

122. Über Sulfosäuren von Poly-azobenzolen

(22. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

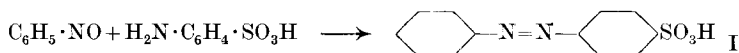
von **Paul Ruggli** und **Max Stäuble**.

(3. IX. 41.)

Vor drei Jahren wurde in einer Arbeit von *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*²⁾ die Kenntnis der niederen Azobenzole wie Azobenzol und p-Disazobenzol durch das Studium des p-Trisazobenzols und des p-Tetrakis-azobenzols (VIII) erweitert. Im Rahmen von Versuchen, welche den Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften und vor allem den Dispersitätsgrad von wasserlöslichen Verbindungen behandeln, war für uns die Kenntnis der Sulfosäuren dieser auxochromlosen niederen Poly-azobenzole von Interesse.

Wir beschreiben daher in dieser Arbeit ihre Sulfosäuren, soweit sie aus den fertigen Azoverbindungen durch direkte Sulfonierung zugänglich sind. Von andern Wegen kommt die Reduktion von aromatischen Nitro-sulfosäuren³⁾ oder die Oxydation von Aminosulfosäuren⁴⁾ nur zur Synthese von Abkömmlingen des einfachen Azobenzols in Frage. Die Entfernung von Aminogruppen aus sulfohaltigen Amino-azofarbstoffen ist in einigen Fällen möglich, dürfte aber schon in der Disazoreihe wegen Kupplungsschwierigkeiten auf Farbstoffe mit wenigstens einem Naphtalinkern beschränkt sein.

Wir haben ferner versucht, Azobenzol-mono-sulfosäure durch Kondensation von Nitrosobenzol mit Sulfanilsäure darzustellen, da solche Nitroso-Amin-Kondensationen bei Sulfosäuren anscheinend noch nicht ausgeführt sind. In der Tat gelingt die Kondensation beim Kochen in Eisessig enthaltendem Pyridin, wobei man zunächst das Pyridinsalz der Azobenzol-p-mono-sulfosäure (I) erhält.



Solche Kondensationen sollen an weiteren Beispielen geprüft werden⁵⁾, auch käme die Verwendung der noch nicht isolierten Nitrosobenzol-sulfosäuren⁶⁾ in Frage.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. **22**, 1170 (1939).

²⁾ Helv. **21**, 711 (1938). Vgl. dort die frühere Literatur.

³⁾ Durch Reduktion von m-Nitrobenzol-sulfosäure erhielten *A. Binz* und *G. Schroeter* die Azobenzol-m,m'-disulfosäure, B. **35**, 4227 (1902).

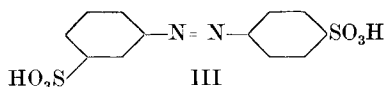
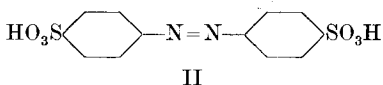
⁴⁾ *C. Laar* erhielt durch Oxydation von sulfanilsaurem Kalium mit Permanganat 30% Azobenzol-disulfosäure, B. **14**, 1928 (1881); J. pr. [2] **20**, 264 (1879).

⁵⁾ In der Literatur ist ein negativer Versuch zur Kondensation von Nitrosobenzol mit p-Amino-azobenzol-sulfosäure erwähnt, *Ch. Mills*, Soc. **67**, 929 (1895).

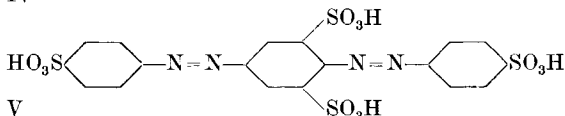
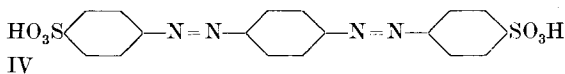
⁶⁾ Die drei Nitrosobenzol-sulfosäuren wurden von *H. Goldschmidt*, *E. Sunde* und *M. Eckardt*, Z. physikal. Ch. **56**, 27, 32, 412 (1906), durch Reduktion der Kaliumsalze der Nitro-sulfosäuren zur Phenylhydroxylaminstufe und Oxydation der letzteren mit tirierter Jodlösung als grüne Lösung erhalten.

Abweichend von ältern Arbeiten verwendeten wir bei den Sulfonierungen in der Regel 66-proz. Oleum; so konnten die früher bisweilen beobachteten Verkohlungen durch Herabsetzung der Temperatur vermieden werden.

Bei der Sulfonierung des einfachen Azobenzols können wir bestätigen, dass mit 20-proz. Oleum bei 75°, dann kurzem Erwärmen auf 130° die p-mono-Sulfosäure (I) entsteht¹⁾, während bei stärkerer Einwirkung, die wir mit 66-proz. Oleum bei 95—100° vornahmen, zu etwa gleichen Teilen die p,p'-Disulfosäure (II, dunkelrotes Kaliumsalz) und die m,p'-Disulfosäure (III, gelbes Kaliumsalz) gebildet werden. Ihre Trennung beruht auf der grösseren Löslichkeit des Kaliumsalzes der letzteren Säure. Wir wiederholten auch die Strukturbeweise durch reduktive Spaltung zu Sulfanilsäure (bei II) bzw. zu Sulfanil- und Metanilsäure (bei III).



Die Sulfonierung des p-Disazobenzols ist vor langer Zeit durch zweitägiges Erwärmen mit 30-proz. Oleum versucht worden, doch bleibt nach *Ch. Mills*²⁾ die Substanz hierbei unverändert. Wir beobachteten mit 20-proz. Oleum bei 140° eine Einwirkung, doch tritt bei dieser Temperatur schon teilweise Verkohlung ein; die reduktiven Spaltstücke weisen auf eine Tetrasulfosäure hin. Sehr glatt verläuft dagegen die Sulfonierung mit starkem Oleum schon bei 60°; es entsteht die p,p'-Disulfosäure (IV), die wir als Calcium-, Kalium- und Bariumsalz sowie als freie Säure analysiert haben. Ihre reduktive Spaltung ergibt erwartungsgemäss Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin.

