

sie dürfte daher Oxyphthalylparamidobenzoëssäure genannt werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Erhalten.	
		I.	II.
C	63.15	62.91	63.14
H	3.85	4.26	4.57.

Die Säure ist in Wasser, kaltem wie heissem, fast vollkommen unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 275—277° (uncorr.). Die Salze sind denjenigen der entsprechenden Succinylsäure ähnlich.

Das Paratolylphthalimid liefert mit 4 Mol. Kaliumpermanganat oxydirt und wie oben angegeben, weiter behandelt, auch eine gute Ausbeute von Paramidobenzoëssäure. Bei der Darstellung der Paramidobenzoëssäure ist aber das Tolylsuccinimid wegen seiner leichten Oxydationsfähigkeit vorzuziehen.

148. Arthur Michael und Thomas H. Norton: Ueber die Diamidosulfobenzid-Dicarbonsäure.

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

Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Th. H. Norton.

Von den vielen möglichen Amidosulfobenzoëssäuren sind bis jetzt nur drei dargestellt, und zwar zwei isomere von Griess¹⁾, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metamidobenzoëssäure, und eine nur wenig untersuchte von Limpricht und Uslar²⁾, durch Nitriren und Amidiren der Metasulfobenzoëssäure. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Ortho- und Paramidobenzoëssäure schien uns deshalb von Interesse zu sein, weil man vielleicht durch Wegnahme der Amidogruppe aus den Sulfosäurederivaten dieser Verbindungen zu der noch nicht bekannten Orthosulfobenzoëssäure gelangen konnte. Wir haben zuerst die Paramidobenzoëssäure der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unterworfen; es zeigte sich hier eine unerwartete Umbildung, die wir schon jetzt mittheilen.

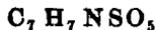
Die von uns benutzte Paramidobenzoëssäure war aus der vom festen Nitrotoluol abtammenden Nitrobenzoëssäure dargestellt worden. Wir fanden es zweckmässig, bei der Darstellung der letzteren Säure nicht die bisher benutzten Oxydationsmittel, Salpetersäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sondern Kaliumpermanganat anzuwenden. Wenn $2\frac{1}{2}$ Molecole Kaliumpermanganat auf 1 Molecul Nitrotoluol in stark verdünnter (etwa 40 Theile Wasser auf 1 Theil Permanganat) wässriger Lösung einwirken, so wird eine sehr gute Ausbeute an Paranitrobenzoëssäure (Schmelzpunkt 238°) erhalten.

¹⁾ Griess, J. pr. Chem. [2] 5, 244.

²⁾ Limpricht und Uslar, Ann. Chem. Pharm. 106, 29.

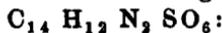
Das Amidiren wurde vermittelt Zinn und Salzsäure, im Verhältniss von 1 Gewichtstheil Paranitrobenzoësäure auf 2.15 Gewichtstheile Zinn, ausgeführt. Um den Ueberschuss der Salzsäure zu entfernen, wurde die Lösung der Säure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Man darf sie nicht bei höherer Temperatur eindampfen, weil selbst schon bei 100° kleine Quantitäten von Anilin gebildet werden, und bei 120° die Säure eine vollständige Umsetzung in Kohlensäure und Anilin erleidet. Es dürfte von Interesse sein, die Einwirkung von Zinnchlorür auf andere aromatische Säuren zu untersuchen. Aus der mit Natriumcarbonat versetzten Lösung der Paramidobenzoësäure, wurde die letztere mittelst Essigsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser zeigte sie den Schmelzpunkt 186°. Die so erhaltene Säure wurde mit einer zum Auflösen genügenden Quantität schwach rauchender Schwefelsäure (Volumgewicht 1.85) übergossen und in einem Kolben auf einem Oelbad 3—4 Stunden bei 170—190° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt in ziemlich viel Wasser aufgelöst und Bariumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde gekocht und abfiltrirt, wobei sich zeigte, dass der Rückstand von Bariumsulfat und Bariumcarbonat zur Entfernung der schwach rosenrothen Farbe wiederholt mit heissem Wasser behandelt werden musste. Das Filtrat wurde mit einer zur Fällung hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und vom Bariumsulfat abfiltrirt. Beim Einengen der Flüssigkeit schieden sich Krystallgruppen aus, die verschiedene Nuancen von Gelb, Orange und Roth zeigten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wurde der Körper von einem aus kleinen rothen Krystallen bestehenden, noch nicht weiter untersuchten Nebenproduct befreit. Er behält selbst nach der Behandlung mit Thierkohle eine schwach rosenrothe Farbe. Die Elementaranalyse der so erhaltenen, bei 110° getrockneten Substanz zeigte sogleich, dass wir einen von der von uns erwarteten Sulfonsäure gänzlich verschiedenen Körper vor uns hatten.

Die Formel der Amidosulfobenzoësäure



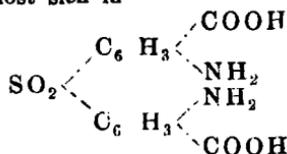
verlangt C = 38.7, H = 3.3, S = 14.5, N = 6.4.

