

Über die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure.

Von Prof. J. V. Janovsky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1882.)

In der letzten Arbeit¹ über diestellungsfrage der Sulfo-derivate des Azobenzols beschrieb ich eine Mononitrosäure, die durch Einwirkung von Salpetersäure² auf die Monosulfosäure des Azobenzols entsteht. Die Säure erwies sich bei eingehender Untersuchung als ein Gemisch zweier isomerer Säuren, und sind deshalb die dort angeführten Angaben zu berichtigen. Es ist mir nun gelungen die einzelnen Nitrosäuren zu scheiden und sollen dieselben in Folgendem beschrieben werden.

Es hat sich bei der Arbeit zuerst darum gehandelt, die Grenzen der Nitrirung der Sulfosäure des Azobenzols festzustellen; deshalb arbeitete ich mit Säuren von verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen. Die Untersuchungen, die ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten C. Hornoch führe, ergaben, dass zwei Mononitrosäuren³ und je eine Dinitrosäure und Trinitrosäure erhalten werden können.

Mononitroazobenzolparasulfosäuren.

Zur Darstellung der Säuren wird Azobenzolparasulfosäure mit der 10—12 fachen Menge einer Salpetersäure von 1·41 Vol.-Gewicht behandelt, die Lösung bis zum Siedepunkt erwärmt und^{*}

¹ Siehe die Berichte Märzheft, pag. 762 u. ff.

² Ebendas. pag. 772 steht irrtümlich 1·48 statt 1·43.

³ In den Mutterlaugen der A- und B-Säure scheiden sich noch in Vacuo Krystalle, jedoch in geringer Menge aus, die von denen der zwei untersuchten Säuren abweichen, jedoch bislang nicht untersucht werden konnten.

nach circa 15 Minuten verdünnt. Die verdünnte Lösung wird dann im Wasserbade eingedampft und durch Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Abrauchen der Salpetersäure entfernt. Wird nach der Entfernung der Salpetersäure das Säuregemisch mit Wasser behandelt, so geht ein Theil in Lösung, während ein geringer Theil im Wasser schwer löslich ist.

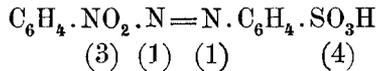
Die schwer lösliche Mononitrosäure (A) entsteht nur in geringer Menge; sie ist der Monosulfosäure ähnlich und scheidet sich auch wie diese aus heisser Lösung in goldglänzenden Blättchen aus. In verdünnter Salpetersäure ist sie merklich löslich, in kaltem Wasser aber sehr schwer. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, ihr Kalisalz ($C_{12}H_8NO_2SO_3K$) ist fast ungefärbt und krystallisirt in grossen Blättern. Da sie nur als Nebenproduct in geringer Menge entsteht, konnten wir die Constitution derselben noch nicht genügend feststellen.

Die leicht lösliche Mononitrosäure (B) liefert beim Eindampfen und bei nachheriger Krystallisation eine Masse, die mikroskopisch in Blättern krystallisirt. Die Lösungen derselben sind dunkel gefärbt, wie auch die Salze, welche sich schon dadurch von denen der ersten Säure unterscheiden. Die freie Säure entspricht der Formel $C_{12}H_8NO_2N_2 \cdot SO_3H$. Das Krystallwasser lässt sich nicht recht bestimmen, da die Krystalle von der Mutterlauge nicht leicht ganz zu trennen sind. Durch Reduction derselben erhält man eine Amidoazobenzolsulfosäure, die mit der aus Diazverbindungen dargestellten nicht übereinstimmt, also keine Paraverbindung ist. Bei völligem Abbau liefert sie Sulfanilsäure und ein Phenylendiamin.

