Ueber Azobenzolschwefelsäure; von *Demselben*.

Ueber die Existenz und einige der wichtigsten Eigenschaften dieser Säure habe ich schon früher eine vorläufige Mittheilung *) gemacht. Ich habe inzwischen noch einige weitere Versuche mit dieser Säure angestellt, und ich möchte mir nun erlauben, alle meine über dieselbe gemachten Beobachtungen etwas ausführlicher zusammenzustellen. Was zunächst die Darstellung dieser Säure anbelangt, so habe ich nunmehr gefunden, daß das folgende Verfahren das zweckmäßigste ist. Rauchende Schwefelsäure wird auf ungefähr 130° erwärmt, und darin Azobenzol — beiläufig $\frac{1}{5}$ der angewandten Schwefelsäure — nach und nach aufgelöst. Gießt man nun die erhaltene Lösung in ein doppelt so großes Volumen kaltes Wasser, so erstarrt Alles zu einem Brei gelber glänzender Krystalle. Nach vollständigem Erkalten wird dieser Brei auf ein leinenes Filter gebracht, nach dem Abfließen der Mutterlauge noch ein- oder zweimal mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann zwischen porösen Steinen getrocknet. Die so erhaltene Azobenzolschwefelsäure wird darauf in warmem Wasser gelöst, die Lösung, nachdem sie vollständig erkaltet ist, filtrirt (wodurch Spuren einer sich gleichzeitig bildenden, schwer löslichen Säure **) entfernt werden), und hernach bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennten und zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle sind dann als vollständig rein anzusehen.

*) Diese Annalen CXXXI, 89.

**) Qualitativen Versuchen gemäß identisch mit der später zu beschreibenden Benzidinschwefelsäure.

0,5142 Grm. bei 115° getrocknet gaben 1,036 Kohlensäure und 0,1948 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_{10}N_2SO_3$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	54,96	54,95
H_{10}	10	3,82	4,21
N_2	28	10,69	—
S	32	12,21	—
O_3	48	18,32	—
	262	100,00.	

Die lufttrockene Säure enthält Krystallwasser, welches zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig aber erst beim Trocknen über 100° entweicht.

0,905 Grm. über Fliesspapier getrocknet verloren über Schwefelsäure 0,100 Wasser. Beim Erhitzen auf 138° fand ein weiterer Verlust von 0,054 Grm. statt : im Ganzen also 0,154 Grm. = 17,02 pC. Die Formel $C_{12}H_{10}N_2SO_3 + 3 H_2O$ verlangt 17,1 pC. Krystallwasser.

Die Azobenzolschwefelsäure krystallisirt in tief-orangeroten grossen Blättern, ist sehr leicht löslich in heissem und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie weniger leicht aufgenommen. Besonders schwer löslich ist dieselbe in kalten verdünnten Mineralsäuren. Versetzt man z. B. ihre selbst ziemlich verdünnte wässrige Lösung mit gewöhnlicher Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird sie fast vollständig in hellgelben glänzenden Blättchen wieder abgeschieden. Beim mässigen Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt sich dieselbe unter Bildung einer braunen amorphen Substanz. Die Azobenzolschwefelsäure ist eine sehr starke Säure, und ist fähig, selbst Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Verbindungen auszutreiben. Sie ist einbasisch. Ihre Salze sind meistens schwer löslich und in der Regel gut krystallisirt.

Azobenzolschwefelsaures Kalium, $C_{12}H_9N_2SO_3, Ka$. — Wird erhalten, wenn man eine heisse wässrige Lösung der

Säure mit Kalilauge oder der Lösung eines Kaliumsalzes — schwefelsaures Kalium ausgenommen — versetzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Verbindung wird von der Mutterlauge getrennt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt, wodurch man sie vollständig rein erhält, in grossen gelbrothen Blättern, ähnlich der freien Säure. Dieselben sind ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser, und nur sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

0,456 Grm. bei 165° getrocknet gaben 0,133 schwefelsaures Kalium.

Berechnet $C_{12}H_9KaN_2SO_3$	Gefunden
Ka 13,07	13,00.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser.

0,7565 Grm. zwischen Fliesspapier getrocknet verloren bei 165° 0,075 H_2O .

Berechnet $C_{12}H_9KaN_2SO_3 + 2(H_2O)$	Gefunden
$2(H_2O)$ 10,18	10,71.

Baryumsalz, $2(C_{12}H_9N_2SO_3)$, Ba. — Krystallisirt in kleinen hellgelben, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

0,288 Grm. bei 135° getrocknet gaben 0,102 schwefelsaures Baryum.

Berechnet $(C_{12}H_9N_2SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 20,80	21,17.

Silbersalz, $C_{12}H_9N_2SO_3$, Ag. — Wurde sowohl durch doppelte Umsetzung als auch durch Einwirkung der freien Säure auf Silbernitrat dargestellt. Es ist schwer löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in gelben Blättchen oder Tafeln. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich. Auch aus Alkohol kann es umkrystallisirt werden. Es enthält kein Krystallwasser.

I. 0,5597 Grm. (durch Einwirkung des Ammoniumsalzes auf salpetersaures Silber erhalten) gaben 0,1635 Silber.

II. 0,506 Grm. (durch Einwirkung der freien Säure auf salpetersaures Silber erhalten) gaben 0,149 Ag.

Berechnet $C_{12}H_9N_2SO_3, Ag$	Gefunden	
Ag 29,27	I. 29,19	II. 29,44.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in Blättchen oder rhombischen Tafeln von derselben Farbe wie das Kaliumsalz, dem es sich auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich verhält.

