

590. R. Nietzki und Zd. Lerch: Ueber Orthonitranilinsulfosäure und einige daraus dargestellte Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Th. Benckiser¹⁾ gezeigt hat, lässt sich, einerseits durch Acetyliren der Sulfanilsäure, andererseits durch Sulfoniren des Acetanilids eine Parasulfosäure des letzteren Körpers erhalten, welche durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure leicht in Orthonitranilinparasulfosäure übergeführt werden kann. Letztere Säure, welche wohl mit derjenigen identisch sein dürfte, welche Goslich²⁾ durch Behandeln von Bromnitrobenzolsulfosäure mit alkoholischem Ammoniak erhielt, ist bis jetzt nur in Form ihrer Salze bekannt, und diese überhaupt nur flüchtig untersucht worden. Wir haben deshalb, anknüpfend an die frühere Arbeit, das Studium der Substanz sowie ihrer Reductionsproducte wieder aufgenommen.

Für die Darstellung der Nitranilinsulfosäure wurden die früher (l. c.) angegebenen Bedingungen etwas abgeändert. 1 Theil Acetanilid wurde mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure von 18—20 pCt. Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade behandelt, alsdann wurden noch 2 Theile gewöhnlicher Schwefelsäure hinzugegeben und allmählich die berechnete Salpetersäuremenge, welche vorher mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt war, eingetropfelt. Während letzterer Operation wurde das Product mittelst einer Kältemischung stets auf dem Nullpunkt, oder doch nur wenig darüber, gehalten. Giesst man die Masse auf wenig Eis, so erstarrt, beim Einhalten obiger Bedingungen und bei Anwendung eines völlig reinen Acetanilids, die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Nadeln. Es zeigte sich, dass die Acetylgruppe schon durch das blosse Mischen mit Wasser vollständig abgespalten wurde. Die durch Absaugen gewonnene freie Sulfosäure ist äusserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure. Sie konnte durch Einleiten von Salzsäuregas der wässrigen Lösung abgeschieden und dadurch von anhaftender Schwefelsäure befreit werden.

Bei 100⁰ getrocknet, ergab sie folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	33.02	33.20	—	—	
H	2.74	2.94	—	—	»
N	12.84	—	13.05	—	»
S	14.67	—	—	14.59	»

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 294.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 102.

Mit Kalilauge liefert sie das früher beschriebene Kaliumsalz. Kocht man jedoch längere Zeit mit überschüssiger Kalilauge, so entweicht Ammoniak und es entsteht das Kaliumsalz einer neuen Säure. Die Analyse dieses Salzes bestätigte die Vermuthung, dass hier die Amidogruppe durch ein Hydroxyl ersetzt worden und eine Nitrophenolsulfosäure entstanden war.

Ber. für $C_6H_3(OK)SO_3K \cdot NO_2$		Gefunden		
		I.	II.	
N	4.94	5.27	—	pCt.
K	26.44	—	26.61	»

Ein directer Vergleich der betreffenden Kaliumsalze hat gezeigt, dass diese Säure mit der von Kolbe und Gauhe¹⁾ durch Nitriren der Paraphenolsulfosäure erhaltenen Nitrophenolsulfosäure identisch ist.

Versetzt man eine wässrige Lösung der *o*-Nitrilanilinsulfosäure mit Salzsäure und Natriumnitrit, so scheiden sich nach kurzem Stehen feine hellgelbe Nadeln einer Nitrodiazobenzolsulfosäure aus. Diese Substanz ist in Wasser sehr wenig löslich, im trocknen Zustande erhitzt verpufft sie ziemlich heftig und besitzt über Schwefelsäure

getrocknet, die Zusammensetzung: $C_6H_3NO_2$ $\left\{ \begin{array}{l} N=N \\ SO_3 \end{array} \right.$

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	31.44	31.63	—	—	pCt.
H	1.31	1.72	—	—	»
N	18.34	—	18.77	—	»
S	13.97	—	—	14.09	»

Bei der Reduction mittelst Zinnchlorürs liefert diese Nitrodiazobenzolsulfosäure die unten beschriebenen Hydrazine, mit Naphtol und anderen Phenolen condensirt sie sich zu Azofarbstoffen, deren Nuance von den aus Diazobenzolsulfosäure dargestellten nur wenig abweicht.