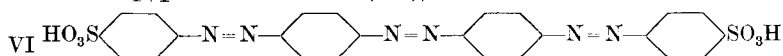


Aus den Mutterlaugen der Sulfonierung ist auf dem üblichen Wege über das leicht lösliche Calciumsalz das Kaliumsalz einer p-Disazobenzol-tetrasulfosäure (V) isolierbar. Diese Säure trägt an den äusseren Benzolkernen je eine p-Sulfogruppe, am mittleren Kern zwei zueinander m-ständige Sulfogruppen, da bei der reduktiven Spaltung neben Sulfanilsäure ausschliesslich p-Phenylendiamin-2,6-disulfosäure erhalten wird.

¹⁾ Die Mono-sulfosäure ist neuerdings von *A. Chruszczewski* und *C. Dobrowolski*, *Roczniki Chem.* **117**, 411 (1937) genauer untersucht worden.

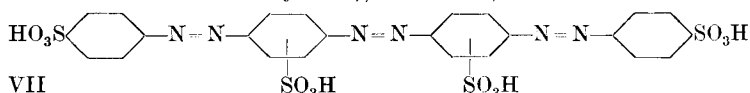
²⁾ *Soc.* **67**, 929 (1895); das Disazobenzol wurde damals als Di-p-diphenyl-disazophenylen bezeichnet.

p-Trisazobenzol ergibt mit starkem Oleum bei 55° als Hauptprodukt die p,p'-Disulfosäure (VI), isoliert als Di-kaliumsalz.



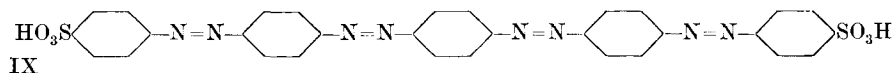
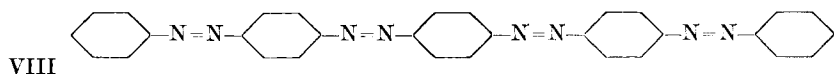
Dieses Salz gibt in Wasser trübe, d. h. kolloide Lösungen. Die Struktur geht aus der Isolierung von 1,8 Mol p-Phenylen-diamin und 1,6 Mol Sulfanilsäure bei der reduktiven Spaltung hervor.

Aus der Mutterlauge lässt sich eine p,p',μ,μ'-Tetrasulfosäure (VII, als Calciumsalz analysiert), isolieren,

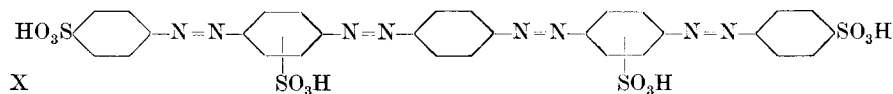


deren Kaliumsalz bei der reduktiven Spaltung 1,7 Mol p-Phenylen-diamin-sulfosäure und 1,4 Mol Sulfanilsäure lieferte. Daraus geht hervor, dass alle vier Kerne einfach sulfoniert sind. Die genaue Stellung der Sulfogruppen an den mittleren Kernen bleibt noch offen; von den drei möglichen Isomeren liegt wahrscheinlich eine der symmetrisch gebauten Formen vor.

Bei dem etwas umständlich darzustellenden p-Tetrakis-azobenzol (VIII) wurde die p,p'-Disulfosäure (IX) als Kaliumsalz isoliert. Die Reduktion ergibt erwartungsgemäss nur p-Phenylen-diamin und Sulfanilsäure. Das Kaliumsalz dieser Disulfosäure (IX) bildet in Wasser eine trübe kolloide Lösung, die in der Kälte zu einem Gel erstarrt.



In der Sulfonierungs-Mutterlauge findet sich noch eine Tetrasulfosäure der Formel X, die wegen ihrer geringen Menge noch nicht in fester Form isoliert wurde, aber die Spaltprodukte Sulfanilsäure, p-Phenylen-diamin-sulfosäure und freies p-Phenylen-diamin ergab.



Über die Eigenschaften der Kaliumsalze sämtlicher beschriebener Sulfosäuren sei erwähnt, dass die Abkömmlinge des Azo- und Disazobenzols hochdispers sind und rasch, d. h. ungefähr mit der Geschwindigkeit eines einfachen Säurefarbstoffs durch Gelatine-gallerte diffundieren. Die Kaliumsalze der beschriebenen Disulfosäuren des Trisazobenzols (VI) und des Tetrakis-azobenzols (IX) sind jedoch kolloid und wandern äusserst langsam durch 2-proz. Gelatine-gallerte; sie zeigen nach 24 Stunden an der Grenzfläche allmählich

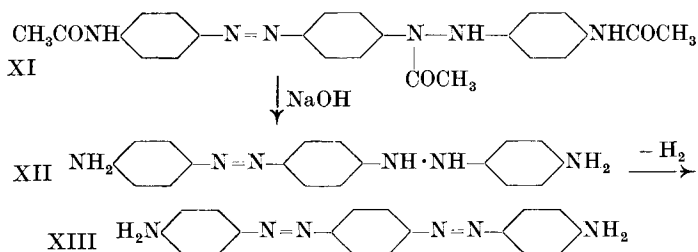
eine geringe Flockung. Beim Kaliumsalz der Tetrakis-azobenzol-disulfosäure (IX) zeigt sich der kolloide Charakter, wie erwähnt, auch in der Gelbildung beim Erkalten. Das adsorptive Verhalten wird noch geprüft.

Erwähnt sei noch die Lösungsfarbe der Azobenzole (einschliesslich ihrer Sulfosäuren) in konz. Schwefelsäure (2,5-proz. Lösung).

