

110. Eug. Lellmann: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Benzolsulfanilids und des Benzolsulfparatoluids.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen.]
(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Nitroderivate der Anilide und Toluide der Benzolsulfonsäure lassen sich entweder durch Nitrirung der entsprechenden Anilide resp. Toluide oder durch Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Nitraniline resp. Nitrotoluidine erhalten. Es entstehen auf diese Weise beständige, gut krystallisirende Verbindungen, die durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Amidoderivate übergeführt werden können.

Benzolsulforthonitranilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$.

Diese Verbindung wurde aus Benzolsulfonsäurechlorid und Orthonitranilin erhalten; um eine gleichmässige Einwirkung zu befördern, fügt man ein Verdünnungsmittel hinzu und löst 2 Moleküle Nitranilin in möglichst wenig Benzol, giebt 1 Molekül $C_6H_5SO_2Cl$ hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von Blättchen, die nach dem Verlaufe einiger Stunden die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarren macht. Ist die Einwirkung beendet, so saugt man die Flüssigkeit unter Druck ab und wäscht mit Petroleumäther nach. Eine Untersuchung der abgetrennten Krystalle ergab, dass dieselben aus salzsaurem Orthonitranilin bestanden. Eine Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7O_2N_2Cl$
C	41.51	41.26 pCt.
H	4.52	4.01 »

Orthonitranilinchlorhydrat, welches bis jetzt meines Wissens noch nicht beschrieben ist, bildet schwach gelblich gefärbte Blättchen, die sich beim Liegen an feuchter Luft bald in Orthonitranilin und Salzsäure spalten; diese Zersetzung tritt bei 155° oder bei der Berührung mit Wasser oder Alkohol momentan ein; in Petroleumäther und Benzol ist das Salz unlöslich.

Die abgesaugte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade von Benzol und Petroleumäther befreit und sodann unter einem Exsiccator sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen tritt dann Bildung von gelb bis braun gefärbten Krystallen ein, und nach längerer Zeit erstarrt die Flüssigkeit vollständig. Die Krystalle werden abgepresst und in heissem Petroleumäther gelöst; beim Erkalten schiessen gelbe Blättchen an, die bei 104° unzersetzt schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und schliesslich in Benzol.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
C	51.35	51.80 pCt.
H	3.88	3.60 »
O	—	23.02 »
N	—	10.07 »
S	11.86	11.51 »
		100.00 pCt.

Benzolsulfometanitränilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$.

Metanitränilin wurde unter ganz denselben Bedingungen wie die Orthoverbindung mit Benzolsulfonsäurechlorid zusammengebracht; es scheidet sich Metanitränilinchlorhydrat ab, und das abgesaugte, bald erstarrende Oel krystallisirt man aus heissem Alkohol um. Das Benzolsulfmetanitränilid bildet hellgelbe, flache Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, sehr leicht in Benzol und schmilzt bei 131—132°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
N	10.23	10.07 pCt.

Benzolsulfparanitränilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$.

Diese Verbindung bildet sich auf analoge Weise wie die isomeren; zur Reinigung krystallisirt man dieselbe aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther um. Dieser Körper bildet gelbe Krystalle, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Chloroform und Petroleumäther und schmilzt bei 139°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
S	11.72	11.51 pCt.

Benzolsulfmetanitroparatoluid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_3CH_3NO_2$.

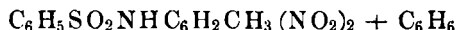
Fein verriebenes Benzolsulfparatoluid löst sich in rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.43 nach längerer Einwirkung auf; aus der Lösung fällt Wasser Benzolsulfmetanitroparatoluid aus, welches sich Anfangs ölig abscheidet, aber bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist die Verbindung rein, und die so gebildeten würfelförmigen Krystalle schmelzen bei 99°; aus den Laugen krystallisirt später etwas Dinitroverbindung, deren gleichzeitige Bildung sich nicht vermeiden lässt; bei Anwendung einer schwächeren Säure wird das Benzolsulfatoluid kaum noch gelöst. Denselben Nitrokörper erhält man aus Metanitroparatoluidin (Schmelzpunkt 116°) beim Behandeln desselben mit $C_6H_5SO_2Cl$ und Benzol auf dem Wasserbade; man filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Nitrotoluidin ab, wäscht mit Petroleumäther und löst das abgesaugte braune Oel in heissem Petroleumäther; beim

Erkalten schießt dann das Benzolsulfmetanitroparatoluid in gelben Nadeln an. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, zerfliesslich in Benzol, schwer löslich in Petroleumäther; von alkoholischem Kali wird sie nicht zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}O_4N_2S$
N	9.71	9.57 pCt.
S	10.77	10.96 »

Benzolsulfmetadinitroparatoluid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_2CH_3(NO_2)_2$.

