

Luginin¹⁾ kommt sogar dem Toluidin eine etwas grössere Neutralisationswärme zu; der *p*-Tolylrest wäre demnach also der positivere. Ueber diese Verhältnisse sollen neue Untersuchungen, die im Wintersemester angestellt werden, Aufschluss geben.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

474. E. Eger: Ueber *p*-Nitro-*m*-amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 10. August.)

Wenn im Allgemeinen die Nitrirung aromatischer Amine sehr leicht vor sich geht, so wird sie durch eine in den Benzolkern eingetretene Sulfogruppe um ein Erhebliches erschwert und ist bis jetzt bloß gelungen, wenn die Amidogruppe vorher acetylirt wurde.

Die erste Nitrirung einer Amidosulfonsäure wurde von R. Nietzki und Th. Benckiser²⁾ mit der Acetylsulfanilsäure ausgeführt. Es war dabei von vornherein anzunehmen, dass die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe treten würde, da die Parastellung durch die Sulfogruppe besetzt war.

Bei der Metamidobenzolsulfosäure liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier von vornherein ein Schluss auf die Constitution der etwa entstehenden Nitrosulfosäure nicht möglich war; denn bei dieser Säure fallen die bestimmenden Einflüsse der Acetylamido- und Sulfogruppe nicht wie bei der Sulfanilsäure auf einen Punkt zusammen. Ich habe daher auf Veranlassung des Hrn. Dr. Witt eine Nitrirung der Acetylmamidobenzolsulfosäure vorgenommen. Die Nitrogruppe konnte dabei sowohl in die Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe als auch in die Metastellung zur Sulfogruppe eintreten, da alle diese Stellungen frei sind.

Es wurde zunächst das rohe Natriumsalz der Metamidobenzolsulfosäure, von welchem ich durch die Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin eine grössere Menge erhielt, mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid acetylirt und der entstehende dicke Brei sofort zur Nitrirung verwandt. Die rohe Reactionsmasse wurde in dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.385), welche vorher ihrem vierfachen Gewicht con-

¹⁾ Jahresbericht 1877, 103.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 294.

centrirter Schwefelsäure beigemischt war, versetzt, nachdem beide Theile gut gekühlt waren. Das Gemenge blieb etwa zwei bis drei Stunden stehen und wurde alsdann auf Eis gegossen. Die entstehende Lösung wurde sich selbst überlassen und nach mehreren Stunden hatte sich daraus ein gelber Körper abgeschieden, der abgesaugt und auf Thonplatten getrocknet wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure wurde bei 120° getrocknet. Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden		
für $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$		I.	II.	III.
C	33.03	33.31	—	— pCt.
H	2.75	3.18	—	— »
N	12.84	—	13.27	— »
S	14.68	—	—	14.73 »

Die so erhaltene Nitrometamidobenzolsulfosäure krystallisirt in schönen hellgelben Nadeln, ist mässig löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser; schwer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Zur Krystallisation eignet sich Wasser am besten: die Säure schießt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in feinen blassgelben Nadelchen an.

Bei den späteren Darstellungen dieser Säure bin ich vom Baryumsalz der Metamidobenzolsulfosäure ausgegangen, um den Verunreinigungen des Natriumsalzes auszuweichen. Ich stellte aus diesem durch Hinzufügen der berechneten Menge Salzsäure die freie Amidobenzolsulfosäure dar, welche bis zur völligen Reinheit aus Wasser umkrystallisirt wurde. Eine concentrirte Lösung der Säure wurde mit Barytwasser versetzt; der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt und die Lösung des Barytsalzes zur Trockne eingedampft. Das Salz wurde so als weisses krystallinisches Pulver erhalten, das äusserst leicht in Wasser löslich ist.

Dieses Salz wurde zur Acetylirung scharf bei 120—130° getrocknet und dann mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid behandelt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in Wasser gelöst und fast bis zur Trockne eingedampft. Dies Verfahren wurde unter Zusatz von Alkohol wiederholt, um die freie Essigsäure gänzlich zu entfernen. Aus der stark eingeeengten Lösung krystallisirte das acetylamidobenzolsulfosaure Baryum in seidigen Nadeln, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, zuerst bei 150°, schliesslich bei 190° getrocknet und der Analyse unterworfen wurden. Es wurde gefunden:

Berechnet		Gefunden
für $(C_6H_4NH \cdot C_2H_3O \cdot SO_3)_2Ba$		
Ba	24.25	24.18 pCt.

