Ueber die Sulfosäuren des Oxyazobenzols;
von Dr. H. Wilsing.

Die Säuren, welche ich hier beschreiben werde, wurden durch Erwärmen des Azoxybenzols mit rauchender Schwefelsäure gewonnen. Da jedoch Azoxybenzol bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, wie Wallach in Gemeinschaft mit Belli*) und mit Kiepenhauer**) nachgewiesen hat, in das Oxyazobenzol übergeführt wird, das auch schon früher von verschiedenen Chemikern auf andere Weise dargestellt und Phenoldiazobenzol genannt worden war, so sind diese Säuren als Derivate des Oxyazobenzols oder Phenoldiazobenzols, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$, anzusehen.

Zur Darstellung des Azoxybenzols wurde das von Rasenack***) und Schmidt und Schultz†) angegebene Verfahren mit geringen Modificationen angewandt. Nach dem Erhitzen des Nitrobenzols mit Weingeist und Aetzkali wurde nur so lange destillirt, bis der Weingeist größtentheils entfernt war, der Rückstand dann in Wasser gegossen und das nach einigen Tagen abgeschiedene Azoxybenzol nach dem Abpressen aus heißem Weingeist unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure und viel Thierkohle umkrystallisirt. Das Azoxybenzol schießt dann in schwach gelben, glänzenden langen Nadeln an, die bei 36° schmelzen; das nicht ganz reine Azoxybenzol krystallisirt zuweilen in großen dünnen Blättern.

Das Azoxybenzol wurde in kleinen Portionen unter Umschütteln in rauchende Schwefelsäure eingetragen, in welcher es sich unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von etwas schwefliger Säure löste. Beim Verdünnen mit Wasser

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 525.

) Daselbst **14, 2617.

***) Daselbst **5**, 364.

†) Diese Annalen **207**, 328.

schied sich ein aus viel Oxyazobenzol und wenig Azoxybenzol bestehender Niederschlag ab und in der rothgelben Lösung waren schon geringe Mengen der Sulfosäuren enthalten. Um größere Mengen der letzteren zu bekommen mußte die Lösung des Azoxybenzols in der Schwefelsäure erwärmt werden, wobei vier Säuren, eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure entstanden, in bei weitem vorwiegender Menge immer die Trisulfosäure.

Es wurden zahlreiche Versuche ausgeführt; um die vortheilhaftesten Bedingungen zur Bildung der einen oder anderen Säure kennen zu lernen, deren Ergebnisse im Folgenden zusammengestellt sind.

Die *Monosulfosäure* entsteht am reichlichsten beim Erhitzen von 1 Theil Azoxybenzol mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 110° so lange, bis eine Probe sich klar in Wasser löst; nach dem Verdünnen mit Wasser haben sich nach 24 Stunden kleine röthliche Blätter der Monosulfosäure abgesetzt, während in der abgegossenen Flüssigkeit schon die drei anderen Säuren enthalten sind.

Zur Darstellung der *übrigen Säuren* erhitzt man das Azoxybenzol mit 10 Th. rauchender Schwefelsäure zwei bis drei Stunden auf circa 150° im Oelbade; dabei bildet sich immer sehr viel Trisulfosäure und nur wenig Di- und Tetrasulfosäure. Auch beim Erhitzen auf höhere Temperatur oder mit mehr Schwefelsäure wurde die Ausbeute an Tetrasulfosäure nicht vermehrt, vielmehr trat Verlust durch Verkohlungen eines Theils der Masse ein.

Zur Trennung der Säuren wird die erhitzte Masse nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, nach 24 Stunden von der etwa abgeschiedenen Monosulfosäure abfiltrirt, dann mit Kaliumhydrat neutralisirt und die vom Gyps colorirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium ausgefällt. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung krystallisirt zuerst das Kaliumsalz

der Disulfosäure, dann das der Tetrasulfosäure. Das in der Mutterlauge bleibende sehr leicht lösliche Kaliumsalz der Trisulfosäure wird, nachdem das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kalium in das essigsaure Salz verwandelt ist, mit starkem Weingeist ausgefällt. Zur vollständigen Reinigung werden die Kaliumsalze noch mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

Oxyazobenzolmonosulfosäure, $C_6H_4, SO_3H, N=N, OH, C_6H_4$.

