

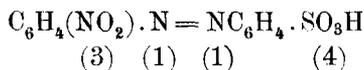
Über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols.

Von Prof. J. V. Janovsky.

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1883.)

Durch directe Nitrirung von Azobenzolparasulfosäure entstehen als Hauptproducte zwei Mononitrosäuren, von denen ich die leichter lösliche (β) Säure in der letzten Arbeit¹ beschrieb und deren Stellung der Formel:



entspricht, da sie beim völligen Abbau Metaphenylendiamin (Schmelzpunkt 63° C) (α -Phenylendiamin) liefert.

Die zweite, schwerer lösliche Säure, welche neben einer in Wasser fast unlöslichen harzigen Substanz beim Umkrystallisiren zurückbleibt, konnte wegen Mangel an Substanz nicht eingehend untersucht werden. Es ist mir nun gelungen, eine Methode zu finden, bei welcher man an beiden Säuren eine fast gleiche Ausbeute erhält. Die schwer lösliche Säure scheint während des Abdampfens der Salpetersäure sich in Metasäure zu verwandeln; um also beide Säuren zu erhalten, müssen beide nach der Einwirkung getrennt werden. Auch entsteht hauptsächlich Parasäure wenn die Menge der Salpetersäure nicht viel grösser ist als pro 1 Theil Azobenzolparasulfosäure, 6 Theile Salpetersäure von 1.40 V. G. Die beste Ausbeute erhält man auf folgende Art:

100 Grm. Azobenzolparasulfosäure werden in 500 bis 550 Grm. Salpetersäure von 1.40 V. G. eingetragen, die Masse

¹ Siche: Monatsheft f. Chem. 1882 p. 238 u. ff.

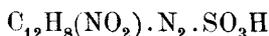
bis zur völligen Lösung auf 115° C erwärmt, wobei eine heftige Reaction eintritt, und nachher erkalten gelassen, ohne zuvor zu verdünnen. Nach dem Erkalten auf $8-10^{\circ}$ C erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der aus dünnen langen glänzenden Nadeln besteht; dieselben werden abgenutscht und die Mutterlauge nochmals mehrere Stunden stehen gelassen, wobei noch eine Partie der schwer löslichen Nadeln sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren des am Platinfilter zurückgebliebenen Rückstandes erhält man die Nitrosäure gleich rein in Krystallen, welche nach dem Trocknen wie Azopenzolparasulfosäure aussehen. Die Metasäure ist in der Mutterlauge neben geringen Mengen der schwer löslichen Säure enthalten.

50 Grm. geben circa 28 Grm. an schwer löslicher Säure.

27.3 Grm. an Metasäure.

1.0 „ Harz.

Die Analyse beider Säuren bewies die Existenz einer Nitrogruppe. Die Menge des Stickstoffs und Schwefels bestätigt dies auch; der Schwefelgehalt ist $S = 10.22$ und 10.34 , die theoretische Menge ist 10.424 . Die Menge des Stickstoffs ist $N = 14.31$ statt 14.007 , beide Säuren entsprechen also der Formel

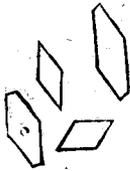


unterscheiden sich aber wesentlich in ihren Eigenschaften und Zersetzungsproducten. Während die Metasäure zerfliesslich ist, schwer krystallisirt und stark tingirte Lösungen gibt, krystallisirt die zweite in schönen Nadeln die sich lange trocken halten und mit Wasser orangegelb aber nicht intensiv gefärbte Lösungen geben. Aus verdünnter Salpetersäure, welche selbst verdünnte wässrige Lösungen der Nitrosäure fällt, krystallisirt dieselbe in rhombischen, der Sulfanilsäure ähnlichen Blättern (Fig. 1), die lebhaft polarisiren; aus Wasser aber in langen Nadeln, die orangegelb sind und einen Brillantglanz besitzen. Die wässrige Lösung gelatinirt, wenn sie heiss gesättigt (zu circa 30%) erkaltet. Die Löslichkeit der Säure ist in 100 Theilen 3.1 Grm. bei 10° C.

