

Es ist durch diese Reactionen der Beweis geliefert, dass die Nitrosubstitutionsderivate des Sulfocarbanilids, abgesehen von kleinen durch die Natur der Nitrogruppen bedingten Abweichungen, sich ganz so verhalten, wie das Sulfocarbanilid selbst. Es stehen natürlich zahlreiche Isomeriefälle in Aussicht, je nachdem man das eine oder das andere der beiden Nitraniline zum Ausgangspunkt wählt. Ich werde mich zunächst der Aufsuchung des Nitrophenylsenföls zuwenden, da dieses unstreitig das interessanteste Nitroderivat der ganzen Gruppe ist.

358. George A. Smyth: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Aniline.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIII.)

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die Bildung der Sulfosäure des Dimethylanilins¹⁾ gemacht; im Laufe dieses Sommers habe ich diese Arbeit wieder aufgenommen und meine Versuche auf das Monomethylanilin und die äthylirten Aniline ausgedehnt. Im Allgemeinen bilden dieselben gut charakterisirte Sulfosäuren, die Reaction geht jedoch in keinem Falle so glatt von Statten wie bei dem Anilin selbst und mit der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome sowie mit dem Kohlenstoffreichtum der ersetzenden Gruppen verlangsamt sich die Einwirkung der Schwefelsäure und erfolgt die Bildung der betreffenden Säuren schwieriger und unvollkommener.

Monosulfosäure des Dimethylanilins.

Ungefähr 30 gr. Dimethylanilin wurden im Oelbad mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelsäure bei 180—190°, der Temperatur, bei welcher schweflige Säure anfängt sich zu entwickeln, andauernd erhitzt, bis eine Probe bei der Behandlung mit Natriumhydrat nur noch geringe Mengen der Base ausschied, ein Zeitpunkt der erst nach mehreren Stunden eintrat. Die erkaltete, fast schwarze, syrupartige Reactionsmasse wurde dann in kaltes Wasser gegossen und da sich weder sogleich noch nach längerem Stehen, selbst nicht nach starker Concentration, Krystalle absetzten, mit Bariumcarbonat behandelt. Mit Bleicarbonat lässt sich die freie Säure nicht ganz abstumpfen. Das Bariumsalz, von den gefärbten Nebenproducten durch zwei- oder dreimaliges Kochen mit Thierkohle gereinigt, und aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt, stellt hellglänzende durchsichtige Krystallplatten dar, die in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte Bd. VI, S. 344.

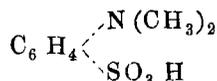
Es enthält 3 Molecule Wasser die bei 110° entweichen. Der Versuch zeigte in dem trocknen Salze 25.34 pCt. Barium. Nach der Formel:



hätten 25.51 pCt. gefunden werden sollen.

Die freie Säure, durch Fällung des Bariums mittelst einer gewogenen Menge Schwefelsäure abgeschieden, mit Alkohol niedergeschlagen und aus Wasser umkrystallisirt, wird, zumal bei langsamem Krystallisiren, in schönen Blättern erhalten.

Die Zusammensetzung der freien Säure ist:



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	47.76	48.24
Wasserstoff	5.47	5.71.

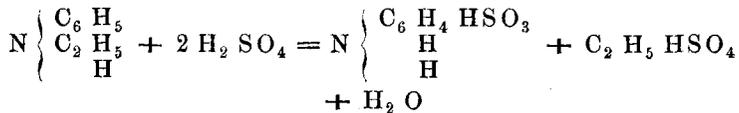
Bei der Krystallisation aus Wasser nimmt sie 1 Molecul Wasser auf, welches bei 110° entweicht. Der Versuch ergab einen Wasserverlust von 8.93 pCt. Die Theorie verlangt 8.95 pCt. Sie schmilzt bei 149—150° (uncorr.) unter Aufblähung und Zersetzung, und verbrennt mit russender Flamme, eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassend. Mit den Alkalien und alkalischen Erden, auch mit einigen schweren Metallen bildet sie ausserordentlich schön krystallisirende Verbindungen, die sämmtlich Wasser enthalten und mit Ausnahme des Ammoniumsalses in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Mit Bleicarbonat behandelt liefert sie schöne krystallinische Nadeln, mit Kupfercarbonat das betreffende Kupfersalz, welches sich jedoch leicht reducirt. Mit Silbercarbonat, oder Silbernitrat und Ammoniak behandelt, giebt sie eine klare Lösung des Silbersalzes, woraus sich im trocknen, luftleeren Raum oder an der Luft Silber ausscheidet ohne dass das Salz auskrystallisirt.

