

Dem Leser der Annalen bringe ich nichts Neues, da dieselben aber nicht die ausgedehnte Verbreitung haben, wie diese Berichte, in welchen K. Heumann unter obiger Ueberschrift die erörterten Entgegnungen veröffentlichte, bin ich hier auf dieselben zurückgekommen.

### 369. Conrad Laar: Ueber Azophenyldiparasulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einer Arbeit über Sulfanilinsäure<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass durch Oxydation des Kalisalzes derselben mittelst Chamäleonlösung das entsprechende Salz der Azophenyldiparasulfonsäure entsteht. In vorliegender Abhandlung wird diese Säure zunächst genauer charakterisirt und sodann über die Bildung derselben aus Azobenzol berichtet. Ueber die durch Sulfurirung des letzteren entstehenden Disulfonsäuren sind neuerdings zwei Publikationen von Janovsky<sup>2)</sup> und von Limpricht<sup>3)</sup> erschienen. Aus dem Nachstehenden ergibt sich, dass die Azophenyldiparasulfonsäure identisch ist mit der von Limpricht (Heinzelmann und Moser) erhaltenen  $\alpha$ -Azobenzoldisulfonsäure; dagegen stimmt die von Janovsky (und Weigl) dargestellte Säure weder mit dieser noch mit der isomeren  $\beta$ -Säure überein.

Anhangsweise finden sich dann noch einige nachträgliche Bemerkungen über die Sulfanilinsäure.

Azophenyldiparasulfonsaures Kali,  $\text{K SO}_3 \text{---C}_6\text{H}_4 \text{---N} \text{---N---C}_6\text{H}_4 \text{---SO}_3 \text{K} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz wurde bereits früher beschrieben. Es bildet im Allgemeinen Blättchen, welche von der schmalen Seite fast durchgehends als schwalbenschwanzförmige Berührungs- oder Durchkreuzungszwillinge erscheinen, auch kleine, häufig aggregirte Prismen oder Platten. Die Farbe variirt zwischen Orange und tiefem Weinroth, was auf der verschiedenen Ausbildung der ziemlich ausgesprochen trichroitischen Krystalle beruht. Sehr ungleich aussehende Präparate zeigten sämmtlich denselben Wassergehalt von  $2\frac{1}{2}$  Molekülen. — In Alkohol ist das Salz ganz unlöslich. Wie mit salpetersaurem Silber und Chlorbaryum, so giebt es auch

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie [2] 20, 242.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie 2, 219.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1356.

mit essigsauerm Blei einen schwer löslichen, mikrokristallinen Niederschlag.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. der theoretisch möglichen. Bei verschiedenen Darstellungen, bei welchen der Gehalt der Chämäleonlösung von 24 bis 50 g Kaliumpermanganat im Liter differirte, wurden stets auf 1 Theil wasserfreien sulfanilinsäuren Kalis 2.6 bis 3 Theile übermangansaures Kali gebraucht, und scheint demnach die Concentration jener Lösung auf den Verlauf des Processes von untergeordnetem Einfluss zu sein.

Die freie Säure wurde durch Zersetzen des durch Fällung erhaltenen, ein gelbes Pulver oder orangefarbige Rosettchen bildenden Silbersalzes mit Salzsäure und Eindampfen erhalten. Die Lösung erstarrt schliesslich zu einem äusserst zerfliesslichen, dunkelrothen, strahligen Krystallkuchen. Isolirte Krystalle, und zwar orangerothe, derbe Nadeln oder Prismen, lassen sich kaum auf andere Weise erhalten, als indem man die Masse aus wenig, verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Da die Krystalle in feuchter Luft zerfliessen, in trockner aber Krystallwasser verlieren, so lässt sich letzteres nicht genau bestimmen. Im Vacuum verloren sie etwas über 20 pCt. an Gewicht und färbten sich orangebraun; bei 100° trat dann keine weitere Abnahme ein, doch ging die Farbe in Grüngelb über. Es scheint der Säure somit etwa die Zusammensetzung  $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 \cdot 5H_2O$  zuzukommen. Da die entwässerte Substanz etwas zersetzt aussah, wurde von einer Analyse Abstand genommen. Mit ihrem vollen Krystallwassergehalt schmilzt die Säure schon in gelinder Wärme, bei etwa 60°; entwässert verkohlt sie von ca. 150° an. Selbst nach Verlust des Krystallwassers ist sie übrigens noch zerfliesslich.