Die Formel der Säure ist $C_{12}H_8NO_2 \cdot N_2 \cdot SO_3H + 3 \text{ aq.}$

Die Säure krystallisirt aus Wasser bei freiwilligem Verdunsten mit 3 Molekülen Krystallwasser¹ in breiten Nadeln, welche schiefe Endflächen besitzen und lebhaft polarisiren. Unter dem Mikroskope sehen die Nadeln aus wie Fig. 2.

Fig. 1.



Die Farbe ist goldorange wie die der Azoparasulfosäure; beim Erhitzen detonirt die Säure schwach.

Die Salze sind alle sehr charakteristisch und können selbst die Alkalisalze durch Fällung verdünnter Lösungen der Säure erhalten werden. Das Kalisalz krystallisirt in orangerothen rhombischen Tafeln die ähnlich denen der oben angeführten Säure (Fig. 1) sind.

Fig. 2.



Die Analyse gab in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ka	11·224	11·305.

Das Kaliumsalz verliert über 120° C kein Krystallwasser, wenn es zuvor über Schwefelsäure getrocknet ist.

Die Formel ist also: $C_{12}H_8NO_2N_2 \cdot SO_3Ka$.

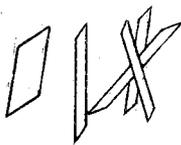
100 Theile Wasser lösen bei 17° C — 0·161

82° C — 1·760.

Selbst verdünnte Lösungen werden durch Kalilauge oder kohlen-saures Kalium gefällt, die Fällung besteht aus scharf begrenzten perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln.

Das Natriumsalz fällt ebenfalls mit Natronlauge wie das obige Kalisalz und bildet monokline Tafeln oder monokline Prismen, ist blassgelb und gibt beim Trocknen Wasser ab.

Fig. 3.



100 Theile gaben 9·95 H₂O

6·795 Na — statt 7·04.

Die Formel ist $C_{12}H_8 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot SO_3Na + 2 aq$.

Das Baryumsalz ($C_{12}H_8(NO_2) \cdot N_2 \cdot SO_3$)²Ba krystallisirt in blass rothgelben Schüppchen, welche unter dem Mikroskope

¹ Die Säure gibt getrocknet 15·31% statt 14·90% Wasser.

aus concentrisch gruppirten Prismen (mit Pyramidenflächen) bestehen; dasselbe ist in Wasser äusserst schwer löslich und fällt fast vollständig mit Barytwasser heraus.

Die Analyse ergab 18·09 statt 18·210 Baryum.

Das Silbersalz und Bleisalz sind mikrokrystallinisch und zwar in feinen concentrisch gruppirten Nadeln, verpuffen beim Erhitzen lebhaft und geben beim Trocknen kein Wasser ab.

Setzt man zur Lösung der beschriebenen Nitrosäure Zinn und Salzsäure, so färbt sie sich zuerst braun, dann scheidet sich ein schmutzig gelber Niederschlag ab, der erst beim Erwärmen mit überschüssigem Zinn nach und nach sich auflöst. Ist der Abbau beendet, so löst sich Alles völlig klar auf. Die Producte des völligen Abbaues werde ich später angeben, da sie identisch sind mit denen der Amidosulfosäure. Mit Natriumamalgam entsteht ein brauner Syrup, der nach dem Ausfällen mit Salzsäure und Extraction mit Alkohol Krystalle liefert, die wahrscheinlich einer Polyazoverbindung angehören und vielleicht analog den Amidoazokörpern zusammengesetzt sind. Durch reservirten Abbau mit Zinnchlorür gelang es mir und meinem Assistenten Herrn H. Schwitzer, ein Amidoderivat der Azobenzolparasulfosäure zu erhalten.

Amidoazobenzolparasulfosäure.

Wenn pro Molekül der getrockneten Nitrosäure 3 Moleküle Zinnsalz und wenig Salzsäure zugefügt werden, so scheidet sich zuerst ein Niederschlag von Nitrosäure aus, der dann nach und nach sich zu einer braunen Flüssigkeit reducirt. Erwärmt man 2 Stunden am Wasserbade, so scheidet sich fast alle Amidosäure in Form eines schmutzig gelben Niederschlages aus, die darüber stehende Flüssigkeit ist braun, doch nicht intensiv gefärbt. Der Niederschlag ist, wenn er gewaschen wird, zinnfrei. Zinntetrachlorid neben geringen Mengen von Sulfanilsäure und Phenylendiamin, welche offenbar durch eine zu weit gehende Zersetzung der Amidosäure entstanden, bleiben in der Mutterlauge.

