

Ein Chlorür der Hydrazosulfobenzolsäure konnte weder aus der freien Säure, noch aus dem Kaliumsalz beim Erwärmen mit Phosphorchlorid erhalten werden. Es entstand eine feste, scheinbar krystallinische Masse, die sich sehr schwierig nach dem Zerreiben mit Wasser auswaschen liefs und dann einen festen amorphen Rückstand lieferte, der sich nicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig auflöste. Eine Chlorbestimmung lieferte nur 3,5 pC. Cl, statt der für Hydrazosulfobenzolchlorür berechneten 17,2 pC. Cl; dieser kleine Rest rührt wahrscheinlich von einer Beimengung her, die trotz des langen Auswaschens wegen der äufseren Beschaffenheit des Körpers in ihm zurückgeblieben war.

*Hydrazosulfobenzolsäureamid*,  $C_{13}H_{10}N_2S_2O_4(NH_2)_2$ , scheint sich beim Erwärmen der weingeistigen Lösung des Azosulfobenzolamids (Schmelzpunkt 295°) mit Zinnchlorür zu bilden. Aus der farblosen heifs filtrirten Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten und nach der Concentration weifse Prismen ab, die bei der Analyse 18,2 pC. S lieferten (berechnet 18,7 pC. S).

---

## 2) Ueber eine Azoxysulfobenzolsäure;

von Dr. C. Brunnemann.

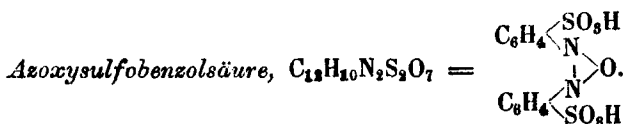
---

Von den drei Nitrosulfobenzolsäuren, welche sowohl bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrobenzol, als auch der Salpetersäure auf eine Lösung des Benzols in Schwefelsäure sich bilden, wurde bisher nur die Metasäure, weil nur diese bei beiden Darstellungsmethoden in reichlicher Menge auftritt, in die Azoxysäure übergeführt. Dazu diente vorzugsweise das schon von Zinin zur Umwandlung des Nitrobenzols in

Azoxybenzol angewandte Verfahren, nämlich Erhitzen der Nitrosulfobenzolsäure mit weingeistigem Kali, welches die gewünschte Säure immer sicher lieferte, wenn ihre Reindarstellung auch mit einigen Schwierigkeiten verbunden war. Sie bildet sich auch bei gemäßigter Einwirkung von Zinkstaub auf die kalische Lösung der Nitrosulfobenzolsäure, jedoch ist hierbei eine weiter gehende Reduction zu Azosulfobenzolsäure schwer zu vermeiden.

Das metanitrosulfobenzolsäure Kalium wurde mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung im Kolben zuerst im Wasserbade mehrere Stunden bis zur Verdampfung der größten Menge des Alkohols erwärmt; die Zersetzung war jetzt jedoch noch so unvollständig, daß darauf die Temperatur im Oelbade zwei bis drei Stunden auf 120° bis 130° gebracht wurde. Neben der Azoxysäure hatten sich so viele theerartige Zersetzungsproducte gebildet, daß dadurch die Reinigung der Säure sehr erschwert wurde.

Glatler geht die Reaction vor sich, wenn die Nitrosäure mit einer alkoholischen Kalilösung in einem dickwandigen Kolben unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule vier bis sechs Stunden auf dem Wasserbade gekocht wird. Das Product wird dann in Wasser gelöst, mit Kohlensäure gesättigt und auf dem Wasserbade concentrirt. Es scheiden sich nach einiger Zeit rothbraune krystallinische Massen des Kaliumsalzes ab, das durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist zu reinigen ist und in gelben bis orangefarbenen Nadeln anschießt.



Die aus dem Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Säure bildet beim Verdampfen der Lösung gelbe

mikroskopische Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether mit gelber Farbe lösen und zu hygroskopisch sind, um in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden zu können. Bei etwa 125° tritt Schmelzung und in höherer Temperatur Zersetzung unter Abscheidung poröser Kohle ein.

Saure Salze dieser Säure konnten nicht erhalten werden.