Azobenzol	in H_2SO_4 orangestichig gelb
p-Disazobenzol	in H_2SO_4 rein blutrot
p-Trisazobenzol	in H_2SO_4 rein violett
p-Tetrakis-azobenzol	in H_2SO_4 rein blau, in Oleum allmählich violett werdend (höheres Anlagerungsprodukt?), beim Absaugen des SO_3 wieder rein blau.

Die bisherigen Beobachtungen über die Sulfonierung weisen darauf hin, dass bei den untersuchten niederen Poly-azobenzolen („Oligo-azobenzole“) zunächst die Aussenkerne, die ja nur einer Azogruppe benachbart sind, p-substituiert werden¹⁾, worauf die Sulfonierung nach der Mitte fortschreitet. Dies entspricht der auch früher²⁾ gemachten Erfahrung, dass die Azogruppe, obwohl sie weitere Substituenten nach Para dirigiert, die Reaktionsfähigkeit des Kernes vermindert. Die Beobachtungen sollen durch Darstellung isomerer Sulfosäuren erweitert werden, um bei den Isomeren und Homologen neben der Molekulargrösse den Einfluss von Zahl und Stellung der Sulfogruppen auf die Eigenschaften, namentlich den Dispersitätsgrad und das adsorptive Verhalten zu untersuchen.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass bei der über 6 Stufen verlaufenden Darstellung des Tetrakis-azobenzols (VIII) einige Verbesserungen angebracht wurden (vgl. Experimentellen Teil). Dabei wurde aus einem der Zwischenprodukte, dem p,p'-Diamino-azo-azoxybenzol bei der katalytischen Reduktion eine neue Substanz, das p,p'-Diamino-azo-hydrazo-benzol (XII) als Triacetylderivat (XI) in gelben Krystallen gefasst. Bei der alkalischen Abspaltung der Acetyl-



¹⁾ Eine Ausnahme ist die Bildung der m,p'- neben p,p'-Disulfosäure beim einfachen Azobenzol.

²⁾ J. Burns, H. Mc Combie und H. A. Scarborough, Soc. 1928, II. 2930.

gruppen wird die Hydrazogruppe bei der üblichen Aufarbeitung zu p,p'-Diamino-disazo-benzol (XIII) dehydriert.

Dem Kuratorium der *Ciba*-Stiftung und der *J. Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Azobenzol-p-sulfosäure (I)¹⁾.

10 g Azobenzol werden unter Rühren in etwa 5 Minuten in 50 g 20-proz. Oleum eingetragen, wobei die Temperatur auf 75° steigt, und anschliessend im Ölbad kurz auf 130° erhitzt. Nach Erkalten giesst man die tiefrote Lösung vorsichtig in 300 cm³ Eiswasser, wobei sofort goldgelbe Blättchen krystallisieren, die nach Stehen über Nacht abgesaugt und auf Ton gestrichen werden, Ausbeute 90% der Theorie, Smp. 129°. Zur Reinigung löst man die Substanz in 300 cm³ kochendem destilliertem Wasser und versetzt mit 25 cm³ konz. Salzsäure. Beim Erkalten krystallisieren grosse durchsichtige orangegelbe Blätter (8 g), die mit wenig Wasser gewaschen werden. Die Bestimmung des Krystallwassers bei 110° bestätigte die von *P. Griess* angegebene Formel eines Trihydrats, die auch mit der Titration übereinstimmt.

0,4155 g Subst. verbrauchten 13,0 cm³ 0,1-n. Natronlange
C₁₂H₁₀O₃N₂S, 3 H₂O Ber. Äq.-Gew. 316 Gef. Äq.-Gew. 313

Azobenzol-disulfosäuren (II und III).

Da *H. Limpricht* bei 2-stündigem Sulfonieren mit „rauchender Schwefelsäure“ (vernünftig 20-proz.) bei 150—170° vor einer Oxydation (Entwicklung von Schwefeldioxyd) warnt, bevorzugen wir eine niedrigere Temperatur (95—100°), kürzere Zeit (1 Stunde) und verwenden dafür 66-proz. Oleum. Man erhält dann nicht die vom genannten Autor beschriebene braune dickkölige Masse (beginnende Verkohlung), sondern eine klare dunkelrote Lösung.

10 g Azobenzol werden innert 5 Minuten in 60 g 66-proz. Oleum eingetragen und darauf im Ölbad 1 Stunde auf 95—100° Innentemperatur erwärmt. Da hierbei viel Schwefeltrioxyd entweicht, kann man die dunkelrote Sulfonierungsmasse nach Erkalten ohne zu lebhaftes Reaktion in einen Liter Eiswasser eintropfen²⁾. Nach Erwärmen auf 80° trägt man Calciumhydroxydbrei bis zur schwach alkalischen Reaktion ein und saugt heiss das schwach rötlich gefärbte Calciumsulfat ab³⁾. Man dampft das Filtrat auf 50 cm³ ein, filtriert nochmals und dampft zwecks besserer Trennung zunächst auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Die noch etwas Gips enthaltenden Calciumsalze, welche sich erst unterhalb des Volums von 50 cm³ in dunklen Krusten ausgeschieden haben, werden nun pulverisiert und durch viermaliges Auskochen mit je einem Liter Wasser gelöst. Nach Filtration wird die gesamte Flüssigkeit auf 2 Liter eingedampft und

¹⁾ Zur Sulfonierung des Azobenzols vgl. *P. Griess*, A. **131**, 89 (1864); **154**, 208 (1870); *H. Limpricht*, B. **14**, 1365 (1881); **15**, 1155 (1882); *A. Chrzaszszewska* und *C. Dobrowolski*, Roczniki Chem. **17**, 411 (1937); C. **1938**, I. 873.

²⁾ Zweckmässig ist auch hier vor dem Eingiessen das bei den späteren Präparaten beschriebene Absaugen der SO₃-Dämpfe.

³⁾ Durch Auskochen mit einem Liter Wasser kann man in der unten beschriebenen Weise daraus noch 0,5—0,7 g Disulfosäuren gewinnen.

mit konz. Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Nach Erkalten wird das Calciumcarbonat abfiltriert und die Lösung auf 300 cm³ eingedampft.