Dimethyldisulfanilsäure. Versuche, diese Säure zu erhalten sind nicht gelungen. Dimethylsulfosäure war längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure behandelt worden. Das aus dem Reactionsproduct dargestellte Bariumsalz zeigte indessen sämmtliche Eigenschaften des monosulfosauren Salzes. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure lieferte 47.99 pCt. Kohlenstoff und 6.03 pCt. Wasserstoff, Zahlen, welche mit den theoretischen Werthen der Monosulfosäure zusammenfallen. Vielleicht gelingt es die Disulfosäure durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure zu erhalten.

Monosulfosäure des Monomethylanilins.

Der Versuch, diesen Körper darzustellen, gewann durch Bemerk-

kungen an Interesse, welche Hr. Armstrong¹⁾ kurz nach Veröffentlichung meiner vorläufigen Notiz über die eben beschriebene Säure, der chemischen Gesellschaft mitgetheilt hat. Er erwähnt zunächst, dass er sich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost mit demselben Gegenstande beschäftigte und dass die bisher erzielten Ergebnisse meine Resultate bestätigen. Hr. Armstrong theilt ferner mit, dass er bereits vor zwei Jahren ähnliche Versuche mit Monoäthylanilin angestellt, dass er aber in diesem Falle nicht die Sulfosäure der äthylirten Base, dagegen Sulfanilsäure in erheblicher Menge erhalten habe. Er schrieb diese Sulfanilsäurebildung einer Zersetzung des Aethyl-anilins zu und da sich unter den Reactionsproducten kein Aethylen wahrnehmen liess, so glaubte er die Umbildung durch die Gleichung:



erklären zu dürfen.

Ich war begierig zu erfahren, ob bei dem analogen Versuche in der Methylreihe sich ähnliche Erscheinungen darbieten würden. Zur Darstellung der Monomethylverbindung bediente ich mich eines für sehr rein geltenden Methylanilins des Handels, welches nach einmaliger Rectification ganz constant bei 191—192⁰ siedete und deshalb für nahezu anilinfrei gehalten werden konnte. Die Reaction verlief langsam und gerade wie früher bei dem Dimethylanilin. Nach dem Eingiessen in Wasser schied sich jedoch alsbald ein krystallinischer Körper aus, welcher sich nach dem Stehen vermehrte und durch die Analyse als Sulfanilsäure erkannt wurde. Der Sulfanilsäureformel entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	41.62	41.68	41.67
Wasserstoff	4.05	4.31	4.42.

Die Analyse der Bariumsalzes ergab 28.42 pCt. Barium, das Bariumsalz der Sulfanilsäure enthält 28.48 pCt., das der Monomethylsulfanilsäure 26.91 pCt. Es schien daher, als ob das Methylanilin eine ähnliche Zersetzung erleide, wie sie Hr. Armstrong bei der entsprechenden Aethylverbindung beobachtet hatte und man daher annehmen dürfe, dass die Monosubstitute des Anilins der Schwefelsäure gegenüber eine geringere Beständigkeit zeigten als die zweifach substituirten Derivate. Allein eine nähere Untersuchung des angewendeten Methylanilins zeigte, dass es trotz des constanten Siedepunktes von 191 bis 192⁰, nicht unerhebliche Mengen von Anilin enthielt und dass die Bildung der Sulfanilsäure, in diesem Falle wenigstens, sich einfach

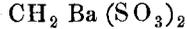
¹⁾ Armstrong, diese Berichte Bd. VI, S. 663.