*Azoxysulfobenzolsaures Ammonium*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_7(NH_4)_2$ ,  $2H_2O$ . — Gut ausgebildete schiefe rhombische bräunliche Prismen, leicht löslich in Wasser.

0,222 g lufttrocken lieferten bei 170° 0,020  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	8,6	8,5.

*Azoxysulfobenzolsaures Kalium*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_7K_2$ ,  $4H_2O$ . — Gelbe bis orangefarbene zu Büscheln vereinigte Nadeln, die leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

0,4535 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,065  $H_2O$ .

0,3885 g wasserfrei lieferten 0,155  $SO_4K_2$ .

	Berechnet	Gefunden
K	17,97	17,88
$H_2O$	14,2	14,3.

*Azoxysulfobenzolsaures Baryum*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_7Ba$ ,  $H_2O$ . — Aus der mit essigsauerm Baryum vermischten Lösung des Kaliumsalzes scheiden sich kleine gelbrothe rhombische Prismen ab, die schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich sind.

0,5425 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0207  $H_2O$ .

0,5218 g wasserfrei lieferten 0,2467  $SO_4Ba$ .

	Berechnet	Gefunden
Ba	27,7	27,8
$H_2O$	3,5	3,5.

*Löslichkeit.*

100 g Lösung enthielten

nach 72 Stunden bei 20° 1,009 g wasserfreies Salz.

nach 96 Stunden bei 21° 0,842 g wasserfreies Salz.

*Azoxysulfobenzolsäures Calcium*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_7Ca, 3\frac{1}{2}H_2O$ .

— In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol nicht lösliche gelbe Nadeln.

0,9075 g lufttrocken lieferten bei  $150^\circ$  0,138  $H_2O$ .

0,7695 g wasserfrei lieferten 0,193  $CO_2Ca$ .

	Berechnet	Gefunden
Ca	10,1	10,0
$H_2O$	15,0	15,1.

*Azoxysulfobenzolsäures Blei*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_7Pb, H_2O$ . — Aus der Lösung des Kaliumsalzes mit essigsäurem Blei abgeschieden. Gelbe mikroskopische Nadeln, ziemlich schwer in Wasser, noch weniger in Alkohol löslich.

0,440 g lufttrocken lieferten bei  $150^\circ$  0,016  $H_2O$ .

0,424 g lufttrocken lieferten 0,227  $SO_4Pb$ .

	Berechnet	Gefunden
Pb	36,7	36,7
$H_2O$	3,09	3,07.

*Löslichkeit.*

100 g Lösung enthielten

nach 48 Stunden bei  $20^\circ$  2,5903 g wasserfreies Salz.

nach 72 Stunden bei  $20^\circ$  2,5188 g wasserfreies Salz.

*Azoxysulfobenzolchlorür*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_5Cl_2$ . — Es entsteht leicht beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid und krystallisirt aus Toluol in schönen gelbrothen schiefrhombischen Säulen. In Benzol und Aether ist es leicht löslich. Schmelzpunkt  $138^\circ$ .

0,386 g lieferten 0,2825  $AgCl$ .

	Berechnet	Gefunden
Cl	17,97	18,1.

Beim Erhitzen des Chlorürs mit Wasser auf  $140^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr war neben Azoxysulfobenzolsäure viel Hydrazosulfobenzolsäure entstanden.

*Azoxysulfobenzolamid*,  $C_{12}H_8N_2S_2O_5(NH_2)_2$ . — Das Chlorür wird mit concentrirtem Ammoniak behandelt. Gelbe monokline

Prismen mit schiefer Endfläche, sehr schwer in heißem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 273°.

0,892 g lieferten 0,5235 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet	Gefunden
S	18,0	18,8.

Zur Erkennung der Azoxysulfobenzolsäure ist besonders das bei 138° schmelzende Chlorür geeignet, welches auch immer dargestellt wurde, wenn es sich darum handelte ihre Identität festzustellen.

Die freie Azoxysulfobenzolsäure kann mit trockenem Brom erwärmt werden ohne eine Veränderung zu erleiden. — Salpetrige Säure läßt sie in wässriger Lösung unverändert.