Das Natronsalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3Na)_2$ , durch vorsichtige Zersetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium erhalten, bildet orangerothe, häufig zu Rosetten vereinigte Schüppchen, ohne Krystallwasser.

0.3023 g gaben 0.1097 g  $Na_2SO_4$ , entsprechend 11.75 pCt. Na.

Berechnet 11.92 pCt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt sehr schön in orangefarbigem oder rothen, rectangulär begrenzten Platten, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Es wurde aus der freien Säure und Ammoniak dargestellt.

Azophenyldiparasulfonchlorid,  $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$ . Das entwässerte Kalisalz und überschüssiger Fünffachchlorphosphor wirken in der Wasserbadwärme nur langsam auf einander ein; die Reaktion muss daher durch vorsichtiges Erwärmen über freiem Feuer zu Ende geführt werden. Die dabei verflüssigte Masse wird nach dem Erstarren in Wasser eingetragen und das rohe Chlorid dann aus siedendem Benzol umkrystallisirt, aus welchem es in rothen,

lanzettförmigen Blättchen, welche bis  $\frac{1}{2}$  cm lang und über 1 mm breit erhalten wurden, anschiesst. Das ganz reine Chlorid schmilzt bei  $222^{\circ}$  <sup>1)</sup> und ist ohne Geruch. In heissem Benzol sowie Chloroform löst es sich leicht, weniger in Aether. Von kochendem Wasser wird es nicht, von heisser Natronlauge langsam angegriffen; von siedendem Alkohol wird es ebenfalls langsam zersetzt, wobei ein niedriger schmelzender Aether zu entstehen scheint.

0.3160 g Chlorid gaben 0.3984 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.3853 g gaben 0.2897 g AgCl.

0.1970 g gaben 11 ccm N bei  $2.75^{\circ}$  und 748.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
S	17.31	16.89 pCt.
Cl	18.61	18.73 -
N	6.79	7.39 -

Amid,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$ . Das fein gepulverte Chlorid wird durch concentrirtes Ammoniak in das Amid verwandelt. Ein Theil bleibt dabei ungelöst, ein anderer kann durch Austreiben des überschüssigen Ammoniaks aus der Lösung gefällt werden. Aus kochendem Alkohol, worin ich es im Widerspruch mit Limpricht's Angaben schwer löslich fand, umkrystallisirt, stellt es orangefarbige Schuppen mit silberglänzendem Reflex dar. In Benzol, Chloroform und Aether ist es nicht, in Wasser spurenweise löslich, auch in Salzsäure und Eisessig löst es sich schwierig. Von etwa  $250^{\circ}$  an verkohlt es, ohne zu schmelzen. Es enthält kein Krystallwasser.

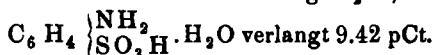
0.2241 g gaben 31.7 ccm N bei  $22.5^{\circ}$  und 755.5 mm Druck; entsprechend 15.88 pCt. N. Berechnet 16.47 pCt.

Reduktion der Azophenyldiparasulfonsäure. Ich unterwarf zunächst die freie Säure der Behandlung mit Zinnchlorür. Die schön rothe Lösung entfärbte sich dabei schon in der Kälte fast vollständig, indem sie nur einen Stich in's Bräunliche beibehielt, der auch durch Kochen nicht zu entfernen war. Nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff wurde das nun ganz farblose Filtrat eingedampft, wobei es sich schliesslich wieder etwas bräunlich färbte und dann eine Krystallisation schwach lila gefärbter Nadeln gab. Dieselben waren in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol nicht löslich,