Wie oben beim Natriumsalz beschrieben, wurde nun dies Baryumsalz in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure, die vorher mit vier Theilen concentrirter Schwefelsäure gemischt war, versetzt. Aus der auf Eis gegossenen Lösung schied sich alsbald das bereits beschriebene Product in reichlicher Menge aus. Die Ausbeute betrug 30 g Nitrosäure aus 65 g angewandten acetylmamidobenzolsulfosauren Baryums, was 60 pCt. der Theorie entspricht.

Aus der reinen Nitrometamidobenzolsulfosäure habe ich zunächst einige Salze dargestellt. Das Kaliumsalz bildet glänzende, goldgelbe Blättchen, die sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen. Es wurde erhalten durch Versetzen einer concentrirten Lösung der Säure mit Kaliumcarbonat, wobei es sich in der beschriebenen Form ausschied. Die Kaliumbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$		
K	15.23	15.45 pCt.

Das Natriumsalz bildet hellgelbe, glänzende Nadeln, ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und auf dieselbe Weise erhalten worden wie das erste Salz.

Ich habe alsdann einige Versuche zur Bestimmung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe unternommen. Ich behandelte zunächst die Säure in der von Nietzki und Benckiser l. c. angegebenen Weise: der Körper wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) zwei Stunden auf 200° erhitzt. Die erwartete Zersetzung in ein Nitranilin unter Abspaltung der Sulfogruppe trat nicht ein. Aether nahm aus der verdünnten Lösung des Röhreninhaltes einen Körper auf, der stark chinonartigen Geruch entwickelte; aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit konnte keine Spur eines Nitranilins erhalten werden. Es hatte offenbar tiefgreifende Zersetzung auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe stattgefunden.

Günstiger verliefen die zur Reduction der neuen Säure unternommenen Versuche. Es wurde die Lösung der Säure mit Zinkstaub unter Zusatz von ganz wenig Salzsäure reducirt. Anfangs trat violette Färbung auf, die dann in hellgelb überging. Aus der filtrirten Lösung schieden sich sehr bald schöne Nadeln einer Phenylendiaminsulfosäure aus.

Wenn schon die citronengelbe Färbung der Nitrosäure und ihrer Salze als Anzeichen dafür gelten konnte, dass sich die Nitrogruppe in der Parastellung befände, so gaben folgende Versuche mit dem Reductionsproduct, der Phenylendiaminsulfosäure, sicheren Aufschluss. Auf Zusatz einer Lösung von Phenanthrenchinon ergab sich keine Azinbildung, so dass die Orthostellung ausgeschlossen war. Auf Zusatz von Kaliumnitrit ergab das Reductionsproduct keine Gelbfärbung,

folglich ist auch die Metastellung der beiden Amidogruppen unwahrscheinlich. Es verblieb somit als einzige Möglichkeit die Parastellung der beiden Amidogruppen, welche in der That auf das Schärfste durch die Indaminbildung beim Zusatz von Metatolylendiamin und Eisenchlorid bewiesen wurde. Selbst in der allerverdünntesten Lösung des beschriebenen Reductionsproductes brachten die genannten Reagentien eine prachtvolle Violettfärbung zu Wege.

Die weitere Untersuchung der beschriebenen Nitroamidobenzolsulfosäure sowie ihres Reductionsproductes behalte ich mir vor.

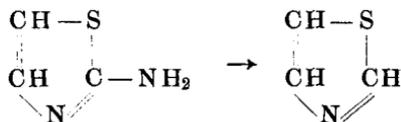
Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin. Juli 1888.

475. A. Hantzsch und G. Popp: Ueber das Thiazol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Homologe des Thiazols, noch nicht aber das Thiazol selbst, sind bisher nach zwei Methoden erhalten worden: erstens durch Condensation von Thioamiden mit Körpern der Form $\text{CHCl}-\text{CO}$, beispielsweise mit Chloraceton¹⁾; zweitens durch Reduction der Oxythiazole vermittels Zinkstaub²⁾. Diesen Bildungsweisen kann noch eine dritte, bereits vor einiger Zeit von uns aufgefundenen hinzugefügt werden, welche deshalb ein besonderes Interesse besitzt, weil sie unter anderem auch die Gewinnung des ursprünglichen Thiazols gestattet. Dieselbe besteht, ganz analog der bekannten Griess'schen Reaction in der Benzolreihe, in der Umwandlung der Amidothiazole (der Condensationsproducte von Thioharnstoff mit Körpern der Form $\text{CHCl}-\text{CO}$) in Thiazole vermittels der Diazoverbindungen. Durch Kochen der Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Amidothiazole mit Alkohol wird das Amid durch Wasserstoff ersetzt; man erhält alsdann aus dem Condensationsproduct von Thioharnstoff mit Dichloräther, dem Amidothiazol oder Thiazylamin, das freie Thiazol:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 942.

²⁾ Diese Berichte XXI, 941.