Aus der auf 100 bis 110° erhitzten Lösung des Azoxybenzols in rauchender Schwefelsäure scheidet sie sich nach dem Verdünnen mit Wasser aus und bildet röthliche, metallisch glänzende schmale Blättchen, die sehr leicht in Wasser, schwerer in verdünnten Säuren und in Weingeist löslich sind.

Oxyazobenzolmonosulfosaures Kalium, $C_{12}H_8N_2, OH, SO_3K + H_2O$. — Gelbrothe glänzende leichte Blättchen oder dünne flache Nadeln, die sich beim Trocknen zu größeren blätterigen Haufen zusammenlagern und ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Weingeist löslich sind. Sie verbrennen auf dem Platinblech, ohne sich bedeutend aufzublähen.

100 g Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 14,5° 0,849 wasserfreies Salz.

100 g Lösung enthielten nach 72 Stunden bei 15° 0,850 wasserfreies Salz.

0,5015 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 160° 0,0265 H_2O .

0,4200 g wasserfrei lieferten 0,7080 CO_2 und 0,1235 H_2O .

0,3415 g " " 25,2 cbcm N (bei 760 mm und 0°)
= 0,0316 N.

0,2640 g wasserfrei lieferten 0,1880 $BaSO_4$.

0,4110 g " " 0,1140 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,4	5,3
Kohlenstoff	45,6	45,9
Wasserstoff	2,8	3,2
Stickstoff	8,9	9,3
Schwefel	10,1	9,8
Kalium	12,3	12,4.

Oxyazobenzolmonosulfosaures Baryum, $[C_{12}H_8N_2, OH, SO_3]_2Ba$ (wasserfrei). — Chlorbaryum bringt in der Lösung des Kaliumsalzes einen gelben flockigen Niederschlag hervor, der sich in heißem Wasser schwer löst und daraus in leichten glänzenden röthlichgelben Blättchen anschießt.

0,3350 g lieferten 0,1140 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Baryum	19,8	20,0.

Oxyazobenzolmonosulfosaures Silber, $C_{12}H_8N_2, OH, SO_3Ag$ (wasserfrei). — Gelber flockiger Niederschlag, der aus heißer wässriger Lösung beim Erkalten in gelblichen bis röthlichen, stark glänzenden Blättchen anschießt. Die wässrige Lösung bleibt beim Kochen unverändert und ebenso das trockene Salz am Lichte.

0,1840 g lieferten 0,0555 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
Silber	28,1	28,2.

Das *Bleisalz* ist ein gelber flockiger, auch in heißem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Oxyazobenzolmonosulfochlorür. — Phosphorchlorid wirkt auf das Kaliumsalz erst in der Wärme ein. Das Chlorür ist leicht löslich in Benzol und Aether und krystallisirt aus letzterem in glänzenden rothgelben, gut ausgebildeten, sechs- oder achtseitigen Blättchen. Schmelzpunkt 122° .

Oxyazobenzolmonosulfamid. — Es entsteht aus dem Chlorür mit Ammoniak, löst sich schwer in Wasser und kaltem Weingeist, leicht in heißem Weingeist und krystallisirt aus diesem in leichten glänzenden fleischfarbigen Blättchen. Schmelzpunkt 212° .

Brom und Bromwasser wirken nicht auf das Kaliumsalz ein. Bei der Reduction mit *Zinnchlorür* tritt kein Anilin auf, wodurch bewiesen wird, daß die Gruppen HO und SO_3H nicht demselben Benzolkern angehören.

Eine Säure, bei welcher dieses der Fall ist, wurde von Griefs*) dargestellt und das Auftreten von Anilin beim Erhitzen derselben mit Zinnchlorür beobachtet. Mit meiner Säure identisch könnte die von Griefs**) beim Eintragen der Diazoverbindung der Sulfanilsäure in eine Lösung von Phenol in Kalilauge erhaltene Säure sein. Ich habe sie zur Vergleichung mit meiner Säure dargestellt, muß aber, obgleich die Salze äußerlich große Aehnlichkeit besitzen, ihre Verschiedenheit aus folgenden Gründen annehmen :

das *Kaliumsalz* meiner Säure enthält 1 Mol. H_2O und 100 g Wasser hatten gelöst nach 72 Stunden bei 15° 0,850 g Salz;

das *Kaliumsalz* der Säure von Griefs ist wasserfrei und 100 g Wasser hatten gelöst nach 72 Stunden bei 15° 0,255 g Salz;

das *Baryumsalz* meiner Säure ist wasserfrei;

das *Baryumsalz* der Säure von Griefs krystallisirt mit 2 und 5 Mol. Wasser;

das *Chlorür* meiner Säure bildet bei 122° schmelzende Blättchen;

das *Chlorür* der Säure von Griefs bildet rothe, in Benzol schwer lösliche Nadeln, die bei 250° verkohlen, ohne zu schmelzen.

Oxyazobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_7N_2$, $OH(SO_3H)_2$.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure bildet gelbrothe Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in verdünnten Säuren etwas schwerer löslich sind.

Oxyazobenzoldisulfosaures Kalium, $C_{12}H_7N_2$, $OH(SO_3K)_2 + 2H_2O$. — Dunkelrothe, schön ausgebildete Nadeln, ziemlich

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 2194.

) Daselbst **11, 2192.

schwer in kaltem Wasser, jedoch etwas leichter wie das Salz der Monosulfosäure, leicht in heissem Wasser, schwer in Weingeist löslich. Verbrennt auf dem Platinblech unter schwachem Aufblähen.

1,3740 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 160° 0,1080 H₂O.

0,3475 g wasserfrei lieferten 0,4240 CO₂ und 0,0680 H₂O.

0,5060 g " " 29,44 cbcm N (bei 760 mm und 0°)
= 0,0367 g N.

0,4405 g wasserfrei lieferten 0,4670 BaSO₄.

0,3190 g " " 0,1290 "

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,7	7,8
Kohlenstoff	33,1	33,2
Wasserstoff	1,9	2,1
Stickstoff	6,4	7,2
Schwefel	14,7	14,5
Kalium	18,0	18,1.

Oxyazobenzoldisulfosaures Baryum, C₁₂H₂N₂, OH(SO₃)₂Ba + H₂O. — Rothgelber krystallinischer Niederschlag, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

0,4060 g lufttrocken lieferten bei 170° 0,0145 H₂O.

0,3880 g wasserfrei lieferten 0,1840 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,5	3,6
Baryum	27,8	27,9.

Oxyazobenzoldisulfosaures Silber, C₁₂H₂N₂, OH(SO₃Ag)₂ (wasserfrei). — Dunkelrother krystallinischer Niederschlag, beim Kochen mit Wasser sich etwas schwärzend. Das trockne Salz zersetzt sich bei 150°.

0,3420 g lieferten 0,1720 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Silber	37,7	37,9.

Brom und *Bromwasser* wirken auf die Lösung des Kaliumsalzes nicht ein. *Zinnchlorür* bewirkt Entfärbung.

Oxyazobenzoltrisulfosäure, C_6H_2 , $OH(SO_3H)_2N=N(SO_3H)C_6H_4$.

Die aus dem Baryum- oder Bleisalz abgeschiedene Säure bildet kleine flache, lanzettförmig zugespitzte rubinrothe Nadeln, die grünlichen Metallglanz besitzen, an der Luft zerfließen, in verdünnten Säuren etwas schwerer als in Wasser löslich sind, sich auch leicht in Weingeist, aber nicht in Aether lösen.

Oxyazobenzoltrisulfosaures Kalium, $C_{12}H_6N_2$, OK , $(SO_3K)_3 + 3H_2O$. — Goldgelbe, aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Warzen, leicht in kaltem Wasser, in jedem Verhältnifs in heißem Wasser, schwer in Weingeist löslich. Die tief gelbrothe Lösung färbt selbst bei bedeutender Verdünnung stark. Auf dem Platinblech verbrennt das Salz unter starkem Aufblähen.

1,8450 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,1600 H_2O .

0,4830 g wasserfrei lieferten 0,4265 CO_2 und 0,0660 H_2O .

0,4030 g " " 16,44 cbcm N (bei 760 mm und 0°)
= 0,0208 g N.

0,3700 g wasserfrei lieferten 0,4500 $BaSO_4$.

0,4010 g " " 0,2335 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,4	8,7
Kohlenstoff	24,4	24,1
Wasserstoff	1,0	1,5
Stickstoff	4,7	5,1
Schwefel	16,3	16,4
Kalium	26,4	26,1.

Oxyazobenzoltrisulfos. Baryum, $[C_{12}H_6N_2, OH(SO_3)_2]_2Ba_3 + 7H_2O$. — Dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich.

0,4130 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,0380 H_2O .

