

**180. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber die Acetyl-
derivate aromatischer Amidosulfosäuren.**

(Eingegangen am 26. März.)

Behandelt man Sulfanilsäure mit Essigsäureanhydrid, so findet selbst bei anhaltendem Kochen des Gemisches keine merkliche Einwirkung statt. Ersetzt man jedoch die freie Sulfanilsäure durch eines ihrer Salze, z. B. das Natronsalz, so geht letzteres beim Erhitzen auf 140° in Lösung, und beim Erkalten entsteht eine zähflüssige, nicht krystallisirende Masse.

Versetzt man eine mit Wasser verdünnte Probe dieses Productes, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Natriumnitrit, so bewirkt das Product in alkalischer Naphtollösung keine Farbenbildung. Es ist somit keine Diazoverbindung gebildet.

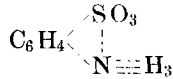
Salzsäure fällt selbst aus der concentrirten Lösung keine Sulfanilsäure, kochte man aber die Lösung kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirte beim Erkalten reichlich Sulfanilsäure aus.

Ohne Zweifel war hier das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure gebildet. Die große Löslichkeit dieses Körpers erschwert einigermaßen seine Reinigung. Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung des Natronsalzes mit Alkohol und darauf vorsichtig mit Aether, so scheidet sich das Salz in Form von kleinen, farblosen Prismen ab. Es ist uns jedoch nicht gelungen, dasselbe völlig rein zu erhalten, und die Analyse hat uns immer nur annähernde Zahlen geliefert (berechnet für $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 9.7 pCt. Natrium und 13.5 pCt. Schwefel, gefunden 9.11 pCt. Natrium und 12.4 pCt. Schwefel). Die Zusammensetzung des Körpers geht jedoch zur Genüge aus seiner Bildung und aus seiner glatten Spaltung in Essigsäure und Sulfanilsäure, welche er beim Kochen mit Säuren erleidet, hervor. Das acetylsulfanilsaure Natron ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wir haben aus den entsprechenden Sulfanilsäuresalzen noch das Blei- und das Baryumsalz der Acetylsulfanilsäure dargestellt. Letzteres ist ebenfalls leicht löslich in Wasser, scheidet sich jedoch beim Versetzen seiner Lösung mit Alkohol in Form einer allmählich krystallinisch werdenden Gallerte aus.

Die freie Acetylsulfanilsäure haben wir bis jetzt nicht in fester Form erhalten können. Scheidet man sie aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ab, so zersetzt sie sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung fast vollständig in Essigsäure und Sulfanilsäure.

Diese geringe Beständigkeit der Acetylsulfanilsäure, im Vergleich zu ihren Salzen, sowie der Umstand, dass Essigsäureanhydrid auf freie Sulfanilsäure nicht einwirkt, gaben zu einigen theoretischen Spekulationen über die Natur der letzteren Anlass.

Man könnte aus diesen Thatsachen schliessen, dass die Sulfanilsäure $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ im freien Zustande nicht existirt, sondern dass in ihr die Sulfo-Gruppe mit der Amidogruppe eine Bindung eingeht, und hier gewissermaassen eine Salzbildung eintritt. Es lässt sich dieses durch nachstehende Formel anschaulich machen:



Ein solcher Körper kann durch Essigsäureanhydrid ebensowenig acetylirt werden, wie beispielsweise schwefelsaures Anilin. Im Natriumsalz $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ dagegen liegt die Amidogruppe frei und wird deshalb mit Leichtigkeit acetylirt, ebenso wie dieses beim freien Anilin der Fall ist. Setzt man aus dem gebildeten Salz die Säure in Freiheit, so wirkt der vorhandene Sulfocorpuskel auf die Acetylamidogruppe beim Erwärmen verseifend, gerade wie es bei Einwirkung einer Mineralsäure auf Acetanilid der Fall ist.

Wir haben nach und nach eine grössere Anzahl von acetylirten Amidosulfosäuren dargestellt. Die Metaamidobenzolsulfosäure, die Sulfosäuren des Ortho- und Paratoluidins sowie des α -Naphthylamins (Naphthionsäure von Piria) liessen sich in Form ihrer Salze mit grosser Leichtigkeit acetyliren. Die Sulfosäure des Orthotoluidins zeigte hier in sofern ein von den übrigen Säuren abweichendes Verhalten, als sie schon im freien Zustande beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat überging.

Es lässt sich diese Verschiedenheit um so schwieriger erklären, als in dieser Säure, ebenso wie in der Sulfanilsäure, die Amidogruppe zur Sulfo-Gruppe in der Parastellung steht.

Wiesbaden, im März 1884.

181. Th. Zincke: Ueber zwei isomere Phenylmethylglycole. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. März.)

Vor längerer Zeit habe ich Versuche mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dass sich aus einem einheitlichen Stilbenbromid oder Chlorid zwei verschiedene zweiwerthige Alkohole — das Hydro- und Isohydrobenzoïn — darstellen lassen, welche durch dieselbe Formel,

$\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH}$
 durch $\begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$ ausgedrückt werden müssen¹⁾. Aehnliche Versuche habe ich dann später in Gemeinschaft mit C. Wachendorff

¹⁾ Diese Berichte X, 999 und Ann. Chem. Pharm. 198, 128 und 129.