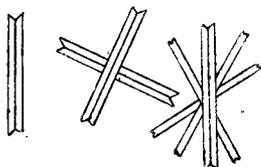
Der Niederschlag löst sich schwer in kochendem Wasser; die Krystalle sind blassgelb und lösen sich mit schmutziggelber Farbe (etwa wie Fe_2Cl_6) in Wasser.

	Getunden	Berechnet
Die Analyse ergab	N . . . 15·531	15·160
(auf wasserfreie Substanz bezogen)	S . . . 11·462	11·552

Die Säure gibt äusserst schwierig Wasser ab. Die Analyse deutet auf eine Amidoazobenzolsulfosäure.¹

Aus viel heissem Wasser krystallisirt die Säure in verfilzten mikroskopischen Nadeln, welche immer parallel zum $\infty P \infty$ verwachsen sind. Die Löslichkeit der Säure

Fig. 4.

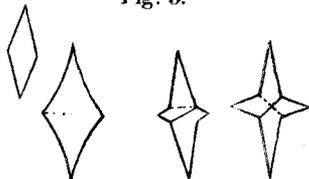


ist in 100 Theilen bei 97° C 0·390
 „ 15° C 0·104

Die Säure ist sehr beständig und liefert wohl charakterisirte Salze.

Das Kaliumsalz ist goldglänzend (orange gelb in der Flüssigkeit), krystallisirt in schön ausgebildeten Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leicht löslich sind.

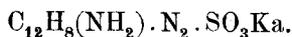
Fig. 5.



Die Analyse ergab Ka 11·956 statt 12·310.

Das Kalisalz wie auch die Säure entwickeln beim Kochen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak.

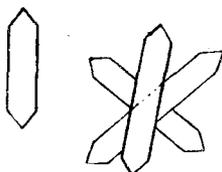
Das Kaliumsalz ist wasserfrei. Die Formel:



Das Natronsalz scheidet sich in oft centimeterlangen biegsamen Nadeln nach längerem Stehen der Lösung aus, die nicht sehr charakteristisch sind und schwalbenschwanzartig verwachsen erscheinen. Die Lösung ist blass gefärbt und färbt sich nicht mit Säuren.

¹ Die Analyse allein kann hier nicht entscheiden, da wegen des hohen Molekulargewichtes die Bestimmung des Wasserstoffes ungenau wird; es könnte möglicherweise auch eine Hydrazoamidosäure sein, wogegen aber das Verhalten von Oxydationsmitteln spricht.

Fig. 6.



Das Baryumsalz fällt aus der Lösung in goldglänzenden Krystallen, nach dem Erkalten sind dieselben broncefärbig, und geben beim Trocknen Wasser ab. Die Krystalle sind sehr charakteristisch und zwar rhombisch $\infty \bar{P}\infty$, $\infty \check{P}\infty$, $\check{P}\infty$

	Gefunden	Berechnet
100 Theile enthalten	9·41	9·46 Wasser
	19·77	19·82 Baryum

Die Formel ist $(C_{12}H_8(NH_2) \cdot N_2 \cdot SO_3)^2 Ba + 4 aq.$
oder $C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2 \cdot SO_3 ba + 2 aq.$

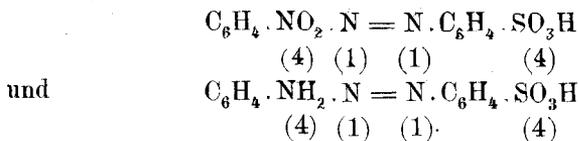
Die Löslichkeit bei 15° C ist in 100 Theilen — 0·104 Salz.

Das Silbersalz fällt in langen Nadeln, die aber unter der Flüssigkeit sich sehr leicht reduciren.