<sup>1)</sup> Die bezüglich der o-, m- und p-substituirten Phenylsulfonchloride von Lenz (diese Berichte XII, 582) zusammengestellten Schmelzpunktregel-mässigkeiten finden sich auch hier bestätigt, da das Azophenyldimetasulfonchlorid nach Limpricht und Mahrenholtz bei  $167^{\circ}$  (nach Claus und Moser bei  $145^{\circ}$ ) schmilzt. — Die von demselben Autor gegebene Uebersicht über die Schmelzpunkte der entsprechenden Amide, sowie die Angaben von Müller und Hübner, Claesson und Wallin über die drei Toluolsulfonamide, -anilide und -toluidide zeigen übrigens, dass für diese Körperklasse jene sonst durchgängig beobachtete Regelmässigkeit keine allgemeine Geltung besitzt, zufolge welcher Paraderivate einen höheren Schmelzpunkt haben, als ihre Isomeren.

färbten sich von ungefähr 280° an langsam dunkel und lieferten beim Umkrystallisiren Blättchen von der Form der Sulfanilinsäure. Auch ihre Zusammensetzung entsprach dieser Säure.

0.3590 g verloren im Vacuum 0.0332 g H<sub>2</sub> O, entsprechend 9.25 pCt.



Beim Erhitzen auf 100° trat keine wesentliche weitere Abnahme ein.

0.2784 g entwässerte Substanz gaben 17.5 ccm N bei 6° und 753.0 mm Druck, entsprechend 7.59 pCt. N. Berechnet 8.09 pCt.

Durch Einwirkung von Zinnchlorür auf die heisse, concentrirte Lösung des  $\alpha$ -azobenzoldisulfonsauren Kalis haben Limpricht und Moser eine Hydrazobenzoldisulfonsäure erhalten, welche nach Eigenschaften und Zusammensetzung der Sulfanilinsäure recht ähnlich ist. Es schien mir deshalb gerathen, die Reduktion nochmals nach dieser einfacheren Methode vorzunehmen. Die kochend concentrirte Lösung des Kalisalzes wurde mit der sauren Zinnchlorürlösung in einem solchen Verhältnisse versetzt, dass auf 1 Molekül des ersteren reichlich 2 Moleküle SnCl<sub>2</sub> kamen, und dann noch kurze Zeit im Kochen erhalten. Die alsbald missfarbig bräunlich gewordene Flüssigkeit gab beim Erkalten einen Krystallbrei von Blattnadeln, welche, umkrystallisirt, leicht verwitternde Tafeln genau von der charakteristischen Form der Sulfanilinsäure lieferten. Mit Brom wurde daraus bei 118.5° schmelzendes Tribromanilin erhalten. Das Barytsalz schied sich zwar zunächst, dem entsprechenden hydrazobenzoldisulfonsauren Salz gleichend, in spröden Nadeln aus; dieselben verwitterten indessen nicht und wurden bei der Umkrystallisirung aus verdünnter Lösung in Gestalt stärkerer Prismen wiedererhalten, auch besaßen sie den Wassergehalt des sulfanilinsauren Baryts:

1.1572 g verloren bei 100—110° 0.1359 g H<sub>2</sub> O, entsprechend

11.74 pCt.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \text{Ba} \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  verlangt 11.58 pCt.

Es kann demnach kein Zweifel obwalten, dass wirklich Sulfanilinsäure vorliegt. Dieselbe bildet sich jedenfalls durch direkte Reduktion der Azosäure, nicht etwa durch Spaltung primär entstandener Hydrazosäure<sup>1)</sup>. Die Diparasulfonsäure des Azobenzols verhält sich also ganz anders wie die isomere Dimetasulfonsäure, welche nach Limpricht, Mahrenholtz und Gilbert<sup>2)</sup> durch Zinnchlorür nur bis zur Hydrazosäure reducirt wird.

<sup>1)</sup> Vergl. Calm und Heumann, diese Berichte XIII, 1180.

<sup>2)</sup> Limpricht und Mahrenholtz, diese Berichte XI, 41, 1044; Mahrenholtz und Gilbert, Ann. Chem. 202, 331.

## Azophenyldiparasulfonsäure aus Azobenzol.

Es schien mir von allgemeinerem Interesse, festzustellen, ob die beschriebene Disulfonsäure nicht auch durch Sulfurirung von Azobenzol sich bilde. Dieses war um so wahrscheinlicher, als nach den bisherigen Erfahrungen das Azobenzol bei direkter Substitution überhaupt vorzugsweise Paraderivate liefert. Die von Griess<sup>1)</sup> dargestellte Monosulfonsäure ist allerdings bisher nur durch die Kalischmelze als ein solches bestimmt worden.