Es muss nun eine gemeinsame Krystallisation der Isomeren verhindert werden, da sich die Krystallisate sonst nur durch sechsmaliges Umlösen trennen lassen. Es ist also zweckmässig, nunmehr sehr langsam, d. h. im Thermostaten von 40° einzudampfen und die dunkelroten Nadeln des Kaliumsalzes der reinen p,p'-Verbindung (II) von Zeit zu Zeit abzufiltrieren, bis das Volum 30 cm³ beträgt, Ausbeute 13 g. Sollten die letzten Krystallisate gelbe Anteile enthalten, so kann man diese durch Auskochen mit Eisessig weglösen. Das Kaliumsalz der p,p'-Disulfosäure (II) wird aus der 12-fachen Menge Wasser umkrystallisiert als Trihydrat¹⁾ erhalten, das mit Alkohol und Äther gewaschen nach halbstündigem Liegen an der Luft analysiert wurde.

0,7993 g Subst. verloren bei 110° 0,0909 g H₂O

C₁₂H₈O₆N₂S₂K₂ · 3 H₂O Ber. H₂O 11,44 Gef. H₂O 11,37%

Das Kaliumsalz der m,p'-Disulfosäure (III) wird in feinen gelben Nadeln erhalten, wenn man die obige Mutterlauge (30 cm³) bis auf 15 cm³ eindampft und erkalten lässt, Ausbeute 9–10 g. Die Substanz wird aus 85-proz. Essigsäure umkrystallisiert und mit heissem Alkohol gewaschen. Durch den Alkohol tritt bereits teilweise Verwitterung ein; man entwässert daher vollständig durch einstündiges Erhitzen auf 110°.

p-Disazobenzol-p,p'-disulfosäure (IV).

2 g Disazobenzol²⁾ werden im Laufe von 5 Minuten in 24 g 66-proz. Oleum eingetragen, das sich in einem Rundkolben befindet. Unter Selbsterwärmen auf etwa 40° entsteht eine dunkelrote klare Lösung, die unter gelegentlichem Umschwenken eine Stunde im Glycerinbad auf 60° Innentemperatur erwärmt wird. Dann wird bei derselben Temperatur eine Stunde lang ein mit konz. Schwefelsäure getrockneter Luftstrom durchgesaugt, um das Schwefeltrioxyd möglichst zu entfernen, und nach Erkalten vorsichtig in 2 Liter Leitungswasser eingetragen. Bei 80° wird mit Kalkbrei neutralisiert, das Calciumsulfat heiss abgesaugt und das rote Filtrat auf 500 cm³ eingedampft. Man filtriert nochmals heiss; beim Stehen über Nacht krystallisieren 1,4 g Calciumsalz der Disazobenzol-p,p'-disulfosäure in orangefarbenen seideglänzenden Nadeln. Bei weiterem Einengen auf 50 cm³ erhält man weitere 0,1 g³⁾. Das aus heissem Wasser umkrystallisierte Calciumsalz (1 g: 400 cm³ destilliertes Wasser) ent-

¹⁾ H. Limpricht fand bei einem schwach verwitterten Präparat 2,5 Mol Wasser.

²⁾ Vgl. *Helv.* **21**, 720 (1938). Das Disazobenzol kann nicht nur aus Dioxan, sondern auch aus viel Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden.

³⁾ Das Filtrat dient zur Gewinnung der Tetra-sulfosäure.

hält 6 Mol Krystallwasser, die erst im Vakuum bei 150° vollständig entweichen.

2,940 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (18°, 739 mm)
 5,165; 4,756 mg Subst. gaben 1,180; 1,070 mg CaSO₄
 0,5674 g Subst. verloren 0,1040 g H₂O
 C₁₈H₁₂O₆N₄S₂Ca, 6 H₂O Ber. N 9,46 Ca 6,77 H₂O 18,25%
 Gef. „ 9,47 „ 6,73; 6,62 „ 18,33%

Dikaliumsalz. 1 g reines Calciumsalz wird in 350 cm³ heissem Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcarbonat versetzt und nach Erkalten vom (farblosen) Calciumcarbonat abfiltriert. Das rote Filtrat wird auf 25 cm³ eingedampft und vorsichtig mit etwa 10 cm³ Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt¹⁾. Beim Kühlen und Reiben krystallisieren 0,9 g orangegelbe, haarfeine Nadeln, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Sie verwittern an der Luft und werden daher durch einstündiges Erhitzen auf 110° entwässert, worauf sie ein rotes Pulver bilden.

3,250 mg Subst. gaben 0,302 cm³ N₂ (17°, 738 mm)
 5,145; 5,802 mg Subst. gaben 1,710; 1,945 mg K₂SO₄
 C₁₈H₁₂O₆N₄S₂K₂ Ber. N 10,73 K 14,97%
 Gef. „ 10,62 „ 14,91; 15,04%

Reduktive Spaltung. 0,5 g Kaliumsalz wurden in 10 cm³ kochendem Wasser gelöst und durch allmähliches Einstreuen von Natriumdithionit entfärbt. Darauf wurde mit wenigen Tropfen konz. Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der getrocknete und verdunstete Äther hinterliess 0,09 g p-Phenylendiamin, das im Dunkeln in farblosen Blättchen vom richtigen Smp. 147° krystallisierte und auch als Diacetylderivat vom Smp. 303° identifiziert wurde. Ausbeute 0,9 Mol statt 1 Mol. Die alkalische Reduktionslösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Vakuum bis fast zur Trockne eingedampft, darauf mit wenig Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und gekühlt. Ausbeute 0,30 g einheitliche Tafeln von Sulfanilsäure, leicht zu unterscheiden von den Nadeln der Metanilsäure, Ausbeute 1,8 Mol statt 2,0 Mol.

