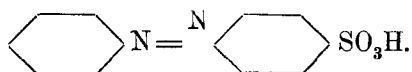
	Gefunden	Berechnet
Baryum . . . . .	35·11	35·31
Schwefel . . . . .	16·29	16·34

Die Constitution der Azobenzoldisulfosäure, die sich nur aus der Ähnlichkeit der aus ihr reducirten Amidosäure mit der sogenannten Disulfanilsäure

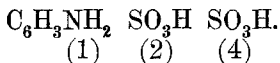


schliessen liess — eine Diazotirung ergab auch eine Metabisulfosäure (Schmelzpunkt 62°C.) — kann ich noch nicht als endgiltig aussprechen, da von den sechs Isomerien der Disulfamidosauren doch nur drei bislang bekannt sind. Die Entstehung der Säure, sie bildet sich neben den beiden anderen Säuren — wie auch durch anhaltende Sulfirung der Monosulfosäure des Azobenzols und bleibt in der Mutterlauge gemeinschaftlich mit der Diparadisulfazobenzolsäure — spricht für die Annahme.

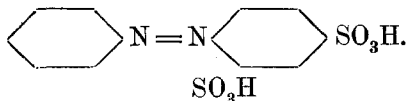
Die Azobenzolsulfosäure entspricht der Formel:



Die aus der Bisulfosäure durch Diazotirung und Abbau erzeugte Bisulfosäure des Benzols enthält die beiden Sulfogruppen in der Metastellung (1, 3); somit ist die Formel der Amidosäure, da ja die Stellung des Stickstoffes zu einer Sulfogruppe 1, 4 ist, wahrscheinlich:



und die Formel der Azosäure:



In der ersten Arbeit erwähnte ich, dass die lösliche Säure wahrscheinlich beide Sulfogruppen in einem Kern enthielt; vorläufige Versuche ergaben nämlich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure immer Anilin. Wie aus der jetzigen Untersuchung hervorgeht, ist aber nur ein Theil, und zwar ein kleiner Theil des Azobenzols bei der directen Sulfirung in diese Säure verwandelt. Die freie Säure, wie sie sich aus der Mutterlauge absetzt, bildet Pyramiden, harte Körner, die unter dem Mikroskope sich als Combinationen von Pyramiden (Tetrag.) mit Prismen ergeben. Ich behalte mir noch vor, später über dieselbe zu berichten.

#### Substitutionsproducte der Azobenzolmonosulfosäure.

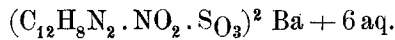
Von den Substitutionsproducten der Azobenzolmonosulfosäure, welche viel glatter entstehen als die des Azobenzols, stellte ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Herrn C. Hornoch zuerst die Mononitrosäure dar. Man erhält dieselbe durch Eintragen von Monosulfosäure in die zehnfache Menge von starker Salpetersäure (1.48), erwärmt einige Zeit und raucht die überschüssige Säure ab; ist alle Monosulfosäure nitriert, so erfolgt mit Wasser keine Trübung.

Die abgedampfte Flüssigkeit ist ein gelbrother Syrup, der bei Zusatz von überschüssigem Wasser (dreifache Menge) und nachherigem Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt. Die Säure bildet zuerst an der Wand des Krystallirungsgefäßes sternförmige, seidenglänzende Flächen, dann erstarrt die ganze Masse warzenförmig; die Säure braucht viel Wasser zum Krystallisiren. Dabei entstehen anscheinend zwei Säuren, von denen nur eine bislang von uns studirt wurde.

Die Säure verpufft beim Erhitzen sehr energisch und auch die Salze derselben.

Durch Behandeln mit Baryumcarbonat erhält man ein schwer lösliches Barytsalz, welches durch Auskochen und Krystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein zu erhalten ist; es bildet einen pulverigen Niederschlag, der in mikroskopischen Krystallen, sternförmig gruppirten Nadeln, krystallisirt. Ich will dieses Salz, das schwer löslich ist, mit (*a*) bezeichnen.

Das Barytsalz (*a*) entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Ba =	15·98	15·89

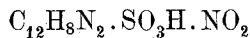
Das Silbersalz krystallisirt schwer und nur mikroskopisch aus heissem Wasser; es krystallisirt wasserfrei in gelben, in Wasser schwer löslichen Kryställchen, welche beim Erhitzen sehr heftig explodiren. Es wurde

	Gefunden	Berechnet
Ag =	25·90	26·09
	25·83	—

Das Kaliumsalz ist ebenfalls schwerer löslich, krystallisirt in gelben concentrischen Nadeln ähnlich dem Silbersalz.

Die über dem gefällten Baryum, wie auch Silbersalz stehenden Mutterlaugen sind stark gelbroth gefärbt und hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, die wesentlich verschieden von den oben beschriebenen sind; ich behalte mir vor, über die zweite Säure, wie auch ihre Derivate Näheres bald mitzutheilen.

Die Formel der (*a*) Säure ist:



Das Krystallwasser wechselt zwischen 8 bis 3 Molekülen, kann, da die Säure nur über Schwefelsäure krystallisirt, nicht zulässig bestimmt werden.

Diestellungsfrage der Säure, und ob die Nitrogruppe und Sulfogruppe in einem oder zwei Kernen vertheilt sind, beschäftigt uns eben. Wir haben bislang auch die Amidosäuren dargestellt.

Durch Schmelzen der Monosulfosäure des Azobenzols mit Kaliumcyanid erhält man ein öliges Destillat, das braun ist, und als ein Nitril einer Monocarbonsäure des Azobenzols aufzufassen ist; durch Verseifung oder Kochen mit Salzsäure erhält man eine aus Äther in Blättern krystallisirende Säure, mit deren Untersuchung wir eben beschäftigt sind.