

121. H. Limpricht: Ueber die Nitrosulfobenzolsäuren.

(Eingegangen am 1. April.)

Bei dem Auflösen des Nitrobenzols in rauchender Schwefelsäure und auch bei Behandlung von Sulfobenzolsäure mit concentrirter Salpetersäure entstehen drei Nitrosulfobenzolsäuren, und nicht wie man bisher annahm, nur eine einzige. Die eine in grösster Menge sich bildende ist schon von mehreren Chemikern untersucht, die beiden andern nicht. Die Trennung dieser drei Säuren lässt sich durch fractionirte Krystallisation der gemengten Salze nur unvollkommen ausführen, man ist vielmehr genöthigt, mit Phosphorchlorid die Chlorüre darzustellen, diese in die Amide zu verwandeln und die Amide durch Krystallisation zu trennen. Aus den Amidon werden dann durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Säuren regenerirt.

Der Schmelzpunkt der drei Amide liegt bei 161° , 131° und 186° und die Löslichkeit ist um so geringer, je höher der Schmelzpunkt. Ich werde mit

α -Nitrosulfobenzolsäure, die aus dem Amid mit dem Schmelzp. 161°

β -Nitrosulfobenzolsäure, - - - - - 131°

γ -Nitrosulfobenzolsäure, - - - - - 186°

dargestellte Säure bezeichnen, da mir die Stellung der Radicale zu einander noch unbekannt ist. Die aus den Nitrosulfobenzolsäuren abgeleiteten Amidosulfobenzolsäuren und die aus letzteren wieder erhaltenen Bromsulfobenzolsäuren haben ebenfalls keine Anhaltspunkte geliefert, um zu erkennen, welche von den drei Säuren als Ortho-, Meta- oder Paraverbindung anzusprechen ist.

α -Nitrosulfobenzolsäure. Sie tritt von den drei Säuren in bei weitem grösster Menge auf. Die Salze sind zum Theil schwer löslich.

Ammoniumsalz, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} NH_4$. Lange, durchsichtige Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} K$. Nadeln oder Blättchen.

Natriumsalz, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} Na$. Tafeln oder Blättchen.

Bariumsalz, $[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\}]_2 Ba, H_2O$. Kleine Prismen oder auch Blättchen, zuweilen zu grossen, harten Warzen vereinigt.

Calciumsalz, $[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\}]_2 Ca, 2H_2O$. Zusammengewachsene Tafeln.

Magnesiumsalz, $[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\}]_2 Mg, 4H_2O$. Leicht lösliche, concentrisch gruppirte Prismen.

Zinksalz, $[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right\}]_2 Zn, 3H_2O$. Leicht lösliche Prismen.

Bleisalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}, 2\text{H}_2\text{O}$. Kurze, dicke Säulen oder büschelförmig vereinigte Nadeln.

Kupfersalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Cu}, \text{H}_2\text{O} (?)$. Hellgrüne Nadeln, nach dem Trocknen fast weiss.

Die meisten dieser Salze sind schon von H. Rose¹⁾ beschrieben und nur für das Kupfersalz ein anderer Krystallwassergehalt — $4\text{H}_2\text{O}$ — angegeben; ich glaube, dass mein Salz schon verwittert war.

α -Nitrosulfobenzolchlorür, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$. Ziemlich grosse Säulen, die bei $60^\circ.5$ schmelzen. Es ist schon von Glutz und Schrank²⁾ dargestellt.

α -Nitrosulfobenzolamid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$. Feine, weisse Nadeln, die schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind und bei 161° schmelzen. Mit Schwefelammonium erwärmt geben sie das Amid der α -Amidosulfobenzolsäure, bei 135° schmelzende Blättchen.

Die α -Nitrosulfobenzolsäure wird bei tagelang fortgesetztem Kochen mit concentrirter Salpetersäure oder beim Erhitzen mit derselben auf 170° kaum verändert. Anhaltend mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, entsteht Dinitrodisulfobenzolsäure.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat entwickelt die α -Nitrosulfobenzolsäure reichlich Ammoniak und wird in ein braunes Oel (Phenol?) und Oxalsäure verwandelt.

Mit Schwefelammonium reducirt, entsteht in langen, feinen Nadeln krystallisirende α -Amidosulfobenzolsäure.

β -Nitrosulfobenzolsäure. Die Salze sind im Allgemeinen leichter löslich als die der α -Säure, schwerer löslich als die der γ -Säure.

Ammoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{NH}_4$. Wasserhelle, zusammengewachsene Blätter.

Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{K}$. Concentr. gruppirte, kleine Prismen.

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$. Aus feinen Blättchen bestehende Warzen.

Calciumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$. Weisse, zu Kugeln vereinigte Nadeln.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie, 1871, 234.

²⁾ Journal f. pr. Chemie, N. F. 2, 223.

Bleisalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}, 2\text{H}_2 \text{O}$. Kugelförmig zusammengesetzte Prismen.

β -Nitrosulfobenzolchlorür, $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$. Es ist ölformig.

β -Nitrosulfobenzolamid, $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$. Feine, weisse Nadeln, ziemlich leicht in heissem Wasser, noch mehr in Weingeist löslich. Schmelzpunkt 131° .

Die β -Nitrosulfobenzolsäure verhält sich gegen schmelzendes Kaliumhydrat wie die α -Säure.

Mit Schwefelammonium reducirt, liefert sie die β -Amidosulfobenzolsäure, welche identisch ist mit der Sulfanilsäure.

γ -Nitrosulfobenzolsäure. Die Salze sind zum Theil sehr leicht löslich.

Ammoniumsalz, $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{NH}_4$. Glänzende, concentrisch vereinigte, lange Nadeln.

Kaliumsalz, $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{K}$. Kleine, glänzende, um einen Punkt gelagerte Nadeln.

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}, \text{H}_2 \text{O}$. Gelbliche, zu Krusten vereinigte Warzen.

Bleisalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}, 3\text{H}_2 \text{O}$. Grosse, wasserhelle Tafeln.

γ -Nitrosulfobenzolchlorür, $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$. Flache, bei 67° schmelzende Prismen.

γ -Nitrosulfobenzolamid, $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$. Feine Nadeln oder kleine Blättchen, die bei 186° schmelzen.

Die γ -Nitrosulfobenzolsäure liefert ebenfalls beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxalsäure und ein braunes Oel.

Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht γ -Amidosulfobenzolsäure, die in wasserfreien, soliden, dem hexagonalen oder rhombischen System angehörnden Krystallen anschiesst.

Greifswald, den 31. März 1875.