Freie p-Disazobenzol-p,p'-disulfosäure (IV). Eine direkte Darstellung des Bariumsalzes durch Aufarbeitung einer Sulfonierungsmasse mit Bariumhydroxyd gelingt nicht, weil beide Bariumsalze, auch das der Tetrasulfosäure, sehr schwerlöslich sind und zudem vom reichlich entstehenden Bariumsulfat zu stark adsorbiert werden. Man arbeitet daher, wie oben beschrieben, mit Calciumhydroxyd auf, gewinnt das Calciumsalz der Disulfosäure und krystallisiert es aus Wasser um. 2 g lufttrockenes Hexahydrat werden nun in einem Liter heissen Wassers gelöst und mit einer Lösung von 2 g Bariumchlorid (etwa dem Doppelten der berechneten Menge) versetzt. Das Bariumsalz der Disulfosäure krystallisiert schon in der Wärme langsam aus und wird nach Erkalten abgesaugt und ausgewaschen. Da die leuchtend roten Krystalle an der Luft rasch verwittern, werden sie durch einstündiges Erhitzen auf 110° entwässert, worauf sie ein orangefarbenes Pulver bilden.

3,841 mg Subst. gaben 1,550 mg BaSO₄
 C₁₈H₁₂O₆N₄S₂Ba Ber. Ba 23,62 Gef. Ba 23,75%

¹⁾ Bei raschem Zusatz wird die Fällung amorph.

Etwa 2 g werden in einem halben Liter Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure¹⁾ versetzt. Das Filtrat vom Bariumsulfat wird auf 5 cm³ eingedampft und über Schwefelsäure im Exsikkator eingedunstet. Nach 2—3 Tagen entsteht ein dicker Krystallbrei, der abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet wird. Die schwach hygroskopische Substanz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet. Violettes Krystallpulver vom Smp. 157°.

4,308 mg Subst. gaben 0,455 cm³ N₂ (22°, 741 mm)

C₁₈H₁₄O₆N₄S₂ Ber. N 12,57 Gef. N 12,48%

p-Disazobenzol-tetrasulfosäure (V).

Die Sulfonierung von 2 g p-Disazobenzol wird wie oben ausgeführt und bei der Aufarbeitung nach Entfernung des Calciumsulfats und Krystallisation des Calciumsalzes der Disulfosäure (1,5 g) die Mutterlauge auf dem Wasserbad vollständig zur Trockne eingedampft, wobei das Calciumsalz der Tetrasulfosäure vermischt mit Calciumsulfat als hygroskopische Kruste zurückbleibt. Diese wird zweimal mit je 20 cm³ kaltem Wasser verrieben und das Filtrat vom Calciumsulfat bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumcarbonat versetzt. Nach Absaugen von etwas Calciumcarbonat und Einengen der dunkelroten Lösung auf 5 cm³ versetzt man mit 100 cm³ Alkohol und kühlt mit Eis. Das Kaliumsalz der Tetrasulfosäure setzt sich als dunkelgelbes Pulver ab, das nach Absaugen mit Äther gewaschen und auf dem Wasserbad von Krystallwasser befreit wird, wobei die Farbe braungelb wird. Das Salz ist viel weniger hygroskopisch als das Calciumsalz; zur Analyse wurde es bei 110° im Vakuum getrocknet.

4,225 mg Subst. gaben 0,271 cm³ N₂ (20°, 740 mm)

5,642 mg Subst. gaben 2,595 mg K₂SO₄

C₁₈H₁₀O₁₂N₄S₄K₄ Ber. N 7,39 K 20,61%

Gef. „ 7,28 „ 20,64%

Reduktive Spaltung. 1 g Kaliumsalz wird in 15 cm³ heissem Wasser tropfenweise mit salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung versetzt, wobei zunächst eine Violettfärbung (Hydrazo-azo-körper?) und schliesslich Entfärbung eintritt. Nach Eindampfen auf 4 cm³ und Erkalten krystallisieren 0,32 g der bekannten p-Phenylendiamin-2,6-disulfosäure in farblosen Nadeln, welche in alkalischer Lösung blaue Fluoreszenz zeigen. Ausbeute 0,9 Mol statt 1 Mol. Aus dem Filtrat wird die Salzsäure durch Eindampfen mit 3 cm³ 50-proz. Schwefelsäure im Vakuum vertrieben und die Mischung von Sulfanilsäure und Zinnsalz mit einigen Tropfen heissen Wassers gelöst. Beim Kühlen und Stehen krystallisieren 0,38 g Tafeln von Sulfanilsäure, Ausbeute 1,7 Mol statt 2,0 Mol. Sie geben mit Brom das schwerlösliche Tribromanilin zum Unterschied von Metanilsäure, welche hierbei in die lösliche Tribrom-metanilsäure übergeht.

¹⁾ Man kann auch etwas zu wenig Schwefelsäure nehmen und nachher die freie Disulfosäure von einer Spur ihres Bariumsalzes durch Lösen in Alkohol trennen, worin das Salz völlig unlöslich ist.

p-Trisazobenzol-p,p'-disulfosäure (VI).

1 g gepulvertes Trisazobenzol¹⁾ vom Smp. 232° werden in 5 Minuten sehr vorsichtig — bei raschem Eintragen tritt Zischen unter Verkohlungen ein — unter Rühren in 15 g 66-proz. Oleum eingetragen, wobei die Temperatur auf 45° steigt. Die rein violette Masse wird im Glycerinbad auf 55° erwärmt, wobei sie klar wird. Nachdem man die Innentemperatur 1 Stunde auf dieser Höhe gehalten hat, saugt man 1 Stunde lang an der Pumpe einen trockenen Luftstrom mittels einer Kapillare hindurch (zum Schluss bei 20 mm Druck), lässt erkalten und bringt die sirupöse violette Lösung in einen Liter destilliertes Wasser, wobei eine rotbraune Lösung entsteht.

