

Beim Destilliren färbt sie sich dunkel-violett, jedoch hellt sie sich nachher wieder auf. Von concentrirter Kalilauge wird sie heftig zersetzt, wobei ein harziges, braunes Produkt von aldehydischem Geruch entsteht. Das Trichlormesityloxyd selbst riecht scharf, durchdringend, dem Bichloraceton ähnlich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt, gleichzeitig entweicht Salzsäure und tritt vollkommene Zersetzung ein.

Lemberg, im October 1875.

417. J. A. Roorda Smit: Einwirkung des schwefligsauren Ammons auf Nitrobenzol.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Piria war der erste der das schwefligsaure Ammon auf Nitro-körper einwirken liess. (Piria, *Sull' azione del sulfits d'ammoniaca sulla nitronaftalina*, Pisa 1858 und auch *Annal. Chem. Pharm.* LXXVIII, Seite 31.)

Das Nitronaphtalin wurde in Weingeist gelöst, dann wurde eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Ammon zugesetzt. Dies Gemisch wurde im Wasserbade erhitzt und kohlen-saurem Ammon hinzugefügt, um eine alkalische Reaction zu behalten. Er bekam so die Ammonsalze zweier isomeren Säuren der Naphtion- und Thionaphtamsäure, denen beide die empirische Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_3$ zukam.

Laurent zeigte, dass die Naphtionsäure eine Amidonaphtalin-sulfonsäure war. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Nitronaphtalin, erhielt er eine nitrirte Naphtylsulfonsäure, und diese gab bei Reduction durch Ueberführen der NO_2 - in die NH_2 -Gruppe eine Säure, die sich mit Piria's Naphtionsäure identisch erwies. (*Compt. rend.* XXXI, p. 537).

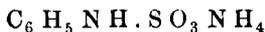
Die Naphtionsäure ist also $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} N H_2 \\ S O_3 H \end{Bmatrix}$, während der Thionaphtamsäure die Structur $C_{10}H_7 \cdot N H \cdot S O_3 H$ zukommt.

Später haben auch Carius und Hilkenkamp die Reaction des schwefligsauren Ammon auf die Nitroderivate der Benzolreihe angewandt.

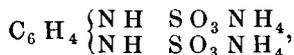
Hilkenkamp (*Ann. Chem. Pharm.* XCV, p. 36) löste Nitrobenzol in absolutem Alkohol und setzte auf 1 Mol. des Nitrokörpers 3 Mol. festes schwefligsauren Ammon zu. Er erhitzte dann während 6 und 7 Stunden im Wasserbade und hielt die Reaction alkalisch durch Zusetzen von kohlen-saurem Ammon und indem er fortwährend die ammoniakalische Destillate zu der Reactionsmasse zurückgab.

Die Masse wurde dann vom abgeschiedenen schwefelsaurem Ammon abfiltrirt, und gab die alkoholische Lösung nach einiger Zeit Krystalle, Nadeln und Plättchen.

Die Nadeln waren wesentlich sulfanilsaures Ammon



während Hilkenkamp meint, die Plättchen seien



weil das von ihm angewandte Nitrobenzol mit Dinitrobenzol verunreinigt war.

Die durch Carius erhaltenen Resultate sind von den vorigen wesentlich verschieden (Ztschr. f. Chem. 1861, p. 638). Er liess auf Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. festes schwefligsaures Ammon einwirken, und fügte während der Reaction festes kohlenensaures Ammon zu.

Er erhielt die Ammonsalze der Disulfanilsäure



Der von ihm angewandte Alkohol war nicht absolut, auch hielt er nicht so sorgfältig die Reaction alkalisch wie Hilkenkamp. Durch die Verschiedenheit der Resultate von Carius und Hilkenkamp fühlte ich mich veranlasst, diese Reaction zu wiederholen. Leider sind meine Resultate nicht besonders reichhaltig.

Mein Nitrobenzol hatte ich mir aus dem käuflichen durch Destillation dargestellt. Nur die Hälfte der Flüssigkeit wurde abdestillirt, um Explosion von beigemengtem Dinitrobenzol zu vermeiden.

Das schwefligsaure Ammon stellte ich mir dar, indem ich feuchtes SO_2 und NH_3 in absoluten Alkohol leitete. Diese Methode (von Muspratt) ist die einzig gute, um das Salz rein zu bekommen. Leitet man zu viel SO_2 ein, so löst sich das saure Salz in Alkohol, führt man aber mehr NH_3 hinzu, so wird es vollständig niederschlagen. Das so dargestellte Salz wurde unter einer Schicht absoluten Alkohols aufbewahrt, um es vor Oxydation zu schützen; es enthielt keine Spur von Sulfat.

60 Grm. Nitrobenzol und 170 Grm. schwefligsaures Ammon also 1 Mol. auf 3 Mol. wurden nach Zusatz von 1 Liter absoluten Alkohol am aufsteigenden Kühler im Wasserbade erhitzt. Um eine alkalische Reaction zu behalten, fügte ich kohlenensaures Ammon zu. Da dieses jedoch sich bei dieser Temperatur stark zersetzt, so setzte es sich krystallinisch im Kühler ab, der dadurch gänzlich verstopft wurde. Nun setzte ich auf den Kolben eine Kugelvorgabe von ca. 1 Liter Inhalt und verband mit derselben zwei Kühler, die abwechselnd benutzt wurden, so dass der eine immer gereinigt werden konnte. Nach zweitägigem Erhitzen enthielt die Flüssigkeit noch eine merkliche

Menge Nitrobenzol, nach 4 Tagen war es jedoch gänzlich verschwunden. (Jeden Tag wurde ca. 7 Stunden erhitzt.)

