

Beiträge zur Kenntnis der Paraazobenzolsulfosäure und der Paramonitroparaazobenzolsulfosäure

Von

Franz Perktold

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Von den Arbeiten, welche über die Paraazobenzolsulfosäure handeln, sind zunächst die von P. G r i e ß¹ zu erwähnen, in denen die Herstellung der Säure und einiger ihrer Salze, ihre Analysen und Eigenschaften mitgeteilt werden. Weiters beschäftigte sich mit dieser Säure und ihren Abkömmlingen ausführlich J. V. J a n o v s k y². So machte er Angaben über Brom- und Nitroderivate und wies auf ihre mögliche Anwendung zum Nachweis des Natriums hin.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun die Angaben J a n o v s k y s überprüft und ergänzt und dabei eine Reihe neuer Verbindungen mit Rücksichtnahme auf ihre Löslichkeitsverhältnisse untersucht. Nicht ohne Interesse dürfte die Feststellung sein, daß bei der Einwirkung von Brom auf die Paramonitroparaazobenzolsulfosäure unter Abspaltung der Sulfo-Gruppe und Sprengung der Azobindung sich ein 2,6-Dibrom-4-nitranilin bildet.

1. Über Paraazobenzolsulfosäure.

Die Darstellung der Säure geschah in ähnlicher Weise, wie es G r i e ß und J a n o v s k y angeben. In einem bestimmten Falle wurden in 120 g Vitriolöl (8—10% SO₃) 20 g reinstes Azobenzol nach und nach eingetragen und dann durch 90' auf 130—135° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde unter sorgfältiger Kühlung in die fünffache Menge Wasser gegeben, worauf sich nach längerem Stehen die Säure in einer Menge von 90—100% der Theorie abscheidet. Verlängerung der Reaktionsdauer hat keinen Einfluß auf die Ausbeute, Erhöhung der Temperatur auf 140—150° vermindert dieselbe wesentlich. Eine Kristallwasser- und Schwefelbestimmung ergab folgende Zahlen:

- 0·3353 g lufttrockene Substanz verlieren im Vakuum über Schwefelsäure und weiterem Trocknen bei 85° 0·0582 g H₂O
0·1947 g wasserfreie Substanz gaben 0·1720 g BaSO₄.

¹ Liebigs Ann. 131, 1864, S. 89; 154, 1870, S. 203. ² Monatsh. Chem. 2, 1831, S. 221; 3, 1832, S. 237, 504; 4, 1833, S. 276; 5, 1834, S. 155; 7, 1836, S. 37, 124; 8, 1837, S. 50, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 90, 1831, S. 21; 91, 1832, S. 237; 92, 1833, S. 276; 93, 1834, S. 155; 95, 1835, S. 623; 96, 1837.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_3N_2S + 3H_2O : 3H_2O$ 17·10%.

Gef.: 17·36%.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_3N_2S : S$ 12·23%.

Gef.: 12·13%.

Was den Schmelzpunkt der Paraazobenzolsulfosäure betrifft, wurde im Gegensatz zu Janovsky gefunden, daß die wasserfreie Säure keinen bestimmten Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufweist, meist tritt bei 140° Verkohlung ein, während die kristallwasserhaltige Säure je nach der Dauer und Art des Erhitzens zwischen 125 und 138° schmilzt. Charakteristisch ist ihre Fällbarkeit in wässriger Lösung durch Mineralsäuren und die Tatsache, daß kristallwasserhaltige Säure ein Trocknen bei 105° nicht verträgt; es ist dies erst dann der Fall, wenn der größte Teil des Wassers vorher im Vakuum über Schwefelsäure entfernt wurde. Ferner zeigt sich die Eigentümlichkeit, daß die zunächst klaren, wässrigen Lösungen nach längerem Stehen eine feine Trübung aufweisen. Aus heißem Chloroform kristallisiert die Säure in Blättchen, aus Eisessig in Nadeln.

Von den Salzen der Paraazobenzolsulfosäure wurden außer den bereits bekannten das Natriumsalz, das Magnesiumsalz, das Harnstoffsalz und einige Arylaminsalze, welche sich sämtlich durch ihre Schwerlöslichkeit und durch ihre Kristallisationsfähigkeit auszeichnen, dargestellt.