Das letztere gab ein gut krystallisirtes Chlorhydrat (in concentrisch gruppirten Nadeln), wurde mit Kaliumdichromat, wie auch Ferrichlorid roth gefärbt und gab mit Kaliumnitrit eine intensive Braunfärbung. Diese Reactionen deuten auf ein Metaphenylendiamin (α Phenylendiamin).¹ Da wir nicht genügende Mengen erhielten um die Base durch öftere Destillation zu reinigen, so mussten wir von der Schmelzpunktbestimmung absehen

¹ Wir stellten sie durch Destillation mit K_2CO_3 aus dem Chlorhydrat dar, und stimmen alle Eigenschaften am meisten mit dem als (α) bezeichneten Phenylendiamin 1·3.

und behalten uns noch eine definitive Beantwortung vor. Allein so viel können wir gewiss behaupten, dass die Nitrogruppe in einem anderen Kerne ist als die Sulfogruppe. Die Formel ist also:



Aus der Mutterlauge der Salze der B-Säure scheiden sich tief gelbroth gefärbte Salze aus, die wahrscheinlich einer dritten Isomeren angehören, jedoch noch nicht untersucht wurden.

Von den Salzen ist charakteristisch:

Das Kaliumsalz der (B) Nitrosulfosäure. Es krystallisirt in schönen orangeröthen, rhombischen Tafeln, die ganz die Form der Sulfanilsäure besitzen, ist in kaltem Wasser schwer löslich so dass nicht zu verdünnte Lösungen mit Kalihydrat gefällt werden. Dadurch unterscheidet es sich von der oben angeführten A-Nitrosäure, deren Kalisalz fast ungefärbt und deren Lösung blassgelb gefärbt ist. Die lufttrockene Substanz verlor circa 0·7 Procent Wasser, krystallisirt also wasserfrei und entspricht der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$.

Das Natriumsalz ist leicht löslich, gelb und krystallisirt in rhombischen Blättern.

Das Bleisalz krystallisirt in brillant glänzenden Nadeln aus heissem Wasser, die in kaltem schwer löslich sind. Dieselben sind sehr charakteristisch. Die Formel ist $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Pb}$.

Das Barytsalz eignet sich besonders zur Reinigung der Säure und zur Analyse, da es leicht aus heissem Wasser rein erhalten werden kann, es krystallisirt mikrokrySTALLINISCH in orange-gelben Prismen. Es enthält (auf wasserfreie Substanz berechnet):

	Berechnet	Gefunden	
Baryum (Ba)	18·27	18·19	18·21

Die Formel desselben ist somit $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba}$.¹

Wie oben erwähnt, stellten wir auch durch partielle Reduction eine Amidosäure dar, die ich jedoch erst später ausführlicher zu

¹ Die Wasserbestimmung ergab 6 Mol. Krystallwasser. Die Löslichkeit ist 1 Theil in 68 Theilen aqua bei 60° C., in 100 Cub. Cent. 1·45 Grm.

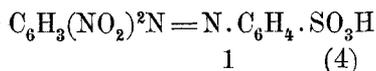
besprechen gedenke. Sie ist insoferne von Interesse, als sie ein Isomeres des aus Diazobenzolsulfosäure erzeugten Anilingelbs ist.

Dinitroazobenzolparasulfosäure.

Behandelt man Azobenzolparasulfosäure mit einer Salpetersäure von 1·45 Vol.-Gewicht, und zwar der zehnfachen Menge bei 100° C., so resultirt nach dem Verdünnen (wobei eine Trübung erfolgt) und nachherigem Eindampfen eine krystallinische Masse, die grösstentheils in Wasser löslich ist. Zieht man dieselbe mit kochendem Wasser aus, so bleibt ein in Alkohol löslicher, harzartiger Körper zurück, der keinen Schwefel enthält, somit keine Sulfosäure ist. Derselbe enthält jedoch Stickstoff, und zwar in Form von Nitrogruppen. Er ist dem durch Nitriren des Azobenzols erhaltenen Product ähnlich und dürfte von einer tiefer eingehenden Zersetzung der Sulfosäure herrühren.

