

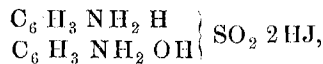
sachliche Polemik im Interesse des Gegenstandes einzutreten bereit bin, dagegen Hrn. Brefeld auf das Gebiet persönlicher Gehässigkeiten, für deren Bezeichnung mir jeder parlamentarische Ausdruck fehlt, nicht folgen werde.

Karlsruhe, den 25. März 1874.

129. J. Annaheim: Ueber Nitrooxysulfobenzidanilid und Diamidooxysulfobenzid.

(Eingegangen am 29. März.)

Am Schluss meiner Arbeit über „Oxysulfobenzid“ Ann. Chem. Pharm. 172. (wurde eingesandt im December 1873 und befindet sich gegenwärtig im Druck; vorläufige Notiz diese Berichte VI, 1306) bin ich zur Ansicht gekommen, es möchte die Formel



welche Glutz (Ann. Chem. Pharm. 147. 52) der jodwasserstoffsäuren Verbindung des Amidooxysulfobenzids zuschreibt, nicht ganz richtig sein; denn es liessen sich einstweilen keine Gründe finden, warum im Nitrooxysulfobenzid $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NO}_2 \text{OH} \\ \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NO}_2 \text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ nur ein und nicht beide Hydroxyle reducirt wurden, ja warum überhaupt ein Angriff auf dieselben stattfindet, da ja Oxysulfobenzid $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ als solches nach den Erfahrungen von Glutz sich vollkommen indifferent verhalte gegenüber von Reductionsmitteln. Heute bin ich nun in der Lage, die Richtigkeit der dort ausgesprochenen Zweifel durch Zahlen zu belegen und die Formel des Amidooxysulfobenzids berichtigen zu können.

Zunächst handelte es sich darum, durch neue Thatsachen die Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle im Nitrooxysulfobenzid selbst bestätigen zu können, und als geeignete Substanz hierzu erachtete ich das Anilin.

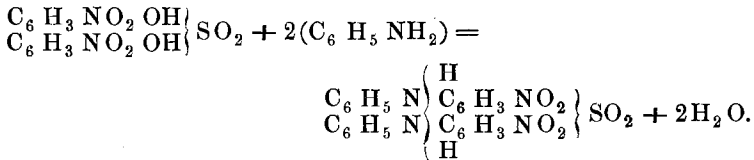
Bringt man Anilin und vollkommen trockenes Nitrooxysulfobenzid in einem Kölbchen zusammen und erwärmt es, so löst sich die Nitroverbindung auf, und gleichzeitig bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen sich die oberste als aus Wasser bestehend erweist, das sich als Zersetzungsproduct von Anilin und Nitrooxysulfobenzid gebildet hat. Hat man nicht zu viel Anilin genommen (1 Theil der Nitroverbindung und 2 Theile Anilin), so erstarrt nach wenigen Minuten die ölförmige Schicht zu einem röthlichgelben Krystallbrei.

Man presst ab, krystallisirt etwa dreimal aus reinem Anilin, und die Verbindung ist vollkommen rein.

Bei der Analyse ergab sich:

Gefunden.	Berechnet.
C = 58.34	C = 58.77
H = 3.96	H = 3.67
N = 11.88	N = 11.42
S = 6.63	S = 6.53
	O = 19.59.

Der neu entstandene Körper ist somit Nitrooxysulfobenzidanilid und bildet sich nach folgender Gleichung:



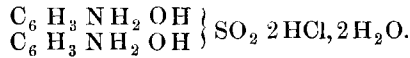
Nitrooxysulfobenzidanilid krystallisirt aus Anilin in prachtvollen rothen, orthorhombisch-prismatischen Krystallen (Comb. ∞ P, oP) und ist für sich sehr beständig; kocht man aber mit Wasser, Weingeist, Aether oder Benzol, so zersetzt es sich unter Abspaltung von Anilin, sodass ich einstweilen Anilin als einziges Lösungsmittel kenne.

Wie man aus obiger Gleichung ersieht, bildet sich der Körper dadurch, dass sich die beiden Hydroxyle mit je einem Atom Wasserstoff aus der Amidgruppe des Anilins zu Wasser verbinden, sich also vollkommen gleichwerthig verhalten, und es liess sich daher auch ein gleiches Verhalten gegenüber den Reductionsmitteln erwarten. Als reducirende Substanz benutzte Glutz Jodphosphor. Ich habe nun seine Versuche in derselben Weise wiederholt, indem ich 60 Gr. Jodphosphor und 5 Gr. Nitrooxysulfobenzid mit etwa 30—50 CC. siedenden Wassers übergoss, wobei, entgegen den Wahrnehmungen von Glutz, sich sofort gewaltige Ströme von Jodwasserstoffsäure entwickelten und nach höchstens fünf Minuten die Reduction vollendet war. Die beim Erkalten sich bildenden Krystalle wurden auf der Bunsen'schen Pumpe abgepresst, etwa drei Mal aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die lufttrockene Verbindung enthält noch zwei Moleküle Krystallwasser, welches bei 110—115° C. entweicht, und es kommt nach den gefundenen Zahlen dem Körper folgende Zusammensetzung zu:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2 \text{OH} \\ \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2 \text{OH} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2 \text{OH} \\ \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2 \text{OH} \end{array}} \right\} \text{SO}_2 2\text{H}_2 \text{O}.$$

Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O = 6.39 pCt.	H ₂ O = 6.29 pCt.
J = 44.31 -	J = 44.40 -

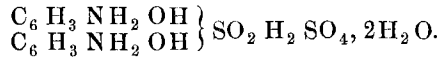
Die Verbindung ist somit jodwasserstoffsäures Diamidooxysulfobenzid, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Um mich von der Richtigkeit der Zusammensetzung der Amidoverbindung noch weiter zu überzeugen, wurden noch das salzsaure und schwefelsaure Salz dargestellt. Hierzu bedurfte es aber grösserer Quantitäten Substanz, und da das Jod gegenwärtig ziemlich theuer ist, so suchte ich den Jodphosphor durch Zinn und Salzsäure zu ersetzen, was mir auch vollkommen gelungen ist; die Reduction geht sehr leicht von statten. Zum Versuch wurden 30 Gr. der zu reducirenden Substanz genommen und so direct die salzsaure Verbindung erhalten, welche eine der jodwasserstoffsäuren analoge Zusammensetzung hat, nämlich:



Es ergab sich:

Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O = 9.20 pCt. (entweicht b. 115 ⁰)	9.27 pCt.
Cl = 18.15 -	18.25 -

Chlorwasserstoffsäures Diamidooxysulfobenzid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die man am schönsten aus siedender Salzsäure erhält. Aus der salzsauren Verbindung wurde durch Versetzen mit Schwefelsäure die schwefelsaure dargestellt, welcher folgende Formel zukömmt:



Gefunden.	Berechnet.
H ₂ O = 8.67 pCt. (entweicht b. 130 ⁰)	8.69 pCt.
S = 7.91 - (aus H ₂ SO ₄)	7.72 -

Schwefelsaures Diamidooxysulfobenzid ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in kurzen, dicken, prismatischen Krystallen. Die Verbindung ist sehr beständig, und man kann sie ohne Zersetzung auf 140⁰ erhitzen. Mit Ammoniak in wässriger Lösung zusammengebracht, scheidet sich die Basis, der nach dem bis dahin Mitgetheilten die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2 \text{OH} \\ \text{C}_6 \text{H}_3 \text{NH}_2 \text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ zukömmt, krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser in grossen Krystallen erhalten werden.

Endlich erwähne ich noch das interessante Verhalten der Amidoverbindung gegen salpetrige Säure. Behandelt man nämlich das salzsaure oder schwefelsaure Salz in saurer wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Kalium, so färbt sich die Flüssigkeit sofort röthlich, und nach

kurzer Zeit scheidet sich ein prachtvoll zinnberrother Körper ab, der sich in Ammoniak mit tiefrother Farbe löst und durch Säuren wieder gefällt werden kann. Beim Erhitzen verpufft er. Vermuthlich hat man es mit einer Azoverbindung zu thun. Ich bin gegenwärtig mit der Darstellung einer grösseren Quantität beschäftigt und hoffe, binnen Kurzem hierüber berichten zu können.

Rütti bei Bern, den 27. März 1874.

130. P. Weselsky: Zur Kenntniss des Orcins.

(Eingegangen am 1. April.)

Der interessante Bericht von Liebermann¹⁾ „über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole,“ in welchem er unter Anderem auch die Producte bespricht, die er aus Orcin erhielt, veranlasst mich jetzt schon, auch meine Erfahrungen über das Verhalten dieser Verbindung zu salpetriger Säure mitzuthemen. Ich hatte, als ich die Reaction beschrieb, welche zwischen salpetriger Säure und Resorcin vor sich geht, die Absicht ausgesprochen, dieselbe auch auf das Orcin auszudehnen; die Arbeit konnte indessen mancher anderer Abhaltungen wegen nur langsam vorschreiten; da nun Liebermann leicht schon abgeschlossener Resultate haben kann, als ich, so werde ich meine Versuche mit diesem Körper nicht weiter fortsetzen und beschränke mich auf die Beschreibung dessen, was ich bis jetzt erhalten habe.

Vor Allem muss ich constatiren, dass die Reaction beim Orcin anders verläuft, als beim Resorcin, dass nach dem von mir mit dem Letzteren eingeschlagenen Verfahren die Ausbeute an dem neuen Product viel geringer ist, und dieses Oreinderivat, wenn auch äusserlich den Azoprodukten des Resorcins sehr ähnlich, doch nicht auch ein Azoprodukt zu sein scheint.

Mein Verfahren war genau dasselbe, welches ich beim Resorcin ausführlich beschrieben habe, und auf welches ich hiermit verweise²⁾.

Die in mehrere kleinere Gefässe vertheilte ätherische, mit meinem Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) versetzte Orcinlösung bräunt sich nach einiger Zeit und setzt nach etwa 24stündigem Stehen an den Wänden und am Boden spärlich feine, sandige, dunkelbraunrothe, unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Körner an, die sich auch beim längeren Stehen nicht weiter vermehren. Sie werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Eisessig erwies sich als das beste Lösungsmittel, sie umzukrystallisiren; sie wurden dann in etwas deutlicher krystallinischer Form, von

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 247.

²⁾ Annalen der Chemie Bd. 162, S. 273.