durch die Gegenwart des nicht methyilirten Anilins erklären liess. Die von der Sulfanilsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde daher auf lösliche Verbindungen geprüft und zu dem Ende mit Bariumcarbonat behandelt. Dabei bildete sich ein Bariumsalz welches in seinem Verhalten gegen Reagentien der entsprechenden Dimethylverbindung sehr ähnlich war. Jedenfalls hatten sich neben der Sulfanilsäure andere löslichere Körper gebildet, allein nicht in hinreichender Menge um eine erfolgreiche Untersuchung zu versprechen. Mittlerweile hatte Hr. Prof. Hofmann¹⁾ eine einfache Methode für die Darstellung vollkommen reinen Monomethylanilins aus der krystallisirten Acetverbindung angegeben und ich war auf diese Weise in den Stand gesetzt, meine Arbeit mit besserer Aussicht auf Erfolg wieder aufzunehmen. — Für den besondern Zweck, welchen ich verfolgte, schien es kaum nothwendig, aus der schön krystallisirten Acetverbindung das Methylanilin erst in Freiheit zu setzen, denn es war anzunehmen, dass sich die Sulfosäure ebenso leicht unter Abspaltung von Essigsäure als von Wasser erzeugen würde. Methylacetanilid wird in der That von Schwefelsäure schnell angegriffen, indem schon bei 140—150^o reichliche Mengen von Essigsäure entweichen. Bei höherer Temperatur tritt leicht Verkohlung ein, wesshalb es sich empfiehlt nicht über diese Temperatur hinauszugehen. Nachdem die Essigsäureentwicklung aufgehört hatte, ward die erkaltete Masse in Wasser gegossen, und da sich diesmal keine Spur einer festen Substanz zeigte, alsbald das Bariumsalz dargestellt. Nach dem Abfiltriren des Bariumsulfatschieden sich aus der noch heissen Lösung kleine Mengen eines rein weissen, stark glänzenden krystallinischen Productes aus, welches, da es sich beim Abdampfen der Flüssigkeit nicht vermehrte, von derselben getrennt wurde. Es zeigte ein von dem des früher beobachteten Bariumsalzes ganz abweichendes Verhalten, in sofern es sich namentlich in heissem sowohl als in kaltem Wasser sehr schwerlöslich erwies. Das Filtrat wurde beinahe zur Trockne verdampft, die Lösung mit Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Salz umkrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung desselben ist mehrfaches Umkrystallisiren mit Thierkohle erforderlich; unter allen Umständen ist eine blassrothe Färbung der Lösung schwer zu entfernen, aus welcher sich indessen das reine Salz in weissen Blättern ausscheidet. Es handelt sich hier offenbar um zwei absolut verschiedene Substanzen, wie dies auch die Analyse auf das entschiedenste darthut. Das schwer lösliche Bariumsalz gehört in der That der Disulfometholsäure (Methionsäure) an, welche, wie man weiss, von Buckton und Hofmann²⁾ unter ganz ähnlichen Bedingungen, nämlich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid oder

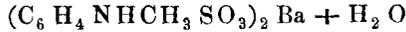
¹⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 523.

²⁾ Buckton u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 163.

Acetonitril, erhalten wurde. Es ist offenbar ein secundäres Product welches der Einwirkung der Schwefelsäure auf die aus der Acetverbindung frei werdende Essigsäure seine Entstehung verdankt. Die Bariumbestimmung in dem scharf getrockneten Salze ergab 43.78 pCt. Barium, die Formel:



verlangt 44.05 pCt. Barium. Das zweite, leicht lösliche Salz gehört der Sulfosäure des Monomethylanilins an, deren Darstellung in Aussicht genommen war. Die Analyse dieses Salzes ergab für das Krystallwasser enthaltende 25.8 pCt., für das wasserfreie, durch Fällung mit Schwefelsäure 26.84 pCt., durch Glühen 26.83 pCt. Barium, bei der Krystallwasserbestimmung wurden 3.48 pCt. und 3.51 pCt. Wasser erhalten. Die Formel



verlangt 25.99 pCt. Barium und 3.41 pCt. Wasser. Dem wasserfreien Bariumsalze entsprechen 26.92 pCt. Barium.

Die aus dem Bariumsalze dargestellte Säure ist der beschriebenen Dimethylverbindung in ihrem Verhalten gegen Reagentien ganz analog, sie enthält kein Krystallwasser, zersetzt sich bei 182° ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt beim Glühen eine ziemlich leicht verbrennliche Kohle. Die Formel



verlangt 44.92 pCt. Kohlenstoff und 4.81 pCt. Wasserstoff. Bei der Analyse wurde 44.59 pCt. Kohlenstoff und 5.16 pCt. Wasserstoff erhalten.

Die Sulfosäure des Methylanilins liefert mit den Basen schön krystallisirte Salze, die ausserordentlich leicht löslich sind. Das Bleisalz scheidet sich aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Krystallen ab. Gegen Silber verhält sie sich wie Dimethylsulfanilsäure.

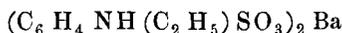
Ein Versuch, die Disulfosäure darzustellen wurde nicht gemacht.

Monosulfosäure des Monoäthylanilins.