Natriumsalz. Erhalten durch Fällung einer Kochsalzlösung mit der wässrigen Lösung der Sulfosäure. Stellt, durch das Mikroskop betrachtet, prismatische, stäbchenförmige, durch eigenen Glanz ausgezeichnete Kristalle dar, welche sich leicht vom Kaliumsalze unterscheiden lassen. Eine Kristallwasserbestimmung ergab 4 Moleküle.

0·1870 g lufttrockene Substanz verloren beim Liegen an der Luft 0·0374 g H_2O

0·1505 g wasserfreie Substanz gaben 0·0390 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{12}H_9O_3N_2SNa + 4H_2O : 4H_2O$ 20·23%.

Gef.: 20·00%.

Ber. für $C_{12}H_9O_3N_2SNa : Na$ 8·10%.

Gef.: 8·39%.

Magnesiumsalz, gebildet durch Fällung einer Magnesiumsalzlösung mit der wässrigen Lösung der Azobenzolsulfosäure. Zeichnet sich wie das Kalziumsalz durch seine Schwerlöslichkeit, selbst in kochendem Wasser, aus. Aus demselben scheiden sich beim Erkalten kleine prismenförmige Kristalle aus.

Harnstoffsalz entsteht beim Zusammenbringen von gesättigter, wässriger Harnstofflösung mit Säurelösung und Umkristallisieren des Niederschlages aus heißem Wasser. Stellt glänzende, tafelförmige Kristalle dar. Eine Schwefelbestimmung des lufttrockenen Salzes gab:

0·2395 g Substanz gaben 0·1755 g $BaSO_4$ (Carius).

Ber. für $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4SO_2H \cdot H_2N \cdot CO \cdot NH_2 : S$ 9·95%.

Gef.: 10·07%.

In ähnlicher Weise wurden einige Arylaminsalze durch Zusammenbringen einer gesättigten, wässerigen Lösung der Chlorhydrate der Arylamine mit der Lösung von Azobenzolsulfosäure gewonnen. Durch Umkristallisieren aus siedend heißem Wasser erhält man sie teils in blättchenförmigen, teils in nadelförmigen Kristallen. Beim längeren Kochen ihrer wässerigen Lösungen tritt Zersetzung ein.

Anilinsalz. Blättchenförmige Kristalle. Enthalten $1\frac{1}{2}$ Mol Wasser.

0·2740 g lufttrockene Substanz, getrocknet bei 100°: 0·0190 g.

0·1881 g wasserfreie Substanz: 0·1290 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₅·N₂·C₆H₄SO₃H·NH₂·C₆H₅ + 1½ H₂O: 1½ H₂O 7·06%.

Gef.: 6·93%.

Ber. für C₆H₅·N₂·C₆H₄SO₃H·NH₂·C₆H₅: S 9·02%.

Gef.: 9·36%.

o-Toluidinsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0·1075 g Substanz: 0·0698 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₅·N₂·C₆H₄·SO₃H·NH₂·C₆H₄·CH₃: S 8·69%.

Gef.: 8·93%.

p-Toluidinsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0·1661 g Substanz: 0·1101 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₅·N₂·C₆H₄·SO₃H·NH₂·C₆H₄·CH₃: S 8·69%.

Gef.: 9·09%.

α-Naphthylaminsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0·1575 g Substanz: 0·0919 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₅·N₂·C₆H₄·SO₃H·NH₂·C₁₀H₇: S 7·91%.

Gef.: 8·01%.

β-Naphthylaminsalz. Nadelförmige Kristalle, wasserfrei.

0·1515 g Substanz: 0·0905 g BaSO₄.

Ber. für C₆H₅·N₂·C₆H₄·SO₃H·NH₂·C₁₀H₇: S 7·91%.

Gef.: 8·20%.

2. Über Paramonitroparaazobenzolsulfosäure.

Diese Säure wurde nach den Angaben Janovskys hergestellt. Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·41 die Reaktion schon bei 75° und nicht bei 115° eintrat. Der Vorteil der niedrigeren Temperatur ist, daß Harzbildung vermieden und die Ausbeute an Säure verbessert wird. Ein Übelstand ist, daß ihre wässrige Lösung leicht gelatiniert, welcher Umstand ein rasches Filtrieren verhindert. Gut ausgebildete Kristalle erhält man, wenn die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Die Analyse der lufttrockenen Säure lieferte Zahlen, welche der Formel NO₂·C₆H₄·N₂·C₆H₄·SO₃H + 3 H₂O entsprechen.

0·3160 g verloren bis 105° 0·0468 g H₂O.