Die Verbindungen der Azobenzolschwefelsäure mit Blei, Kupfer und Zink krystallisiren sämmtlich in sehr schwer löslichen hellgelben Blättchen.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Azobenzolschwefelsäure.

Wird ein Gemenge von 1 Theil azobenzolschwefelsaurem Kalium und beiläufig 2 Theilen Kalihydrat einige Minuten lang in gelindem Schmelzen erhalten, die Schmelze darauf in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, so entsteht ein reichlicher braungelber krystallinischer Niederschlag. Dieser wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und, nachdem er vollständig getrocknet ist, mit Aether behandelt, wovon er, bis auf eine geringe Menge eines braunen Körpers von säureartiger Natur, mit tiefgelber Farbe gelöst wird. Läßt man nun die filtrirte ätherische Lösung verdampfen, so hinterbleibt eine gelbrothe krystallinische Verbindung, die sich durch mehrmals wiederholtes Auflösen in absolutem Aether und durch schließliches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist vollständig rein erhalten läßt. Die bei 110° getrocknete Verbindung wurde der Verbrennung unterworfen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden :

0,4135 Grm. gaben 1,097 Kohlensäure und 0,1865 Wasser.

Diese Zahlen passen zu der Formel $C_{12}H_{10}N_2O$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	72,73	72,37
H_{10}	10	5,05	5,01
N_2	28	14,14	—
O	16	8,08	—
	198	100,00.	

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach folgender Gleichung :

In Rücksicht auf diese Umsetzungsgleichung und besonders auch wegen der chemischen Eigenschaften der entstandenen Verbindung, welch' letztere in mehrfacher Beziehung an die des Phenols erinnern, könnte man dieselbe als Azobenzolalkohol bezeichnen. Uebrigens ist diese Verbindung nicht neu. Ich habe mich nämlich durch vergleichende Versuche auf's Vollständigste überzeugt, dafs dieselbe identisch ist mit dem von mir schon vor längerer Zeit beschriebenen *) Phenol-Diazobenzol, welches aus Diazobenzol bei Einwirkung von kohlensaurem Baryum nach folgender Gleichung entsteht :

In allen Eigenschaften, so namentlich auch was ihre Schmelzpunkte anbelangt, stimmen diese beiden nach verschiedenen Methoden erhaltenen Verbindungen aufs Genaueste überein.

Erwärmt man das Phenol-Diazobenzol (Azobenzolalkohol) mit alkoholischem Schwefelammonium, so wird es in eine neue Base übergeführt. Man erhält dieselbe, indem man den nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden Rückstand mit Salzsäure auszieht, die entstandene Lösung bis zur Krystallbildung eindampft und dann mit Ammoniakflüssigkeit versetzt. Die so abgeschiedene Base wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, gereinigt. Man erhält sie so in fast weissen schmalen Blättchen, die sich, in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, rasch blau färben. Analysirt habe ich

*) Diese Annalen CXXXVII, 85.

diese Base nicht; es ist jedoch kaum zu bezweifeln, daß dieselbe nach der Formel $C_{12}H_{12}N_2O$ zusammengesetzt ist, und daß ihre Bildung demnach in derselben Weise stattfindet, wie die des Benzidins aus Azobenzol :

In Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden könnte man diese neue Base als Oxybenzidin bezeichnen.

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man die ammoniakalische Lösung der Azobenzolschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das überschüssige Schwefelammonium dann durch Eindampfen entfernt, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Man erhält sie so als einen gelblichweißen krystallinischen Niederschlag, welcher selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich ist, jedoch daraus umkrystallisirt werden kann. Beim Erkalten der filtrirten heißen wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in fahlgelben Nadeln oder schmalen Blättchen aus. In heißem Alkohol ist dieselbe etwas leichter löslich, und die daraus sich ausscheidenden Blättchen sind größer und dunkler gelb gefärbt.

Benzidinschwefelsaures Baryum, $(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2$, Ba. — Am Zweckmäßigsten ist es, zur Darstellung dieses Salzes die ursprüngliche, von überschüssigem Schwefelammonium und Schwefel befreite ammoniakalische Lösung der Benzidinschwefelsäure zu verwenden. Versetzt man diese mit Chlorbaryum, so fällt das Salz sofort als ein gelblich, weißer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus viel kochendem

Wasser gereinigt erhält man es in zarten hellgelben glänzenden Blättchen, nicht unähnlich der freien Säure.

0,489 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,172 Grm. schwefelsaures Baryum.

Berechnet $(C_{12}H_{12}N_2SO_3)_2, Ba$
Ba 20,67

Gefunden
20,68.

Ich habe es nicht für nöthig gefunden, weitere analytische Belege für die der Benzidinschwefelsäure beigelegte Formel beizubringen, besonders auch deshalb nicht, weil sowohl die Bildungsweise dieser Säure, als auch die gleich zu erwähnende Umsetzung derselben keinen Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel aufkommen lassen. Wie sich schon aus ihrer Darstellung ergibt, wird die Benzidinschwefelsäure in ammoniakalischer Lösung selbst bei längerem Kochen nicht zersetzt. Versucht man aber die freie Säure wieder in Ammoniak zu lösen, so erleidet der größte Theil derselben eine Umsetzung nach folgender Gleichung :

Nur eine verhältnißmäßige geringe Menge Benzidinschwefelsäure wird bei dieser Behandlung unverändert von dem Ammoniak aufgenommen.

Entfernt man das unlöslich gebliebene Benzidin durch Filtration, so kann man nun das Filtrat abermals längere Zeit kochen, ohne eine weitere Zersetzung der darin enthaltenen Benzidinschwefelsäure befürchten zu müssen.

Aehnlich verhält sich die Benzidinschwefelsäure gegen die Lösungen anderer Alkalien.