Es schien mir jetzt von besonderem Interesse, auch das Verhalten der Aethylaniline gegen Schwefelsäure zu studiren, denn nach den bereits mitgetheilten Ergebnissen musste sich die Frage aufwerfen, ob die von Hrn. Armstrong bei der Behandlung von Aethylanilin mit Schwefelsäure beobachtete Sulfanilsäure nicht wohl ebenfalls der Verunreinigung des angewandten Aethylanilins mit unverändertem Anilin ihre Entstehung verdankt haben möge. Dies schien in der That um so wahrscheinlicher, da er einer näheren Untersuchung seines Filtrats nicht gedenkt.

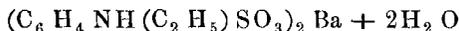
Um ein möglichst reines Product zu erhalten, habe ich mir selber

das Monoäthylanilin aus Anilin und Jodäthyl dargestellt und dasselbe durch fractionirte Destillation gereinigt, bis es zwischen 202° und 204° siedete. Es enthielt gleichwohl noch etwas Anilin, allein ich durfte hoffen, dieses durch die wahrscheinlich sehr verschiedene Löslichkeit der beiden Sulfoverbindungen leicht trennen zu können. 25 gr. Aethylbase wurde unter gleichen Bedingungen, wie früher die Methylverbindung, mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt. Die Reaction erfolgte nur langsam und schwierig. Erst bei einer Temperatur von 190° schien die Säure das Aethylanilin anzugreifen. Bei 200° entwickelten sich schweflige-saure Dämpfe unter ziemlich starker Zersetzung. Erst nach einigen Tagen schien die Reaction einigermaassen vollendet zu sein. Die zähe, fast harte Masse löste sich bei der Behandlung mit Wasser fast vollständig auf, auch zeigten sich nur Spuren von Sulfanilsäure, so dass also eine Zersetzung, wie sie Hr. Armstrong annimmt, in diesem Falle nicht stattgefunden hatte. Das mittelst Bariumcarbonat aus der Säure dargestellte Bariumsalz krystallisirte beim Abdampfen nicht aus. Mit Alkohol und Aether gefällt, lieferte die Lösung eine rothe, klebrige Masse, welche sich an der Luft noch dunkler färbte und auch durch längeres Waschen mit Alkohol und Aether nicht entfärbt werden konnte. In Wasser löste sie sich augenblicklich, eine dunkle, undurchsichtige Flüssigkeit bildend, welche weder durch Kochen noch durch Verdampfen mit Thierkohle, selbst bis zur Trockene, ihren Farbstoff verlor. Beim Wiederauflösen der trockenen Masse in Wasser ging alsbald der ganze Farbstoff wieder mit in Lösung. Auch durch Behandlung mit Eisessig und Thierkohle oder durch Fällung mit Bleiacetat und Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff, konnte das Salz nicht gereinigt werden. Erst nach wiederholter Fällung mit Alkohol und Aether, Abgiessen der ziemlich klaren, überstehenden Flüssigkeit, Umrühren und Auswaschen mit Alkohol gewann ich endlich ein immer noch leicht roth gefärbtes Pulver, welches für die Analyse geeignet schien. Diese ergab bei 130° einen Wasserverlust von 5.61 pCt. und für das wasserfreie Salz einen Bariumgehalt von 25.91 pCt. Die Formel



verlangt 25.51 pCt. Barium und für 2 Mol. Wasser berechnen sich 6.28 pCt. Nach diesen Zahlen schien das Salz noch etwas Sulfanilsäure zu enthalten und in der That schied sich auch bei der Darstellung der Säure, wobei noch etwas Farbstoff entfernt ward, eine kleine Menge dieser Säure aus. Die Darstellung der reinen Sulfosäure des Aethylanilins ist mir leider nicht gelungen, deshalb können auch die erzielten analytischen Zahlen nur als Annäherungswerthe gelten. Unter diesen Umständen empfahl es sich, den Versuch mit vollkommen anilin-freiem Aethylanilin zu wiederholen. Das Aethylanilin wurde deshalb mit gewöhnlicher Schwefelsäure so lange versetzt, bis sich keine

Spur von schwefelsaurem Anilin mehr ausschied und Chlorkalk kaum mehr eine Färbung erzeugte. Das Reactionsproduct, welches diesmal keine Spur Sulfanilsäure zeigte, wurde mit reinem Bariumcarbonat behandelt. Die Reactionen verliefen im Ganzen wie vorher. Das analysirte Salz war lichtroth gefärbt und verlor bei 150° 5.86 pCt. Wasser, welches 2 Mol. entspricht. Das Krystallwasser enthaltende Salz gab bei der Analyse 24.13 pCt. Barium, während die Formel