In der intensiv roth gefärbten Mutterlauge der rohen Monosulfonsäure glaubte ich zunächst ein geeignetes Objekt für die Untersuchung auf etwa darin vorhandene Diparasulfonsäure zu haben. Sie wurde daher mit viel Wasser verdünnt, heiss mit Baryumcarbonat neutralisirt. Das orangefarbige Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde stark eingedampft und so ein braunes, pulveriges Barytsalz erhalten. Dieses, in kochendem Wasser schwer löslich, wurde mit  $K_2SO_4$  in Kalisalz umgewandelt. Beim Abdampfen der Lösung des letzteren schieden sich zunächst undeutlich krystallinische Massen ab, dann aber krystallisirte ein orangefarbiges Salz, welches unter dem Mikroskop die charakteristischen, schwalbenschwanzförmigen Zwillinge des azophenyldiparasulfonsauren Kalis zeigte, auch annähernd so viel Krystallwasser enthielt, wie dieses:

0.7273 g verloren bei  $100^\circ$  0.0649 g  $H_2O$  = 8.92 pCt.  
Berechnet 9.72 pCt.

Gegen Fünffachchlorphosphor reagierte es ganz in gleicher Weise wie das aus Sulfanilinsäure dargestellte Salz. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde das Chlorid in den eigenthümlichen, lanzettförmigen Blättern erhalten, welche fast denselben Schmelzpunkt besaßen, wie das beschriebene Diparasulfonchlorid, nämlich  $215-218^\circ$ .

0.3050 g gaben 0.3766 g  $BaSO_4$

0.2962 g gaben 0.2202 g  $AgCl$ .

Gefunden		Berechnet
		für $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$
S	16.95	16.89 pCt.
Cl	18.40	18.73 -

Dieses Chlorid ist also zweifelsohne mit dem Diparasulfonchlorid aus Sulfanilinsäure identisch, wodurch die Bildung der entsprechenden Säure aus Azobenzol bewiesen ist.

Um noch einen möglichst strengen Beweis für die Natur der Azophenylmonosulfonsäure als Paraderivat zu erbringen, wurde diese Säure selbst, in entwässertem Zustande, der Einwirkung schwach rauchender Schwefelsäure ausgesetzt. 1 Theil wurde mit 5 Theilen der letzteren so lange auf  $180^\circ$  erhitzt, bis eine Probe mit Wasser

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 131, 89; 154, 208.

nur noch eine Spur Trübung gab. Die sehr dunkle Flüssigkeit wurde darauf in das doppelte Volumen Wasser gegossen. Nach Entfernung geringer Ausscheidungen durch Filtration wurde mit Baryumcarbonat versetzt, jedoch nur in solcher Menge, dass die Schwefelsäure fast vollständig abgeschieden wurde. Das Filtrat wurde dann direkt mit kohlensaurem Kali neutralisirt und zur Krystallisation verdampft. Es wurde so ein braunrothes Kalisalz erhalten, welches unter dem Mikroskop wieder die Schwalbenschwanzwillinge erkennen liess. Das entwässerte Salz wurde behufs Ueberführung in das Chlorid mit Fünffachchlorphosphor behandelt. Die Reaktion musste schliesslich durch Erwärmen über der freien Flamme zu Ende geführt werden. Das erhaltene Chlorid krystallisirte aus Benzol in den beschriebenen lanzettförmigen Blättchen vom Schmelzpunkt  $215 - 220^{\circ}$ . Es liegt hier also das Azophenyldiparasulfonchlorid in der That vor.

Wenn es sich übrigens um die Darstellung der Disulfonsäure handelt, so kann nach meinen Erfahrungen kein Zweifel sein, dass man viel vortheilhafter von der Sulfanilinsäure als vom Azobenzol ausgeht.