Von reducirenden Substanzen ist die schweflige Säure, wenn die damit gesättigte wässrige oder alkoholische Lösung der Azoxysäure eingedampft wird, ohne Wirkung. — Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung geleitet reducirt die Azoxysäure zu Azosäure, welche an ihrem bei 166° schmelzenden Chlorür erkannt wurde. — Dieselbe Reduction erfolgt beim allmäligen Eintragen von Natriumamalgam in die wässrige Lösung des Natriumsalzes.

Eine saure Zinnchlorürlösung zur Lösung der freien Azoxysäure oder ihrer Salze gefügt entfärbt sie sogleich unter Erwärmung und bewirkt Reduction zu Hydrazosulfobenzolsäure, die sich bald in gut ausgebildeten farblosen Krystallen abscheidet. Diese Hydrazosulfobenzolsäure ist schon von Mahrenholtz und Gilbert beschrieben; da mir jedoch ziemlich viel derselben zu Gebote stand, habe ich mehrere Versuche wiederholt und einige neue angestellt.

*Hydrazosulfobenzolsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 3 H<sub>2</sub>O.

Schöne farblose Krystalle, schwer in Wasser, fast nicht in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verbrennt sie ohne vorher zu schmelzen unter Zurücklassung poröser Kohle.

1,1425 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,156 H<sub>2</sub>O.

0,66 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,0905 H<sub>2</sub>O.

0,471 „ wasserfrei „ 0,635 SO<sub>4</sub>Ba.

0,399 „ „ „ 0,548 „

	Berechnet	Gefunden	
S	18,6	18,5	18,6
H <sub>2</sub> O	13,6	13,6	13,7.

*Löslichkeit.*

100 g Lösung enthielten

nach 24 Stunden bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure.

nach 72 Stunden bei 22° 0,0791 g wasserfreie Säure.

*Hydrazosulfobenzolsaures Natrium*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>, 3½ H<sub>2</sub>O. — Große gelbliche monokline Prismen, leicht löslich in Wasser.

0,2675 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0375 H<sub>2</sub>O.

0,280 „ wasserfrei „ 0,0825 SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>.

	Berechnet	Gefunden
Na	11,5	11,2
H <sub>2</sub> O	13,9	14,0.

*Hydrazosulfobenzolsaures Baryum*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba, 4 H<sub>2</sub>O. — Schöne farblose Prismen, die an der Luft verwittern und mit der Zeit sich bräunen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,665 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0864 H<sub>2</sub>O.

0,581 „ wasserfrei „ 0,280 SO<sub>4</sub>Ba.

0,886 „ „ „ 0,969 CO<sub>2</sub> und 0,200 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	30,06	29,8
H	2,09	2,3
Ba	28,6	28,6
H <sub>2</sub> O	13,07	13,0.

*Löslichkeit.*

100 g Lösung enthielten

nach 24 Stunden bei 25° 1,0139 g wasserfreies Salz.

nach 72 Stunden bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz.

*Hydrazosulfobenzolsaures Calcium*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ca, 4 H<sub>2</sub>O. — Kaum gefärbte, durchsichtige monokline Prismen.

1,1845 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,1735 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	16,0	16,3.

*Löslichkeit.*

100 g Lösung enthielten

nach 72 Stunden bei 8° 4,896 g wasserfreies Salz.

nach 120 Stunden bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz.

Versuche zur Darstellung saurer Salze der Hydrazosäure schlugen fehl, es wurden immer wieder die neutralen Salze neben freier Säure gewonnen.

Es gelang mir eben so wenig wie Mahrenholtz und Gilbert die Hydrazosäure in Amidosäure überzuführen. -- Unveränderte Hydrazosäure wurde wieder erhalten, als sie mit Zinnchlorür auf 200° erhitzt wurde, als in die ammoniakalische Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet wurde, als sehr lange mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht wurde, als die Lösung des Natriumsalzes acht Tage mit Natriumamalgam behandelt wurde.