Da das Calciumsalz zu schwer löslich ist (schwerer als Calciumsulfat), versetzt man die Lösung bei 80°²⁾ mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion. Schon in der Wärme beginnt die Krystallisation des Dikaliumsalzes; nach Erkalten und Stehen über Nacht wird das braune Pulver abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen, 1,4 g. Beim Umkrystallisieren aus 30 cm³ Wasser erhält man es als braunes Krystallpulver; zweckmässiger löst man es in 250 cm³ Wasser und dampft unter Rühren auf 30 cm³ ein, worauf beim Erkalten sehr feine verfilzte hellrotbraune Nadelchen ausfallen. Es liegt das Tetrahydrat des Dikaliumsalzes vor.

0,3363 g Subst. verloren bei 120° 0,0345 g H₂O
 $C_{24}H_{16}O_6N_6S_2K_2 \cdot 4 H_2O$ Ber. H₂O 10,31 Gef. H₂O 10,26%
 3,342 mg wasserfreie Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (21°, 737 mm)
 5,920; 4,533 mg Subst. gaben 1,625; 1,240 mg K₂SO₄
 $C_{24}H_{16}O_6N_6S_2K_2$ Ber. N 13,42 K 12,48%
 Gef. „ 13,21 „ 12,33; 12,27%

Die Lösungen des Kaliumsalzes sind in der Durchsicht klar orangegelb, in der Aufsicht trüb und rotbraun, offenbar wegen ihres kolloiden Charakters. Durch Filtrieren oder Behandlung mit Tierkohle verschwindet die Trübung nicht.

Reduktive Spaltung. 1 g Kaliumsalz wird mit 15 cm³ heissen Wassers versetzt und in der Siedehitze mit etwa 0,5 g Natriumthionit entfärbt. Nach Zusatz eines Tropfens konz. Natronlauge wird ausgeäthert; der getrocknete Äther hinterlässt 0,3 g p-Phenylendiamin in farblosen Blättchen, Ausbeute 1,8 Mol statt 2,0 Mol; das Diacetylderivat zeigte den richtigen Smp. 302°. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Vakuum bis fast zur Trockne eingedampft. Nach Aufnehmen in wenig warmem Wasser wird vom Schwefel abfiltriert; es krystallisieren 0,43 g Sulfanilsäure in farblosen Tafeln. Ausbeute 1,6 Mol statt 2,0 Mol.

¹⁾ P. Ruggli und Ch. Petitjean, *Helv.* **21**, 723 (1938); vgl. auch B. Valori, *Atti accad. Lincei* [5] **23**, II. 212 (1914). Die Rohprodukte enthalten bisweilen noch p,p'-Diaminoazobenzol und bleiben dann pulvrig. Durch Aufkochen mit der 20-fachen Menge Alkohol wird das Diaminoazobenzol gelöst; nach Erkalten wird das in Alkohol schwerlösliche Trisazobenzol abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert.

²⁾ In der Kälte würde das Kaliumsalz durch das gleichzeitig gebildete Kaliumsulfat zu schnell ausgefällt.

p-Trisazobenzol-p,p',μ,μ'-tetrasulfosäure (VII).

1 g Trisazobenzol wird wie vorher sulfoniert und nach Eingiessen in Wasser bei 80° mit Calciumhydroxyd neutralisiert. Nach Erkalten wird das Calciumsulfat und das schwerlösliche Calciumsalz der Disulfosäure abgesaugt und das Filtrat unter zeitweisem Filtrieren bis zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit wenig kaltem destilliertem Wasser auf, filtriert nochmals und dampft wieder zur Trockne ein, Ausbeute 0,2 g¹). Die dunkel rotbraune hygroskopische Substanz wird gepulvert und 1 Stunde bei 110° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es liegt das wasserfreie Dicalciumsalz der Tetrasulfosäure vor.

4,281 mg Subst. gaben 1,504 mg CaSO₄
C₂₄H₁₄O₁₂N₆S₄Ca₂ Ber. Ca 10,19 Gef. 10,34%

Durch Einwirkung von Kaliumcarbonat, Filtrieren, Eindampfen und Zusatz von Alkohol wird das Tetrakaliumsalz als rotes Pulver erhalten. Es zerfließt auf dem Wasserbad unter Abgabe von Alkohol und wird darauf wieder fest und dunkel rotbraun. Das Präparat enthielt etwas Kaliumcarbonat; die Reindarstellung würde mehr Substanz erfordern. Die reduktive Spaltung ergab 1,7 Mol p-Phenylendiamin-sulfosäure und 1,4 Mol Sulfanilsäure.

p-Tetrakis-azobenzol-p,p'-disulfosäure (IX).

1 g pulverisiertes Tetrakis-azobenzol (VIII) wird im Laufe von 10 Minuten sehr vorsichtig²) unter Rühren in 15 g 66-proz. Oleum eingetragen. Hierbei steigt die Temperatur auf 35°, wobei die anfangs blaue Lösung schliesslich violett wird. Man erhitzt eine Stunde im Glycerinbad unter zeitweisem Rühren auf 60—65° und saugt bei derselben Temperatur eine weitere Stunde einen trockenen Luftstrom hindurch, wobei die Lösung wieder blau wird. Die Masse ist nun etwas dickflüssiger als in den andern Fällen (anscheinend abhängig von der Zahl der Azogruppen). Man giesst sie unter Rühren in 1 Liter destilliertes Wasser und versetzt bei 80° mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion.

Schon in der Wärme beginnt die Krystallisation des braunroten Kaliumsalzes³), das nach Stehen über Nacht abgesaugt wird, Rohausbeute 1,4 g⁴). (Das Filtrat vgl. unten.) Die Substanz bildet mit

¹) Durch stärkere Sulfonierung (höhere Temperatur) kann die Ausbeute zugunsten der Tetrasulfosäure verschoben werden.

²) Bei unvorsichtigem Eintragen tritt die Verkohlung leichter als beim Trisazokörper ein.