Die Analysen führten aber zu der folgenden Formel

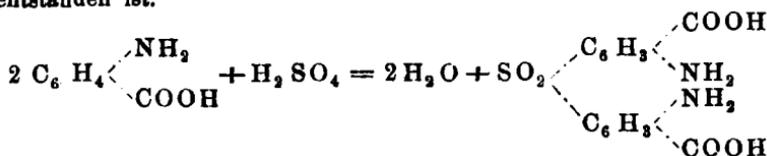


	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₄	50.00	50.13	50.23	—	—
H ₁₂	3.57	4.18	4.22	—	—
N ₂	8.26	—	—	8.06	—
S	9.60	—	—	—	10.10
O ₈	28.57	—	—	—	—
	<u>100.00.</u>				

Diese Formel löst sich in



und die neue Verbindung muss daher als eine Diamidosulfobenzid-Dicarbonensäure betrachtet werden, die nach der folgenden Gleichung entstanden ist.



Der Schmelzpunkt liegt über 350°. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und wird daraus beim Erkalten in farrenkrautähnlichen, zu Büscheln gruppirten Krystallen erhalten. In Alkohol und Aether ist die Löslichkeit eine viel geringere als in Wasser, und durch Zusatz von Alkohol zu der heissen, wässrigen Lösung der Säure, wird sie als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen sie nur spurenweise auf. In Chloroform ist sie schwer löslich. Sie löst sich in Schwefelsäure leicht, unter Bildung einer Verbindung, die durch Zusatz von Alkohol gefällt wird und die in Wasser äusserst leicht löslich ist. Ob die so entstandene Verbindung ein schwefelsaures Salz des neuen Körpers ist, bleibt noch zu untersuchen. In concentrirter Salzsäure ist die neue Verbindung unlöslich, in kochender verdünnter Salzsäure schwer löslich, in warmer concentrirter Salpetersäure leicht löslich, aber nicht daraus mit Alkohol zu fällen.

Die Verbindung zeigt auch die Eigenschaften einer Säure und löst sich leicht in Alkalien. Aus der neutralen Lösung krystallisirt das Ammoniumsalz in schönen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz wird in ähnlicher Weise in der Form von kleinen, feinen, farblosen Nadeln erhalten.

Das Bleisalz, aus der wässrigen Lösung der Säure durch Bleinitrat gefällt, ist weiss und fast vollkommen unlöslich in Wasser.

Das Bariumsalz ist sehr leicht löslich und eignet sich deshalb nicht zur Analyse.

Das Silbersalz fällt man aus der Lösung des Ammoniumsalzes mittelst Silbernitrats in der Form kleiner weisser Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind und am Licht nach und nach eine braune Farbe annehmen. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel



Berechnet.	Gefunden.
------------	-----------

Ag 37.45	37.62.
----------	--------

Das beschriebene Verhalten der Paramidobenzoëssäure gegen rauchende Schwefelsäure erinnert an das ähnliche Verhalten des Phenols. Bekanntlich erhält man nach den Versuchen von Glutz¹⁾ und Annaheim²⁾, wenn man einen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeidet, das Oxysulfobenzid mit grosser Leichtigkeit. Es wäre wohl von Interesse, zu untersuchen, ob die Paramidobenzoëssäure auch in anderen Beziehungen dem Phenol zur Seite steht. Wie das Oxysulfobenzid und überhaupt alle Körper der Sulfongruppe, steht bei unserer Verbindung zu erwarten, dass sie bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure in die entsprechende Sulfonsäure übergehen werde.

Wir sind leider vor der Hand genöthigt, diese Untersuchung zu unterbrechen, hoffen aber später der Gesellschaft Versuche in der ange deuteten Richtung mittheilen zu können.

Bekanntlich haben Merz und Weith³⁾ eine gut krystallisirte Schwefelbarnstoffbenzoëssäure durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Metamidobenzoëssäure erhalten. Wir haben versucht, das entsprechende Derivat der Paramidobenzoëssäure darzustellen, aber ohne besonderen Erfolg. Die weingeistige Lösung des Schwefelkohlenstoffs und der Paramidobenzoëssäure wurde in einem offenen Gefäss und in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. In allen Fällen erhielten wir ein gelbes Harz, aus welchem keine gut definirbare Verbindung zu gewinnen war.

149. A. Michael und A. Adair: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

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

Mit einer Untersuchung des Sulfotoluids beschäftigt, fiel uns die geringe Ausbeute an dieser bei 156° schmelzenden Substanz auf, von der, bei Anwendung von 100 Gr., Schwefelsäureanhydrid nur 3—4 Gr. gebildet wurden. Wir nahmen zur Erklärung dieses Umstandes an, dass durch die Einwirkung der bei der Reaction entstandenen Schwefelsäure die gebildete Sulfonylverbindung eine Rückzersetzung in Toluolsulfonsäure erleide, und suchten das Entstehen der Schwefelsäure zu vermeiden, indem wir das Schwefelsäureanhydrid in ein kalt gehaltenes Gemisch von Toluolsulfonsäure- und Phosphorsäureanhydrid leiteten.

¹⁾ Glutz, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 52.

²⁾ Annaheim, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 28.

³⁾ Merz und Weith, diese Ber. III, 812.