Die Versuche die Hydrazosäure in die Azosäure und die Azosäure in die Azoxysäure mit übermangansaurem Kalium überzuführen gaben negative Resultate. Als zu einer Lösung des hydrazosulfobenzolsauren Kaliums die zu dieser Reaction erforderliche Menge übermangansaures Kalium gesetzt wurde, trat zwar bald Entfärbung unter Abscheidung eines Manganniederschlag ein, aber bei weitem der größte Theil der Hydrazosäure wurde unverändert wieder gewonnen. -- Der gleiche Versuch mit azosulfobenzolsaurem Kalium ausgeführt gab ein ähnliches Resultat, auch hier war nur sehr wenig des Azosalzes verändert. -- Das übermangansaure Salz oxydirt wahrscheinlich sogleich weiter bis zur Bildung von Kohlensäure, denn als von diesem Salz das vierfache der berechneten Menge angewandt wurde, waren Kohlensäure und Schwefelsäure in der Flüssigkeit leicht nachzuweisen und der beim Bindampfen Bleibende Rückstand gab an Aether eine Verbindung ab, die nach dem Verdunsten des Aethers in rothen,

auf dem Wasserbade schon erweichenden krystallinischen Krusten sich abschied; die genauere Untersuchung dieses Körpers wurde aufgegeben.

Wasser wirkt bei einer Temperatur von  $210^{\circ}$  nur langsam zersetzend auf Hydrazosulfobenzolsäure ein, auch bei  $240^{\circ}$  hatte sich die Flüssigkeit allerdings braun gefärbt, aber bei weitem der größte Theil der Hydrazosäure war unverändert geblieben.

Mit verdünnter Salzsäure 12 bis 15 Stunden auf  $230^{\circ}$  erhitzt war noch immer sehr viel Hydrazosäure unzersetzt, neben Schwefelsäure waren aber kleine weiße, in heißem Wasser schwer lösliche Täfelchen entstanden, die als *Benzidin* erkannt wurden. Als der Röhreninhalt mit kohlen saurem Baryum (zur Lösung der Hydrazosäure und Entfernung der Schwefelsäure) gekocht worden war, setzten sich aus der siedend heiß filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weiße rhombische Tafeln ab, die bei  $118^{\circ}$  schmolzen und in heißer wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von *schwefelsaurem Benzidin*,  $C_{12}H_{12}N_2$ ,  $SO_4H_2$ , gaben.

0,333 g Salz lieferten 0,276  $SO_4Ba$ .

	Berechnet	Gefunden
$SO_4H_2$	34,7	34,6.

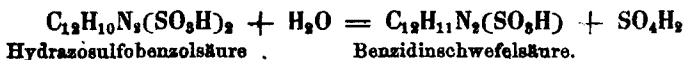
Der Bildung des Benzidins geht sehr wahrscheinlich die der Benzidinschwefelsäure voraus, denn nach fünfständigem Erhitzen der Hydrazosäure mit concentrirter Salzsäure auf  $140^{\circ}$  blieb ein Theil unverändert, aber aus dem eingedampften und mit kohlen saurem Baryum neutralisirten Filtrat schieden sich glänzende Täfelchen ab, welche die von Griefs \*) beschriebenen Eigenschaften des benzidinschwefelsauren Baryums zeigten. Beim Kochen mit Ammoniak entstand ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum und im Filtrat brachte

---

\*) Diese Annalen 154, 213.



Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin hervor. — Beim Vergleich der rohen Formeln der Hydrazosulfobenzolsäure und Benzidinschwefelsäure ist die Entstehung dieser aus jener leicht verständlich :

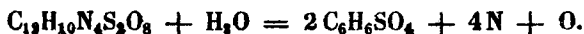


Obgleich nach dieser Gleichung nur Wasser an der Zersetzung theilnimmt, erfolgt sie doch nicht beim Erhitzen mit Wasser allein, sondern verlangt die Gegenwart einer anderen Säure.

*Diazoverbindung der Hydrazosulfobenzolsäure.*

Während die salpetrige Säure auf die Azoxy- und Azosulfobenzolsäure ohne Einwirkung ist, bildet sie mit der Hydrazosulfobenzolsäure eine Diazoverbindung. Ihre Darstellung geschieht wie die der übrigen Diazoverbindungen durch Einleiten salpetriger Säure in Wasser, in welchem fein zerriebene Hydrazosäure suspendirt ist, aber auf die Details der Darstellung und Beschreibung der Eigenschaften will ich hier nicht eingehen, weil dieses sehr ausführlich von Balentine in einer anderen Abhandlung geschehen wird. Ich habe mich darauf beschränkt die Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser zu studiren.