³) Obwohl dasselbe, wie später gezeigt, in 50 cm³ heissem Wasser (kolloid) löslich ist, fällt es hier aus einem Liter Wasser aus, da es durch das reichlich vorhandene Kaliumsulfat ausgesalzen wird.

⁴) Die wirkliche Ausbeute ist etwas geringer, da das Präparat etwa 0,1—0,2 g Kaliumsulfat enthält.

50 cm³ heissem Wasser eine trübe braunrote kolloide Lösung, die auch durch Zusatz von mehr Wasser nicht klar wird. Beim Erkalten erstarrt die Lösung ohne eigentliche Abscheidung zu einem braun-roten steifen Gel, das beim Umkehren der Schale nicht herausfällt und nur bei starkem Schütteln beweglich ist. Beim Saugen auf der Nutsche geht die Masse langsam, aber unverändert und ohne Rückstand durch ein Papierfilter. Eine Glassinternutsche (*Schott* 1G4) wird bald verstopft. Im Trockenschrank bei 110° schrumpft das Gel rasch und hinterlässt eine harte Masse, die sich zu einem dunkel-braunen Pulver zerreiben lässt.

Zur Prüfung der Reversibilität des kolloiden Charakters wurden 0,4 g des trockenen Pulvers in 15 cm³ heissem Wasser gelöst. Die trübe Lösung gab beim Stehen über Nacht einen Niederschlag. Nach Verdünnen auf das doppelte Volum, Aufkochen und Eindampfen auf dem Wasserbad bis auf 10 cm³ bildete sich beim Erkalten wieder das Gel. Offenbar ist längeres Erwärmen zur Rückbildung des kolloiden Zustandes nötig. Das Gel dieser Zusammensetzung ist bei 20° steif, bei 30° giessbar und bei 40° eine dünnflüssige trübe Lösung.

Zur Reinigung wurde die heisse verdünnte Lösung mit Kalium-acetat gefällt; nach Stehen über Nacht waren die rotbraunen Flocken gut filtrierbar. Sie wurden auf dem Wasserbad getrocknet, frisch pulverisiert, zur Entfernung von Acetat mit Alkohol ausgekocht und bei 110° getrocknet.

3,415 mg Subst. gaben 0,462 cm³ N₂ (21°, 739 mm)

6,423 mg Subst. gaben 1,523 mg K₂SO₄

C₃₀H₂₀O₆N₈S₂K₂ Ber. N 15,34 K 10,71%

Gef. „ 15,27 „ 10,64%

Die reduktive Spaltung zeigte, dass keine p-Phenylen-diamin-mono- oder -disulfosäure, sondern nur p-Phenylendiamin (2,7 Mol) und Sulfanilsäure (1,8 Mol) isolierbar sind. Demnach liegt die p,p'-Disulfosäure vor.

Das oben erwähnte Filtrat kann trotz intensiv roter Färbung mit Rücksicht auf die bisherige Ausbeute nur noch wenig Substanz enthalten. Es wird auf 100 cm³ eingedampft. Beim Stehen über Nacht fällt noch eine geringe Menge der erwähnten Disulfosäure aus. Das Filtrat ist jetzt klar und dunkelrot (vorher braunrot). Beim stufenweisen Eindampfen krystallisiert Kaliumsulfat in langen Prismen, deren letzte Anteile rot gefärbt sind, ohne dass sich das Kaliumsalz der in geringer Menge vorhandenen höheren Sulfosäure in fester Form isolieren liesse. Doch wurde bei der reduktiven Spaltung der roten Lösung p-Phenylendiamin-sulfosäure, p-Phenylen-diamin und Sulfanilsäure im ungefähren Verhältnis 2 Mol : 1 Mol : 2 Mol gefunden. Demnach dürfte eine Tetrasulfosäure (X) mit sulfofreiem Mittelkern vorliegen.

Zur Methodik der reduktiven Aufspaltung.

In der Regel wurden die Reduktionen mit 1 g Substanz ausgeführt. Wenn höhere Sulfonierungsprodukte vorlagen, die p-Phenylendiamin-sulfosäure oder -disulfosäure ergaben, wurde meist mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure reduziert, weil dann die Phenylendiamin-sulfosäuren direkt ausfallen. Aus deren Filtrat wurde durch Eindampfen mit wenig 25-proz. Schwefelsäure (zur Vertreibung der Salzsäure) im evakuierten Heizexsikkator bis fast zur Trockne die Sulfanilsäure gefällt. Da sie noch Zinnsalz enthält, wird der Rück-

stand mit sehr wenig heissem Wasser bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten und Kühlen auf 0° krystallisiert die Sulfanilsäure zinnfrei in schönen Tafeln.

Ist freies p-Phenylendiamin zu erwarten, so reduziert man besser mit alkalischem Natriumdithionit und gewinnt durch alkalisches Ausäthern das freie Diamin. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der ausfallende Schwefel abfiltriert. Nach Eindampfen des Filtrats auf 4—5 cm³ krystallisiert beim Erkalten die Sulfanilsäure.

Erwartet man alle genannten Spaltprodukte nebeneinander, so werden am besten zwei Ansätze durchgeführt: im Zinn(II)-chlorid-Ansatz isoliert man die Phenylendiamin-sulfosäuren und die Sulfanilsäure, im Natriumdithionit-Ansatz freies Phenylendiamin und Sulfanilsäure.

p-Tetrakis-azobenzol (VIII) und Triacetyl-p,p'-diamino-azo-hydrazobenzol (XI).

Die Darstellung des Tetrakis-azobenzols¹⁾ ging aus vom p-Dinitrosobenzol über p,p'-Di-acetamino-azo-azoxy-benzol (S. 726, enthält etwa 20% der Disazoverbindung), Verseifung (S. 727) zu p,p'-Di-amino-azo-azoxy-benzol (ebenfalls etwa 20% Disazoverbindung enthaltend), Hydrierung²⁾ (S. 728) zum „Azohydrat“ und Wasserabspaltung (S. 729) mit Essigsäure-anhydrid unter gleichzeitiger Acetylierung zum Di-acetamino-disazobenzol, Verseifung (S. 729) zum freien p,p'-Diamino-disazo-benzol, das schliesslich mit 2 Molekeln Nitrosobenzol zum p-Tetrakis-azobenzol (S. 729, 730) kondensiert wird.