0·1340 g getrocknete Substanz: 0·0979 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S + 3 H₂O: 3 H₂O 14·96%.

Gef.: 14·81%.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S: S 10·44%.

Gef.: 10·03%.

Die Untersuchung der Salze obiger Säure lieferte ähnliche Ergebnisse wie von Janovsky angegeben. Neu dargestellt wurden in derselben Weise wie die betreffenden Salze der Azobenzolsulfosäure das Harnstoffsalz und einige Arylaminsalze, welche sämtlich gelbrot gefärbt und deutlich kristallisiert sind. Analysiert wurden das Anilin- und β -Naphthylaminsalz.

Anilinsalz. Rechteckige Blättchen, kristallwasserfrei.

0·1253 g Substanz: 0·0750 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S·NH₂C₆H₅: S 8·01%.

Gef.: 8·22%.

β -Naphthylaminsalz. Mikroskopisch kleine, zarte, viereckige Blättchen mit abgestumpften Ecken. Kristallwasserfrei.

0·1747 g Substanz: 0·0918 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₅N₃S·NH₂C₁₀H₇: S 7·12%.

Gef.: 7·22%.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Paramonitroparaazobenzolsulfosäure gegenüber Brom sich widerstandsfähiger erweist als die Paraazobenzolsulfosäure. Während diese beim Erhitzen mit Brom im Einschlußrohr auf 105° völlig verkohlt, zeigt jene, in ähnlicher Weise behandelt, keine Spur einer Einwirkung, erst bei längerem Erhitzen auf 130—150° verschwinden die Bromdämpfe, es wird Brom aufgenommen und gleichzeitig die Sulfogruppe abgespalten; es ergeben sich zwei gelbe Nadeln bildende, in Wasser unlösliche Körper, welche Br und N, aber keinen S enthalten.

Auf 5 g wasserfreie Säure, 20 cm³ Eisessig wurden 2·7 cm³ Brom verwendet; die Rohausbeute betrug 4 g. Die Trennung der gebildeten Körper erfolgt durch Abscheidung mittels Verdünnens mit Wasser, Auswaschen der entstehenden Fällung und Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol.

Die in geringen Mengen sich bildenden Nadeln schmelzen bei 110°, sie stimmen vielleicht mit dem von Janovsky angegebenen Monobromnitroazobenzol (F. = 112°) überein. Eine weitere Untersuchung konnte wegen Mangels an Material nicht erfolgen.

Der in größerer Menge entstehende Körper mit F. = 208° ergab bei der Analyse eine empirische Formel C₁₂H₉O₄N₄Br₄ unter der Analyse, daß die Azobindung erhalten ist. Molekulargewichtsbestimmungen führten aber zur Formel C₆H₄O₂N₂Br₂, so daß eine Spaltung des Azobenzols erfolgte, eine Erscheinung, die, soweit die Literatur zur Verfügung stand, noch nicht beobachtet wurde.

- I. 4·558 mg Substanz: 4·051 mg CO₂, 0·505 mg H₂O
 II. 5·679 mg „ 5·093 mg CO₂, 0·597 mg H₂O
 III. 4·198 mg „ 0·327 cm³ N (720 mm, 14°)
 IV. 7·474 mg „ 0·637 cm³ N (714 mm 17°)
 V. 0·1668 g „ 0·2160 g AgBr.
 Ber. für C₆H₄O₂N₂Br₂: C 24·33, H 1·36, N 9·48, Br 54·05%.
 Gef.: C 24·24, 24·46; H 1·24, 1·17; N 8·74, 9·41; Br 55·10%.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast ergaben:

- I. 6·715 mg in 124·216 mg Kampfer = 7·1°, 7·3°.
 II. 0·0066 g in 0·0746 g Kampfer = 12·5°.
 Molgew. ber.: 295·6.
 Gef.: 304·5, 296·2, 283·1.

Von den Verbindungen C₆H₄O₂N₂Br₂ kommt hier am ehesten das 2,6-Dibrom-4-Nitro-1-Amidobenzol in Betracht, da dieses die Nitrogruppe in der Parastellung hat, einen ähnlichen Schmelzpunkt, 206—207°, aufweist, sowie in bezug auf Sublimierbarkeit, Farbe und Kristallform mit demselben übereinstimmt³.