0,3720 g wasserfrei lieferten 0,2040 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,9	9,2
Baryum	32,1	32,2.

Oxyazobenzoltrisulfos. Blei, $C_{12}H_6N_2(O, SO_3)Pb, (SO_3)_2Pb + 1,5 H_2O$. — Bleizucker bringt in der Lösung des Kaliumsalzes einen gelbrothen, deutlich krystallinischen Niederschlag hervor, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich.

0,3945 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,0180 H_2O .

0,3815 g wasserfrei lieferten 0,2740 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,1	3,3
Blei	48,8	49,0.

Basisch essigsaures Blei fällt basische Bleisalze verschiedener Zusammensetzung.

Silberlösung bringt in der Lösung des Kaliumsalzes einen dunkelrothen Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines Silberspiegels sogleich zersetzt.

Das *Oxyazobenzoltrisulfochlorür* bildet sich schwierig beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird der Rückstand in Aether gelöst, der beim Verdunsten eine dunkelrothe harzige Masse zurückläßt. In Benzol ist das Chlorür viel schwerer löslich und aus dieser Lösung scheidet es sich als rothes krystallinisches Pulver ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 217 bis 220° schmilzt.

Das *Amid* entsteht bei längerer Digestion des Chlorürs mit concentrirtem Ammoniak und besteht aus kleinen gelben Blättchen, die in kaltem Wasser nicht, in heißem Wasser und in Weingeist schwer löslich sind. Schmelzpunkt 260° .

Brom und *Bromwasser* zur Lösung des Kaliumsalzes getropft, bewirken Entfärbung und Abscheidung eines weißen flockigen Niederschlags, der mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt und in der Vorlage sich zu langen feinen seideglänzenden Nadeln condensirt. Diese Verbindung ist Tribromphenol und schmilzt bei 92° , welcher Schmelzpunkt mit dem

von Post *) gefundenen übereinstimmt, während Körner **) und Sintenis ***) ihn bei 95° liegend angeben.

Durch Einwirkung *reducirender Substanzen* — Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zinnchlorür — wird die Oxyazobenzoltrisulfosäure sogleich in Amidoverbindungen verwandelt, eine Hydrazosäure konnte nicht erhalten werden. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem oxyazobenzoltrisulfosaures Blei suspendirt ist, bildet sich eine schwach gelbliche Lösung, die vom Schwefelblei abfiltrirt und durch Eindampfen concentrirt wird. Es scheiden sich zuerst schwer lösliche, grofse verwitternde Tafeln von *Sulfanilsäure* ab, die durch Bestimmung ihres Krystallwassergehalts, ihres Verhaltens gegen Brom u. s. w. mit Sicherheit erkannt wurde. In der von der Sulfanilsäure abfiltrirten Flüssigkeit ist eine leicht lösliche Säure enthalten, die bequemer durch Reduction des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium erhalten wird.

Die ziemlich concentrirte, mit Ammoniak versetzte Lösung des Kaliumsalzes wird mehrere Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt, dabei findet geringe Erwärmung und Verwandlung der tiefgelbrothen Färbung in eine hellere gelbbraune statt. Nach Verdampfen des Schwefelammoniums und Entfernung des abgeschiedenen Schwefels erstarrt die ziemlich concentrirte Lösung auf Zusatz von Essigsäure zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welche das saure Kaliumsalz der Paramidophenoldisulfosäure sind und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

*) Diese Annalen **205**, 66.

) Dasselbst **137, 208.

***) Dasselbst **161**, 340.

Paramidophenoldisulfosäure,

Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet feine weisse seideglänzende Nadeln, die an der Luft zerfliessen, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Die sauren Alkalisalze sind schwer löslich, das neutrale Bleisalz fast unlöslich in Wasser. Die Lösung der freien Säure und ihrer Salze giebt mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung. Die alkalische Lösung der Säure zeigt auch bei starker Verdünnung eine charakteristische, schön blaue Fluorescenz, an die der Chininlösung errinnernd; sie verschwindet nach einiger Zeit wieder. Mit kohlen sauren Alkalien tritt die Fluorescenz ebenfalls auf, macht aber schon nach kurzer Zeit einer grünlichen Färbung Platz.

Paramidophenoldisulfosaures Kalium, saures, $\text{C}_6\text{H}_2, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{SO}_3\text{H}, \text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. — Gelbliche bis röthliche, gut ausgebildete lange Nadeln oder derbere Prismen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Eine heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei.