Die Lösung gibt eingedampft eine krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erscheint. Die Säure ist in Wasser leicht löslich, ist orange-gelb, aber lichter als die Mononitrosäure und sehr hygroskopisch. Die Analyse der Salze führte zu der Formel $C_{12}H_7(NO_2)^2 \cdot N_2 \cdot SO_3H$.

Beim Abbau liefert dieselbe ebenfalls Sulfanilsäure und ein Triamidobenzol, dessen Constitution uns noch bislang unbekannt ist. Die Formel ist also:



Das Kaliumsalz krystallisirt in flachen dicken Nadeln, die gelb gefärbt sind und beim Erhitzen heftig detoniren. Es ist schwerer löslich als das der Mononitrosäure. Die Formel ohne Krystallwasser: $C_{12}H_7(NO_2)^2 \cdot N_2 \cdot SO_3K$.

Das Barytsalz, welches zur Analyse der Säure verwendet wurde, ergab Ba = 16·50 Procent statt 16·33 Procent.

Es ist aus siedendem Wasser krystallisirbar, und zwar mikrokrySTALLINISCH in warzenförmig gruppirten Nadeln. Seine Löslichkeit ist: ¹ 1 Theil in 140 Theilen aqua bei 68° C.

¹ 100 Cub. Cent. bei 68° C. gaben 0·710 Grm.

Das Bleisalz krystallisirt in warzenförmigen Nadeln, ist gelb.

Das Silbersalz ist gelb, pulverig, explodirbar, sehr schwer löslich.

Auch die Mutterlaugen der oben beschriebenen Salze liefern genau dieselben Salze mit denselben Krystallformen und konnten wir weder auf chemischem Wege noch durch das Mikroskop eine zweite Säure finden. Beide Mononitrosäuren geben also wahrscheinlich eine und dieselbe Dinitrosäure. Diestellungsfrage beschäftigt uns, und werde ich später erst darüber ein ausführlichere Arbeit liefern. Die Frage ist complicirt, da wir dabei ein Triamidobenzol von unbekannter Structur haben, dessen Constitution wir erst ermitteln müssen.

Trinitroazobenzolsulfosäure.

Dieselbe entsteht beim Behandeln von Monosulfosäure mit einer Salpetersäure von 1·48—1·51 Vol.-Gewicht in der Wärme. Sie scheidet beim Verdünnen mit heissem Wasser einen harzartigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper ab. Die Lösung gibt nach dem Eindampfen eine krystallinische Masse, die aus sternförmig gruppirtten, mikroskopischen Blättern besteht.

Wir bestimmten ihre Formel durch Analyse des Baryt- und des Silbersalzes, welche beide sehr explosibel sind.

Die Formel ergibt sich zu $C_{12}H_6(NO_2)_3 \cdot N_2 \cdot SO_3H$.

Das Barytsalz ist gelb, in Wasser schwer löslich, 1 Theil in 158 Theilen bei 60° C.¹ Die Analyse ergab 14·54—14·62 Ba statt 14·74; es krystallisirt in warzenförmigen Krystallen gelb (lichtgelb).

Das Bleisalz krystallisirt ebenso hellgelb.

Das Kalisalz in sternförmig gruppirtten, schwer löslichen Nadeln.

Das Natronsalz ebenso, aber leicht löslich.

Das Silbersalz ist mikrokrystallinisch, gelb, leicht explodirbar.

¹ 100 Cub. Cent. = 0·63 Grm.

Ein vorläufiger Versuch gab beim völligen Abbau eine der Sulfanilsäure ähnlich krystallisierende Sulfosäure, welche aber aus Mangel an Substanz nicht elementaranalytisch bestimmt werden konnte, wesshalb der Versuch nicht entscheidend ist. Wäre die Säure wirklich Sulfanilsäure, dann würde ein Tetraamidobenzol entstehen. Mit den sich beim Abbau der Bi- und Trinitrosäuren ergebenden Amidobenzolen sind wir eben beschäftigt und behalten uns vor, nachdem wir die Arbeit im Wintersemester aufnehmen, darüber, wie auch über die Amidosulfosäuren Näheres mitzuthellen.