Eine andere Bereitung wurde nach Carius' Methode ausgeführt und die Reaction verlief hier etwas schneller. Bei einer dritten Operation nahm ich einen kleinen Ueberschuss von Nitrobenzol und folgte sonst wieder Hilkenkamp's Methode. Von den drei Bereitungen erhielt ich Krystalle, beim Befolgen von Hilkenkamp's Methode konnte ich nur undeutliche Plättchen wahrnehmen. Ich bemerke schliesslich, dass ein kleiner Ueberschuss von Nitrobenzol wesentlich vortheilhaft ist für die Ausbeute von sulfanilsaurem Salz.

Alle Krystalle waren ein wenig gefärbt, die der dritten Operation enthielten noch ein wenig unzersetztes Nitrobenzol. Sie wurde daher auf einer porösen Platte getrocknet und wiederholt mit ein wenig Alkohol befeuchtet, schliesslich wurde alles noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Nach diesen verschiedenen Manipulationen war die Ausbeute ziemlich klein, und weil ich damals diese Arbeit unmöglich fortsetzen konnte, mischte ich die Krystalle der drei Bereitungsweisen, und that dies mit desto ruhigerem Gewissen, weil alle Krystalle vollkommen dasselbe Ansehen hatten, auch die, welche ich nach Carius' Methode dargestellt hatte. Die Analysen dieser Krystalle, die eigentlich ein Gemisch sein sollten, stimmten genau mit der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3NH_4$.

1. 0.3076 Grm. gaben 0.4267 Grm. CO_2 und 0.1559 H_2O
2. 0.2946 - - 0.4061 - - - 0.1417 -
3. 0.1069 - - 0.1310 - $BaSO_4$
4. 0.1422 - - 25 CC. N bei $B = 760$, $t = 17^0$

Gefunden also

	1.	2.	3.	4.
C	37.61	37.59	—	—
H	5.21	5.38	—	—
S	—	—	16.84	—
N	—	—	—	14.73

Die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3NH_4$
(Hilkenkamp)

verlangt

C	37.80
H	5.26
S	16.84
N	14.73

Die Formel $C_6H_5N \left\{ \begin{array}{l} SO_3NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{array} \right\}$ (Carius)

fordert

C	27.3
H	4.99
S	22.3
N	14.6.

Meinen Produkten kam also die erste Formel zu.

Weiter habe ich noch gezeigt, dass das phenylsulfanilsaure Ammon, wenn man es mit starker Kalilauge erhitzt, Anilin giebt; diese Reaction ist vollkommen analog der von Piria, der Naphtylamin erhielt, indem er das thionaphtamsaure Ammon mit Aetzkali erwärmte.

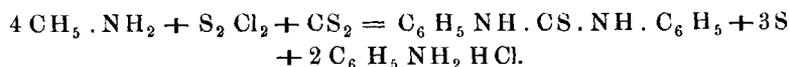
Ich habe weiter noch versucht, die Reaction von Piria von schwefligsaurem Ammon auf Nitronaphtalin zu modificiren und das feste Salz anzuwenden statt der wässrigen Lösung.

Diese Abänderung ist aber nicht vorthellhaft, es tritt wohl Reaction ein, aber sie fordert mehr Zeit und verläuft nicht so glatt wie Piria's ursprüngliche Methode.

418. J. A. Roorda Smit: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin.

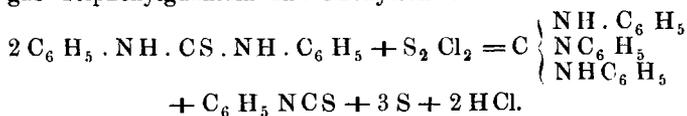
(Eingegangen am 1. November; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Schon früher haben Claus und Kral diese Reaction untersucht. (Diese Ber. IV, S. 99.) Da jedoch die Einwirkung beider Substanzen so äusserst leiftig war, benutzten sie als Verdünnungsmittel Schwefelkohlenstoff. Sie versuchten zuerst die Reaction ohne Verdünnungsmittel, hierbei wurde aber das Anilinmolekül gänzlich zerstört, und sie bekamen eine violette Reactionsmasse, die im Wesentlichen nur aus Kohlenstoff und Schwefel bestand. Bei Verdünnung mit CS₂ verlief die Reaction in diesem Sinne:



Das Hauptprodukt war also Diphenylsulfoharnstoff, der sich auch direct aus CS₂ und Anilin bildet.

Der Diphenylsulfoharnstoff wurde durch S₂ Cl₂ weiter angegriffen und gab Triphenylguanidin und Phenylsenföf.



Da ich mich für diese Reaction interessirte, entschloss ich mich, sie zu wiederholen, doch nahm ich als Verdünnungsmittel vollkommen wasserfreien Aether, statt des CS₂. Im Anfang hoffte ich zwar unter starker Abkühlung die Einwirkung von S₂ Cl₂ auf Anilin ohne Verdünnungsmittel stattfinden lassen zu können.

Beim Hinzufügen von S₂ Cl₂ zu Anilin sah ich nicht nur die violette Farbe, die Claus und Kral constatirt haben, sondern es traten ausserdem noch braune Dämpfe auf.

Die violette Reactionsmasse war löslich in Wasser und Alkohol (oder war darin sehr fein suspendirt). Nach längerem Auswaschen blieb auf dem Filter eine dunkelgraue Substanz zurück, die in Wasser und Alkohol unlöslich war und sich nicht näher bestimmen liess.