0,8150 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,0440 H_2O .

0,3300 g wasserfrei lieferten 0,5055 BaSO_4 .

0,3025 g " " 0,2580 CO_2 und 0,0730 H_2O .

0,4035 g " " 0,1220 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,5	5,4
Kohlenstoff	23,4	23,3
Wasserstoff	2,0	2,3
Schwefel	20,8	21,0
Kalium	12,7	12,6.

Paramidophenoldisulfosaures Ammonium, saures, $\text{C}_6\text{H}_2, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{SO}_3\text{H}, \text{SO}_3\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — Von der Lösung der Säure wird die eine Hälfte mit Ammoniak neutralisirt und dann die andere hinzugefügt. Grofse röthliche, an den Enden zu-

gespitzte quadratische Prismen, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

0,5920 g lufttrocken lieferten bei 180° 0,0365 H₂O.

0,4720 g wasserfrei lieferten 0,7620 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,0	6,1
Schwefel	22,3	22,2.

Paramidophenoldisulfosaures Blei, neutrales, C₆H₂, NH₂, OH(SO₃)₂Pb + H₂O. — Die Lösung der freien Säure, oder eines sauren oder neutralen Salzes giebt mit Bleizuckerlösung einen weissen, bis schwach röthlichen krystallinischen Niederschlag; in verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab. — Mikroskopische durchsichtige quadratische Blättchen, in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich.

0,5260 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 180° 0,0190 H₂O.

0,5040 g wasserfrei lieferten 0,3220 PbSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,6	3,6
Blei	43,6	43,6.

Das saure Kaliumsalz der Paramidophenoldisulfosäure mit Wasser zum Brei angerieben und dann mit *salpetriger Säure* behandelt löst sich allmählig mit grünlichgelber Farbe auf und starker Weingeist fällt aus der Lösung

— Kleine schwefelgelbe Nadeln, leicht in kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech findet schwaches Verpuffen statt, jedoch nicht durch Schlag; beim Kochen mit Wasser und Säuren entwickelt sich Stickgas.

0,4675 g entwickelten beim Kochen mit Wasser 28,2 cbcm N (bei 760 mm und 0°) = 0,0354 g N.

0,1880 g lieferten 0,0860 K₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7,5	7,6
Kalium	20,9	20,5.

Die Bildung dieses Salzes erfolgt offenbar nach der Gleichung :

Neben dem Kaliumsalz muß sich demnach freie Säure bilden, die in der That in der vom Kaliumsalz abfiltrirten Lösung enthalten ist, sich aus derselben jedoch nicht im freien Zustande, wohl aber als Kaliumsalz oder Bleisalz nach Zusatz von kohlensaurem Kalium oder essigsäurem Blei gewinnen läßt.

Dieses Kaliumsalz zersetzt sich beim Erhitzen mit *absolutem Alkohol* unter dem Ueberdruck einer 500 mm hohen Quecksilbersäule nur in so geringem Grade, daß der Versuch aufgegeben werden mußte.

Concentrirte Bromwasserstoffsäure entwickelt bei gelindem Erwärmen lebhaft Stickstoff, die entstehende Bromphenoldisulfosäure zersetzt sich jedoch sehr leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure. Es wurde versucht das Kalium-, Baryum- und Bleisalz darzustellen, immer aber wurden neben schwefelsauren Salzen noch andere schwierig zu beseitigende Zersetzungsproducte erhalten.

Bessere Resultate lieferte das Erwärmen mit *Wasser*. Das Kaliumsalz löst sich zuerst mit gelber Farbe im Wasser auf, bald entwickelt sich Stickgas und die Flüssigkeit färbt sich dunkler, aber erst nach lange anhaltendem Sieden ist die Gasentwicklung beendigt. Nach dem Eindampfen der Lösung bleibt *hydrochinondisulfosaures Kalium*, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, in gelbrothen glänzenden Krusten zurück, die in kaltem und heißem Wasser leicht löslich sind.

0,3885 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 160° 0,0215 H₂O.

0,3650 g wasserfrei lieferten 0,1840 K₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,0	5,5
Kalium	22,5	22,5.

Die aus dem Bleisalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Hydrochinondisulfosäure krystallisirt nicht. Ihre Lösung so wie die des Kaliumsalzes werden von *Eisenchlorid* violett gefärbt. *Silberlösung* wird sogleich reducirt. *Chlorbaryum* und *basisch-essigsäures Blei* erzeugen in Wasser schwer, in verdünnter Essigsäure leicht lösliche Niederschläge.