Nach Balentine besitzt die Diazoverbindung die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_8, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Mit Wasser gekocht liefert sie unter Stickgasentwicklung Sulfophenolsäure nach der Gleichung :



Der auf der rechten Seite der Gleichung stehende Sauerstoff entweicht nicht in Gasform, sondern wirkt oxydirend auf einen Theil der Substanz, woraus sich die rothe resp. braune Färbung der Lösung erklärt.

*Sulfophenolsaures Baryum*,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_2]_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Die beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhaltene Lösung wird mit kohlen-saurem Baryum neutralisirt, das Filtrat eingedampft und das anschliessende Baryumsalz durch Umkry-stallisiren mit Thierkohle gereinigt. — Schwach gelblich ge-färbte Prismen oder Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Al-kohol, nicht in Aether löslich.

0,9695 g lufttrocken lieferten bei  $150^\circ$  0,0695  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,4595 g wasserfrei lieferten 0,223  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

0,7775 g wasserfrei lieferten 0,850  $\text{CO}_2$  und 0,153  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	29,8	29,8
H	2,1	2,1
Ba	28,4	28,5
$\text{H}_2\text{O}$	7,0	7,2.

*Sulfophenolsaures Kalium*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_2\text{K}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Aus der freien Säure durch Neutralisation oder aus dem Baryum-salz mit kohlen-saurem Kalium erhalten. Sechseckige Tafeln, die zuerst roth gefärbt sind, durch Behandlung mit Thierkohle aber farblos erhalten werden können. Sie sind in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in starkem Alkohol und Aether unlöslich.

0,768 g lufttrocken lieferten bei  $180^\circ$  0,081  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,5395 g wasserfrei lieferten 0,2215  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

0,857 g wasserfrei lieferten 0,400  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
K	18,4	18,8
S	15,1	15,8
$\text{H}_2\text{O}$	4,1	4,06.

Die Lösung der Salze gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefel-säure erhitzt trat der Geruch nach Chinon auf. Diese letzte Reaction macht die Parastellung der Seitenketten in der Sulfo-phenolsäure wahrscheinlich.

Die Sulfophenolsäure mit concentrirter Salpetersäure eingedampft giebt einen Rückstand von *Dinitrosulfophenolsäure*.

*Neutrales dinitrosulfophenolsaures Kalium,*

$C_6H_5(NO_2)_2(OK)(SO_3K), 2H_2O$ . — Der Rückstand wird mit Kalilauge neutralisirt und das Salz mehrmals aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt.

Schöne rothe rhombische Prismen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Heftigkeit verbrennend.

0,286 g lufttrocken lieferten bei  $150^\circ$  0,0275  $H_2O$ .

0,2585 g wasserfrei lieferten 0,133  $SO_4K_2$ .

0,4095 g wasserfrei lieferten 0,2772  $SO_4Ba$ .

	Berechnet	Gefunden
K	22,8	22,9
S	9,4	9,3
$H_2O$	9,6	9,5.

*Saures dinitrosulfophenolsaures Kalium,*

$C_6H_5(NO_2)_2(OH)(SO_3K), \frac{1}{2} H_2O$ . — Es entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von sulfophenolsaurem Kalium und dem gleichen Gewichte Salpeter mit Schwefelsäure, die mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnt ist. Durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, Umkrystallisiren aus heißem Wasser und Weingeist wird es vom schwefelsauren Kalium getrennt. — Gelblich gefärbte rhombische Prismen, leicht in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Weingeist löslich.

0,974 g lufttrocken lieferten bei  $170^\circ$  0,028  $H_2O$ .

0,574 g wasserfrei lieferten 0,164  $SO_4K_2$ .

0,8575 g wasserfrei lieferten 0,281  $SO_4Ba$ .

	Berechnet	Gefunden
K	12,9	12,8
S	10,6	10,7
$H_2O$	2,9	2,9.

---