Um die Stellung der Nitro-, beziehungsweise Amidogruppen zum Azostickstoff festzustellen, wurde sowohl die Paranitrosäure als auch die aus ihr durch reservirte Reduction erhaltene Amidosäure abgebaut; ich musste das thun, um sicher zu sein, dass während des Abbaues keine Umlagerung etwa stattgefunden hat. Wird die Nitrosäure mit Zinn-, und Salzsäure abgebaut, so reducirt sie sich zuerst, wie oben angegeben, zu Amidosäure und löst sich dann erst bei längerer Einwirkung von nasirendem Wasserstoff vollständig. Wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so liefert die Mutterlange nach dem Eindampfen, wobei sie sich schwach lila färbt, ein Gemisch von Sulfanilsäure und Phenylendiaminhydrochlorat; durch mehrmaliges Extrahiren mit Alkohol, welcher die Sulfanilsäure zurtücklässt und nachheriges Umkrystallisiren erhält man das Phenylendiaminsalz rein. Das Hydrochlorat wird mit Oxydationsmitteln grünblau, dann schmutziggiolett, mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert es Chinon. Um aber völlig sicher zu sein, dass das Phenylendiamin frei von Sulfonilsäure wäre (da die letztere auch Chinon liefert), wurde das Chlorhydrat mit Kaliumcarbonat destillirt und das erstarrte Destillat mit Oxydationsmitteln behandelt; auch da trat die charakteristische grünblaue Färbung des β -Phenylendiamins unter Bildung von Chinon ein

Das destillierte Phenylendiamin zeigt den Schmelzpunkt 139—40, ist somit Paraphenylendiamin (1·4).

Die Structur der Nitro- und Amidosäure ist somit



Die letztere Formel fällt nun mit der Formel zusammen, welche für die Sulfosäure des *Echtgelbs* (*Anilingelb*) angenommen wird. Das letztere wird aus Sulfanilsäure durch Diazotirung und Condensirung mit Anilin erzeugt. Es ist mir nicht bekannt, dass dieses Product einem völligen Abbau unterzogen wurde. Das Product wurde früher durch Sulfrung des Amidoazobenzols erhalten, welches wiederum durch molekulare Umlagerung aus Diazoamidobenzol erzeugt wurde. Das letztere Product, das ist das Amidoazobenzol, soll angeblich nach G. Schmidt¹ identisch mit dem aus dem Gerhardt'schen Nitroazobenzol erhaltenen Amidoprodukt sein. Thatsächlich lässt sich nur das aus Sulfanilsäure erhaltene Product mit meiner Amidosäure vergleichen, da die Stellung des Nitroazobenzols nicht genau bekannt und bei der Sulfrung des durch Umlagerung erhaltenen Amidoazobenzols mehrere nicht genau studirte Sulfosäuren resultiren:²

Liefert das *Anilingelb* (das Natronsalz der Sulfosäure des Amidoazobenzols) auch Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin, so muss, da die Eigenschaften beider Körper total ungleich sind, angenommen werden, dass die von mir aus Azobenzol direct dargestellten Amidoprodukte nicht identisch sind mit den durch Umlagerung aus Diazoamidobenzol erhaltenen. Der charakteristische in die Augen fallende Unterschied ist, dass die aus Azobenzol erhaltene Amidosulfosäure sehr schwer löslich ist, mit Säuren nicht die für das *Echtgelb* charakteristische purpurrothe Färbung

¹ Die Arbeit ist nur als Correspondenz aus Petersburg in den Ber. d. deutsch. Gesellsch., Jhrg. V. p. 460.

² Schmidt reducirt Azoxynitrobenzol und erhielt Amidoazoxybenzol und Amidoazobenzol, doch sind nähere Angaben über die Stellung nicht bekannt.

gibt und ein schwer lösliches Natron- und Kalisalz liefert. Schliesslich erwähne ich hier gelegentlich, dass Herr Rodatz in den Annalen der Chemie und im heurigen Jahrgang des Chemischen Centralblattes eine Formel der Diparasulfosäure des Azobenzols aufgestellt hat, welche ich schon in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie Bd. LXXXV. 762, also im März 1882 veröffentlichte. Die späteren Untersuchungen haben auch noch meine frühere Angabe bestätigt, dass bei der directen Sulfirung von Azobenzol ausser der Diparadisulfosäure, Dimetadisulfosäure entsteht.

¹ Bd. 215, p. 213.