Bei der erwähnten katalytischen Hydrierung betrug die Wasserstoffaufnahme bei 5 g Diamino-azo-azoxybenzol (20% Disazo enthaltend) 395 cm³ statt 340 cm³ (berechnet für reinen Azo-azoxykörper), war also zu hoch. Entsprechend wurde bei der acetylierenden Wasserabspaltung neben dem Di-acetamino-disazo-benzol mit etwa 25% Ausbeute das Diamino-azo-hydrazo-benzol als Triacetylderivat (XI) erhalten.

Die Isolierung erfolgte so, dass die Acetylierungsflüssigkeit nach 30 Minuten langem Kochen im Stickstoffstrom erkalten gelassen wurde. Dabei krystallisierte sehr reines Di-acetamino-disazo-benzol vom Smp. 325°; ein weiterer Anteil wurde beim Einengen auf 15 cm³ erhalten. Wird nun das Filtrat mit heissem Wasser ausgespritzt, so fallen 1,8 g eines zunächst braunstichig gelben Niederschlags vom Triacetylderivat des p,p'-Diamino-azo-hydrazobenzols (XI) aus. Da direkte Umkrystallisationsversuche ungünstig verliefen, wurden 0,2 g in 5 cm³ heissem Nitrobenzol gelöst, mit wenig Tierkohle versetzt und nach Temperaturabfall auf 100° in 800 cm³ heisses Wasser filtriert. Man kochte das Nitrobenzol weg — einzelne Harztropfen an der Wand bleiben unberücksichtigt — bis das Volum

¹⁾ P. Ruggli und Ch. Petitjean, *Helv.* **21**, 726—730 (1938); die im obigen Text genannten Seitenzahlen beziehen sich auf diese Arbeit.

²⁾ Hier verwendeten wir weniger Pyridin; 5 g konnten in 60 cm³ Pyridin mit Raney-Nickel (4 g alkoholflecht) hydriert werden.

auf 100 cm³ gefallen war. Zum Schluss entsteht dann eine (kolloide oder übersättigte) gelbe wässrige Lösung, aus der beim Reiben mit dem Glasstab in der Hitze schöne, stark glänzende, rein gelbe Blättchen vom Smp. 218⁰ krystallisieren. Ausbeute 0,15 g (aus 0,2 g).

3,215 mg Subst. gaben 0,445 cm³ N₂ (22⁰, 743 mm)

C₂₄H₂₄O₃N₆ Ber. N 15,59 Gef. N 15,66%

Verseifung. 1,4 g Substanz werden mit 30 cm³ 1,4-n. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd und 2 cm³ Pyridin 1 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Nach wenigen Minuten löst sich die Suspension unter Verseifung mit dunkelroter Farbe. Man engt bis auf 15 cm³ ein, worauf über Nacht 0,74 g reines violettrotes Diamino-disazo-benzol (XIII) vom Smp. 256⁰ krystallisieren. Die eine Hydrazogruppe ist hierbei durch Dehydrierung an der Luft ebenfalls in eine Azogruppe verwandelt worden. Durch Ausspritzen mit heissem Wasser erhält man weitere 0,24 g. Gesamtausbeute 98% der Theorie.

Die Kondensation¹⁾ des Diamino-disazobenzols (XIII) mit überschüssigem Nitrosobenzol zu Tetrakis-azobenzol (VIII) lässt sich folgendermassen verbessern: 2,2 g pulverisiertes Diamino-disazobenzol werden in 25 cm³ Eisessig bei 60⁰ nahezu gelöst und mit der gleichfalls 60⁰ warmen Lösung von 5,5 g Nitrosobenzol in 10 cm³ Eisessig versetzt, worauf man unter zeitweisem Rühren 1 Stunde im kochenden Wasserbad erwärmt. Schon nach 5—10 Minuten beginnt die Krystallisation des Tetrakis-azobenzols. Nach Erkalten wird der braune Krystallbrei abgesaugt und mit 100 cm³ Alkohol ausgekocht, wobei das Tetrakis-azobenzol ungelöst bleibt, Ausbeute 3,2 g oder 93 % der Theorie. Das Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ist verlustreich.

Das Tetrakis-azobenzol löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Diese Farbreaktion ist zur Prüfung der Reinheit wichtig. Enthält die Substanz auch nur wenig Trisazo-azoxy-benzol, so wird die Lösung in Schwefelsäure violettstichig blau, da das zu diesem Zweck hergestellte Trisazo-azoxybenzol (wenig Tetrakis-azobenzol enthaltend) eine rotstichig violette Färbung hat, sich also der Farbe des Trisazo-benzols in Schwefelsäure anschliesst.

Kondensation von Nitrosobenzol mit Sulfanilsäure.

Eine Lösung von 0,25 g Nitrosobenzol in 1 cm³ Pyridin wird mit der heissen Lösung von 0,47 g Sulfanilsäure (Dihydrat) in 5 cm³ Pyridin vermischt und nach Zugabe von 2 cm³ Eisessig 10 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe von Grün nach Orange umschlägt und schon in der Wärme die Krystallisation des Pyridinsalzes der Azobenzol-p-sulfosäure (I) beginnt. Die kleinen gelben Blättchen des Pyridinsalzes (Gegensatz zum orangefarbenen Kaliumsalz) krystallisieren auch beim Ausspritzen nur unvollständig. Die Masse wird daher am besten nach Zusatz von festem Kaliumhydroxyd 15 Minuten gekocht, worauf das orange Kaliumsalz krystallisiert, Ausbeute 0,5 g oder 67 % der Theorie. Aus wenig heissem Wasser lange rechtwinklige Blättchen.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Helv. **21**, 729, 730 (1938).