Diese Verbindung entsteht vorzugsweise neben einer geringen Menge der vorhergehenden beim Eintragen von Benzolsulfparatoluid in eine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47; um Zersetzungsprodukte zu vermeiden, kühlt man die Säure zweckmässig mit Eiswasser ab. Den mit Wasser entstandenen voluminösen Niederschlag nimmt man mit heissem Alkohol auf und erhält, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, das Benzolsulfmetadinitroparatoluid in schwach gelb gefärbten, derben Prismen, die bei 178° ohne Zersetzung schmelzen. Aus heissem Benzol krystallisirt der Körper in keilförmigen Krystallen, denen die Formel



zukommt; dieselben werden jedoch schon nach kurzem Liegen an der Luft trübe und verlieren allmählich alles Benzol. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol; von alkoholischen Alkalien wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch concentrirte Salzsäure im Rohr bei $170-180^{\circ}$; man erhält das bei 166° schmelzende Dimetanitroparatoluidin. Es ergiebt sich also, dass das Benzolsulfparatoluid beim Nitriren ganz dieselben Isomeren liefert wie die Toluide der Carbonsäuren. Die Analyse bestätigte die angegebene Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}O_6N_3S$
N	12.64	12.46 pCt.
S	9.60	9.49 »

Benzolsulforthoamidoanilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2$.

Behandelt man Benzolsulforthonitrilid mit Zinn und Salzsäure bei Siedehitze, so schmilzt die Nitroverbindung zu einem gelben, nach mehrstündiger Einwirkung sich klar lösenden Oele zusammen; man verjagt die überschüssige Säure, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt aus dem Filtrate das Benzolsulforthoamidoanilid mit Sodalösung aus. Die Basis scheidet sich auf diese Weise als weissflockiger Niederschlag ab, der in einem Ueberschusse von Natriumcarbonat leicht löslich ist; man nimmt daher einen etwaigen Ueberschuss von Soda mit einigen Tropfen Essigsäure fort. Die Basis krystallisirt aus fünfzigprocentigem Alkohol in langen, farblosen Nadeln,

die bei 168° unzersetzt schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform lösen.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_2S$
	I.	II.	
S	12.70	13.10	12.90 pCt.

Das salzsaure Salz der Basis krystallisirt wasserfrei und entspricht der Formel $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2 \cdot HCl$; aus einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung scheidet es sich in grossen, derben Krystallen ab.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_2S Cl$
	I.	II.	
Cl	12.52		12.48 pCt.
N	9.96		9.84 »

Benzolsulfometamidoparatoluid, $C_6H_5SC_6H_4NH_2$.

Kocht man Benzolsulfmetanitrotoluid mit Zinn und Salzsäure, so tritt bald Lösung der Nitroverbindung ein, man setzt jedoch das Erwärmen zweckmässig noch 3—4 Stunden fort, dampft ein und entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das in Lösung befindliche salzsaure Salz der Basis fällt, obwohl es leicht löslich ist, fast quantitativ mit dem Schwefelzinn nieder, man muss daher letzteres mit schwach angesäuertem Wasser in der Wärme extrahiren; aus dem Auszuge fällt Sodalösung das Benzolsulfmetamidoparatoluid in schneeweissen Flocken aus, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels kaum löslich sind. Zur Reinigung krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um und erhält die Verbindung in langen, farblosen Nadeln, die bei 146.5° schmelzen; dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$
	I.	II.	
N	10.66	10.71	10.69 pCt.
S		12.18	12.21 »

111. Br. Radziszewski: Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Arbeit über die Phosphorescenz organischer und organisirter Körper¹⁾ gelangte ich zu dem Resultate, dass verschiedene organische Körper alsdann leuchten, wenn sie sich in alkalischer Reaction mit aktivem Sauerstoff verbinden. Alle Körper, die ich auf ihr Leuchtungsvermögen prüfte und deren Menge einige Hundert über-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 305.