Es sind schon zwei Hydrochinondisulfosäuren beschrieben, die eine von Hesse *) aus Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure, die andere von Graebe **) beim Erhitzen des thiochronsäuren Kaliums mit Wasser auf 140° erhalten.

Meine Säure unterscheidet sich von beiden: von der ersteren durch die Leichtlöslichkeit des Bleisalzes in Essigsäure, von der letzteren durch den mit Chlorbaryum entstehenden Niederschlag und die Leichtlöslichkeit des Kaliumsalzes in kaltem Wasser; von beiden endlich durch den Krystallwassergehalt des Kaliumsalzes und durch die violette Färbung mit Eisenchlorid, während jene beiden Säuren tiefblaue Färbung geben.

Die Structur der Oxyazobenzoltrisulfosäure läßt sich zum Theil feststellen. Es wurde ausgegangen von dem Oxyazobenzoi, in welchem OH und N in der Parastellung stehen, woraus folgt, daß die bei der Reduction auftretende Amidophenoldisulfosäure die Gruppen OH und N ebenfalls in der Parastellung enthalten muß; da nun bei der Reduction auch

*) Diese Annalen **110**, 195.

) Daselbst **143, 43.

Paramidobenzolsulfosäure auftritt, kann weiter geschlossen werden, daß in der Oxyazobenzoltrisulfosäure :

die Stellung der Gruppen $\text{OH} : \text{N} = 1 : 4$ und $\text{SO}_3\text{H} : \text{N} = 1 : 4$ — so wie es die untergesetzten Zahlen in der Formel andeuten sollen — statt hat. Welche Stellung die beiden andern Gruppen SO_3H in dem einen Benzolkern dann einnehmen, bleibt noch unentschieden.

Oxyazobenzoltetrasulfosäure, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2$, OH , $(\text{SO}_3\text{H})_4$.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene freie Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Oxyazobenzoltetrasulfos. Kalium, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2$, OK , $(\text{SO}_3\text{K})_4 + 7,5 \text{ H}_2\text{O}$. — Lange feine goldgelbe, kugelig vereinigte Nadeln, in kaltem Wasser etwas löslicher als das Salz der Disulfosäure, in heißem Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich. Verbrennt auf dem Platinblech unter starkem Aufblähen.

1,7850 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 160° 0,2840 H_2O .

0,3270 g wasserfrei lieferten 0,2470 CO_2 und 0,0275 H_2O .

0,4750 g " " 15,45 cbcm N (bei 760 mm und 0°)
= 0,0194 g N.

0,2245 g wasserfrei lieferten 0,2915 BaSO_4 .

0,3565 g " " 0,2205 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	15,9	15,9
Kohlenstoff	20,3	20,6
Wasserstoff	0,7	0,9
Stickstoff	3,9	4,1
Schwefel	18,0	18,0
Kalium	27,5	27,7.

Oxyazobenzoltetrasulfos. Baryum, $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_2$, OH , $(\text{SO}_3)_4\text{Ba}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$. — Gelbrother krystallinischer Niederschlag, schwer in kaltem, viel leichter in heißem Wasser löslich und hieraus

in Warzen sich abscheidend; sehr concentrirte Lösungen werden beim Erkalten zuweilen gallertartig.

0,4300 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 170° 0,0590 H₂O.

0,3710 g wasserfrei lieferten 0,2165 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,6	13,7
Baryum	34,4	34,3.

Essigsäures Blei bringt in der Lösung des Kaliumsalzes einen gelbrothen, schwer löslichen Niederschlag hervor; *Silberlösung* wird sogleich reducirt. *Zinnchlorür* entfärbt die Lösung. *Bromwasser* fällt wieder das bei 92° schmelzende Tribromphenol.

Greifswald, den 30. Juli 1882.

Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium,
von Paul Jannasch.

(Eingelaufen den 7. August 1882.)

I. Ueber Monobrompseudocumolsäure und Dibrommesitylensäure;

von Hermann Sülsenguth.

I. Darstellung von Monobrompseudocumol, C₆H₂Br(CH₃)₃.

Das bei 72° schmelzende Monobrompseudocumol wurde zuerst von Beilstein und Kögler *) aus Steinkohlentheeröl

*) Diese Annalen 187, 323.