3. Andeutungen über die Anwendung der beschriebenen Säuren in der Analyse.

Da beabsichtigt wird, die *p*-Azobenzolsulfosäure und die *p*-Nitro-*p*-Azobenzolsulfosäure auf ihre Verwendbarkeit in der analytischen Chemie zu prüfen, worauf auch Janovsky in seinen Arbeiten öfters hinweist, wurden Löslichkeitsbestimmungen der hier untersuchten Salze nach Viktor Mayer⁴ ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden kurz mitgeteilt werden.

100 cm³ Wasser lösen im Mittel aus 2—3 Bestimmungen bei den angegebenen Temperaturen:

Name des Salzes	Temperatur	g wasserfreie Substanz
<i>p</i> -Azobenzolsulfosäure, Natriumsalz	15·5°	0·6080
„ „ Kalisalz	15·5°	1·0339
„ „ Anilinsalz	20·2°	0·1175
„ „ <i>o</i> -Toluidinsalz	15·5°	0·0875
„ „ <i>p</i> - „	20°	0·0448
„ „ α -Naphthylaminsalz . . .	18°	0·0347
„ „ β - „	17°	0·0168
„ „ Harnstoffsalz	15°	1·2770
<i>p</i> -Nitro- <i>p</i> -Azobenzolsulfosäure, Natriumsalz . . .	19°	0·2240
„ „ „ Kaliumsalz	17·5°	0·1284
„ „ „ Anilinsalz	16·5°	0·0324
„ „ „ β -Naphthylaminsalz	16·5°	0·0250

³ Ber. D. ch. G. 15a, 1832, S. 474. ⁴ Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 998.

Vergleicht man die Löslichkeitszahlen für die Kalium- und Natriumsalze, so ergibt sich u. a., daß das azobenzolsulfosaure Kalium dem Kaliumchloroplatinat, von dem 100 Teile Wasser bei 10° 0.9 g, bei 20° 1.12 g lösen, in bezug auf Löslichkeit gleichkommt⁵, während für das nitroazobenzolsulfosaure Kalium gleiche Löslichkeitsverhältnisse gegenüber dem Kieselfluorkalium vorliegen⁶. Ähnliche Resultate erzielt man auch beim Vergleich der Löslichkeit der Natriumsalze der hier besprochenen Säuren mit dem Natriumpyroantimoniat. Ebenso ist die Empfindlichkeitsgrenze zum Nachweise des Kaliums und Natriums eine ziemlich gute — Natriumionen werden beispielsweise in 0.03 *n*-Lösungen, Kaliumionen in 0.05 *n*-Lösungen bei Anwesenheit der am häufigsten auftretenden Anionen von einer 10%igen Lösung von Azobenzolsulfosäure noch gefällt. Empfindlicher als diese Säure ist nach Vorversuchen die Nitroazobenzolsulfosäure. Zu dieser Empfindlichkeit kommt noch die Eigenschaft, daß sich die Salze des Kaliums und Natriums bei Einhaltung bestimmter Bedingungen durch ihr Aussehen mit dem Mikroskop voneinander unterscheiden lassen. Ausgeschlossen ist die Gegenwart freier Mineralsäuren, da dieselben sowohl die Azobenzolsulfosäure als ihr Nitroprodukt ausfällen. Selbstverständlich müssen auch alle anderen Kationen vorher entfernt werden, da auch sie schwer lösliche Salze mit den hier in Frage kommenden Säuren bilden.

Auf Grund der Versuche kann jedenfalls behauptet werden, daß die Azobenzolsulfosäure fast ebenso empfindlich, die Nitroazobenzolsulfosäure viel empfindlicher gegen Natriumionen ist als die von J a n o v s k y empfohlene *p*-Brom-azobenzolsulfosäure, welche nach seinen Angaben erst nach längerem Stehen Lösungen fällt, die im Liter 1 g Kochsalz enthalten.

Versuche, von der Paraazobenzolsulfosäure ausgehend, zu einer einfachen bromierten Säure zu gelangen, wie es J a n o v s k y angibt, führten bis jetzt trotz zahlreicher Änderungen zu keinem brauchbaren Ergebnis. Auch bei der Bromierung der Nitroazobenzolsulfosäure wurde kein günstiges Resultat erzielt.

Zum Schlusse sei Herrn Prof. Z e h e n t e r für seine Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit und den Herren Dr. H e r n l e r und Dr. M a c h e k für die Ausführung der Mikrobestimmungen bestens gedankt.

⁵ Treadwell, Analyt. Chemie 1. Bd., 1911. S. 49 (7. Aufl.). ⁶ Z. anal. Chem. 14, 1875, S. 340.