Erwärmt man die Orthonitrilanilinsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird eine Orthophenylendiaminsulfosäure gebildet, deren zinnfreies Chlorhydrat sich in Gestalt feiner, farbloser, schwer löslicher Nadeln abscheidet. Dieses Salz ist sehr zersetzlich und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man schliesslich die chlorfreie Sulfosäure.

Dieselbe nimmt an der Luft leicht eine grünlich-blaue Färbung an. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt, dabei entsteht jedoch nicht die für das Orthophenylendiamin charakteristische Krystallausscheidung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 76.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	38.29	38.47	—	—	
H	4.25	4.47	—	—	»
N	14.89	—	15.19	—	»
S	17.02	—	—	17.47	»

Mit Orthochinonen, wie mit Krokonsäure und Rhodizonsäure, entstehen Azine, von welchen das aus letzterer Säure Erhaltene schon früher von Nietzki und A. Schmidt¹⁾ beschrieben wurde. Das Krokonsäureazin bildet schöne grünlänzende Nadelchen.

Mit Alkalimetallen bildet die Sulfosäure Salze, von denen das Natriumsalz 1 Molekül Krystallwasser enthält, welches bei 100° entweicht.

Es sind bereits zwei Sulfosäuren des Orthophenyldiamins bekannt. Die eine erhielt Sachse²⁾ durch Reduction von *o*-Dinitrobenzolsulfosäure. Nach den Angaben dieses Chemikers bildet dieselbe ein Zinn-doppelsalz, und scheint überhaupt einen mehr basischen als sauren Charakter zu besitzen. Sie ist demnach wohl nicht identisch mit unserer Säure, deren Eigenschaften sich viel eher mit der von Post und Hartung³⁾ dargestellten isomeren Sulfosäure in Einklang bringen lassen.

Letztere wurde sowohl durch direktes Sulfoniren von *o*-Phenyldiamin, als auch von *o*-Nitrilanilin, und Reduction der in letzterem Fall entstehenden Nitrosulfosäure dargestellt.

Nitro- und Amidohydrazinsulfosäuren.

Trägt man die oben beschriebene Orthonitrodiazobenzolsulfosäure in gut gekühlte, stark saure Zinnchlorürlösung ein, so löst sie sich unter schwacher Stickstoffentwicklung und nach kurzer Zeit scheiden sich kleine, hellgelbe Nadeln des entsprechenden Hydrazins aus.

Durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonatlösung und Ausfällen mit Salzsäure erhält man diesen Körper rein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{HISO}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	30.90	30.97	—	—	
H	3.00	3.25	—	—	»
N	18.02	—	18.40	—	»
S	13.73	—	—	13.98	»

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1227.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 148.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 96.

Die *o*-Nitrophenylhydrazin-*p*-sulfosäure ist schwerer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, wird jedoch durch anhaltendes Kochen zersetzt. In freien und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich mit gelbrother Farbe.

Mit Dioxysäure liefert sie einen Tartrazin-farbstoff, welcher sich von dem gewöhnlichen Tartrazin durch eine rothstichigere Nuance unterscheidet.

Durch Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung und überschüssigem Zinn wird die Nitrohydrazinsulfosäure in die entsprechende Amidoverbindung verwandelt.

Die Amidohydrazinsulfosäure scheidet sich aus der Flüssigkeit in Form ihres einsäurigen Chlorhydrates aus. Letzteres bildet in Wasser leicht lösliche, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte es die für die Formel: $C_6H_3 \cdot HSO_3NH_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O$ berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	27.96	27.80	—	—	
H	4.66	4.92	—	—	»
N	16.31	—	16.38	—	»
Cl	13.78	—	—	13.70	»

Bemerkenswerth ist, dass die Amidophenylhydrazinsulfosäure mit Dioxysäure keinen Tartrazin-farbstoff liefert.

Basel. Universitätslaboratorium.

591. G. Lunge: Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter obigem Titel hatte ich in diesen Berichten (XXI, 67 ff.) eine längere Abhandlung veröffentlicht, welche Raschig nunmehr (Ann. 248, 123) zum Gegenstand eines Angriffes macht, der, wenn er begründet wäre, allerdings von meiner Arbeit gar nichts Wesentliches übrig lassen würde. Am Schlusse (S. 140) sagt Raschig, dass man bei dieser Discussion keine unwiderleglichen Gründe für die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht beibringen könne; er wage daher kaum anzunehmen, dass ich meinen Standpunkt verlassen werde, und sei auf eine Replik von meiner Seite gefasst.