Die von Janovsky und Limpricht erwähnten farblosen Krystalle erhielt ich ebenfalls bei der Sulfurirung von Azobenzol, als ich, um die Bildung von Monosulfonsäure möglichst zu vermeiden, die Temperatur auf etwa  $200^{\circ}$  steigen liess. Unter heftiger Gasentwicklung und Schwärzung der Masse erfolgte totale Zersetzung und beim Eingiessen in Wasser wurden Nadeln in reichlicher Menge erhalten, welche beim Umkrystallisiren schöne, farblose Blätter lieferten. Dieselben sind aber nichts anderes als Sulfanilinsäure, wie sich aus der Krystallform, der Verwitterbarkeit, den Löslichkeitsverhältnissen, dem Wassergehalt (gefunden 10.11 pCt. statt 9.42) und der Umwandlung in Tribromanilin ergab. Auch der von Janovsky angegebene Schwefelgehalt stimmt hiermit überein. Die Entstehung dieser Säure durch reducirende Einwirkung von schwefliger Säure auf Azophenyldisulfonsäure ist leicht verständlich. Auch Griess hat bereits eine, allerdings nicht so weit gehende Reduktionserscheinung in dem Auftreten von Hydrazophenylmonosulfonsäure<sup>1)</sup> bei der Darstellung seiner Säure beobachtet.

Zum Schluss mögen noch einige Beobachtungen über die Sulfanilinsäure hier angeführt werden.

Ausser der früher beschriebenen neuen Modifikation der Säure mit 2 Molekülen Krystallwasser, ist es mir jetzt auch gelungen, wasser-

<sup>1)</sup> Es ist auffallend, dass, wie Griess angiebt, die Hydrazophenylmonosulfonsäure gelb gefärbt ist; andererseits soll nach von Reiche (Ann. Chem. 203, 64) das  $\beta$ -Azobenzoltetrasulfonamid weiss sein.

freie Sulfanilinsäure krystallisirt zu erhalten, und zwar durch Krystallisation aus rauchender Salzsäure. Sie bildet etwa  $\frac{1}{2}$  mm grosse, anscheinend tetragonale (hemimorphe?) Pyramiden, welche durch grosse basische Endflächen abgestumpft sind. Dass hier wirklich Sulfanilinsäure vorlag, wurde durch qualitative Reaktionen, Ueberführung in gewöhnliche Sulfanilinsäure, sowie eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen:

0.2498 g gaben 17.0 ccm N bei  $6.5^{\circ}$  und 766.7 mm Druck; entsprechend 8.33 pCt. Berechnet 8.09 pCt.

Beim Erhitzen im Capillarrohr verkohlt sie allmählich, ebenso wie die gewöhnliche Säure, von  $280-300^{\circ}$  an <sup>1)</sup>).

Endlich beobachtete ich noch, dass das sulfanilinsäure Kali aus sehr concentrirter Lösung in Nadeln krystallisirt, welche beim Trocknen sich zusehends in kleine kompakte Krystalle der gewöhnlichen Art umwandeln. Es liegt hier zweifelsohne eine labile Modifikation des Salzes vor.

### 370. Clemens Zimmermann: Untersuchungen über Uran. Die Dampfdichte des Urano-Bromids und -Chlorids.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die klassischen Untersuchungen Péligot's <sup>2)</sup> über das Uran veranlassten in Folge des grossen Interesses, das sie erregten, verschiedene Chemiker zu weiteren Studien, welche sowohl die Darstellung und Analyse neuer Verbindungen jenes Elementes als auch die genauere Feststellung seines Atomgewichtes bezweckten. Da Péligot <sup>3)</sup> selbst durch die Analyse des Uranyloxalats und- acetats zur Atomgewichtszahl 120.0—120.16, Werthheim <sup>4)</sup> durch die des Uranylnatriumacetats zu 119.4 gelangten, Ebelmen <sup>5)</sup> aus der Gewichtszunahme des Uranoxyduls im Sauerstoffstrom 118.86 berechnete, nahm man in runder Zahl das Atomgewicht des genannten Metalles zu 120 an. Als aber später Mendelejeff in seiner gedankenreichen Abhandlung <sup>6)</sup>: „Die periodische Gesetzmässigkeit der che-

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit muss ich noch, eine in der Eingangs citirten Arbeit von mir gemachte Bemerkung corrigirend, hinzufügen, dass auch die *m*-( $\alpha$ )-Amidophenylsulfonsäure bereits von Bernds (diese Berichte VIII, 454; Ann. Chem. 177, 82) in wasserfreiem Zustand erhalten ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 41 und 43.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 22, 87.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 29, 209.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 48, 292.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. Supplementband 8, 133.