23.91 pCt. erheischt. Auch aus diesem Salze gelang es indessen nur sehr schwer, auf die eben angeführte Weise eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten, und auch hier wieder wurde die Bildung einer kleinen Menge von Sulfanilsäure beobachtet, welche aus der wässrigen Lösung auskrystallisirte. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche, obgleich sie für Wasserstoff nicht scharf sind, über die Zusammensetzung des Körpers keinen Zweifel lassen;

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	47.75	47.49	47.33
Wasserstoff	6.43	6.17	6.06.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

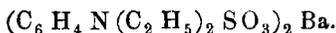
Kohlenstoff 47.76, Wasserstoff 5.47.

Die Säure zersetzt sich bei einer Temperatur von ungefähr 250°.

Monosulfosäure des Diäthylanilins.

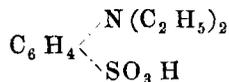
Aus dem höher als 204° siedenden Aethylanilin stellte ich mir, durch weitere Einwirkung von Jodäthyl, reines Diäthylanilin dar. Die Reaction mit Schwefelsäure verläuft noch schwieriger als bei dem Monoäthylanilin. Selbst nach 5 tägigem Erhitzen auf 200° bis 210°, bei welcher Temperatur sich ziemlich viel zersetzte, war sie noch keineswegs vollendet. Aussehen und Verhalten der gewonnenen Producte waren im Ganzen denen der Aethylverbindung analog. Die Säure liess sich sehr schwierig von Nebenproducten befreien. Durch Aether und Alkohol wurde sie als Oel gefällt, welches sich nicht fest erhalten liess. Bei der Fällung mit Alkohol allein, ballte sich die Säure zu einer klebrigen, zähen, harzartigen Substanz zusammen, während ziemlich viel in Lösung blieb. Ich fällte sie deshalb mit Aether, decantirte die farblose, überstehende Flüssigkeit, rührte sie dann sehr lange mit wenig Alkohol um, welcher nach und nach etwas Farbstoff aufnahm und erhielt endlich nach mehrfacher Wiederholung dieser Operationen ein schwach roth gefärbtes,

körniges Pulver. Analysirt wurden das Bariumsalz und die Säure selbst. Im trockenen Zustande hat das Bariumsalz die Formel:



Dieser Formel entsprechen 23.1 pCt. Barium, die Analyse ergab 23.05 pCt. Barium. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche bei 125° entweichen. Gefunden wurde ein Verlust von 6.09 pCt; bei der Annahme von 2 Mol. hätten 5.72 pCt. verloren werden müssen.

Die Säure



enthält

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	52.4	52.02
Wasserstoff	6.55	6.85.

Die Säure erträgt eine Temperatur von 250°, über diese hinaus verkohlt sie.

Die beiden Sulfosäuren dieser Reihe geben mit Alkalien, alkalischen Erden und mit Bleioxyd krystallinische Verbindungen, die jedoch nicht gut charakterisirt sind. Die Silbersalze lassen sich auch hier nicht erhalten.

Versuche, Disulfosäuren der äthylirten Aniline darzustellen, wurden Angesichts der Schwierigkeit, auf welche man schon bei der Bildung von Sulfosäuren gestossen war, nicht angestellt.

359. A. Steiner: Ueber die Einwirkung des Anilins auf knallsaure Salze.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Schon bei Gelegenheit meiner Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Isocyanursäure¹⁾, hatte ich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man statt des Ammoniaks, ein Substitutionsproduct desselben — ich bediente mich des Anilins — auf Knallquecksilber bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, die Reaction eine äusserst heftige wird, daher auch in anderem Sinne verlaufen muss, als dies bei dem Ammoniak der Fall ist. Es ist bekannt, dass Knallquecksilber in wässerigen Ammoniak sich mit Leichtigkeit löst; die Lösung setzt nach kurzer Zeit lebhaft glänzende Kryställchen, eine Verbindung des Knallquecksilbers mit Ammoniak ab, die beim Stoss, sowie beim Erhitzen mit äusserster Heftigkeit detoniren. Uebergiesst man lufttrockenes Knallquecksilber mit Anilin, so ist Anfangs keine Einwir-

¹⁾ Diese Berichte V, 381.