

145. Emil Kafka: Zur Kenntniss der Benzaldehydmonosulfosäure.

(Eingegangen am 11. März.)

Unter den zahlreichen Abkömmlingen des Benzaldehyds befinden sich oft in Wasser schwer lösliche Verbindungen, z. B. Bittermandelölgrün, Indigo und andere, an deren Stelle leichter lösliche Verbindungen erwünscht wären. Diese lassen sich aber erwarten, — für das Grün ist eine solche sogar schon bekannt — wenn man, statt vom Benzaldehyd, von der Benzaldehydsulfosäure ausgeht. Aus diesem Grunde erschien eine weitere Untersuchung dieser noch wenig bekannten Sulfosäure wünschenswerth.

Die Benzaldehydmonosulfosäure erhält man nach dem Verfahren von Wallach und Wüsten¹⁾ leicht als hygroskopische Nadeln. Ihre Reinheit habe ich durch die Analyse des Natriumsalzes, welches aus Wasser und verdünntem Alkohol in weissen, wasserfreien Warzen krystallisirt, festgestellt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5SO_4Na$
Na	10.19	11.05 pCt.

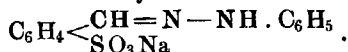
Benzaldoximsulfosaures Natrium, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH = NOH \\ SO_3 Na \end{matrix}$.

1 Mol. benzaldehydmonosulfosaures Natron und $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt.

Wird das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann stark eingedampft und rasch abgekühlt, so erhält man das Oxim in weissen, glänzenden Blättchen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwierig löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5NSO_4Na$
C	42.61	42.63 pCt.
H	3.70	3.04 »
N	6.92	7.10 »

Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-Hydrazon,



Die berechnete Menge Phenylhydrazin, in wenig verdünnter Essigsäure gelöst, wird in die kalte, wässrige Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure eingetragen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 150.

Nach kurzer Zeit entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher, nachdem er an der Pumpe abgesaugt worden, erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünntem Alkohol, zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Schöne, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, wie auch in Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind.

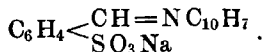
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2SO_3Na$
C	52.28	52.34 pCt.
H	4.30	3.69 »
N	9.20	9.39 »

Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-Diphenyl-
hydrazon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH=N-N(C_6H_5)_2 \\ SO_3Na \end{array} \right.$

Eine wässerige Lösung von Diphenylhydrazonchlorhydrat, der man einige Tropfen Salzsäure zugefügt, wird in die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure (berechnete Menge) und der nöthigen Menge Natriumacetat einfließen gelassen. Das Gemisch, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, scheidet beim Abkühlen schöne, perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}N_2SO_3Na$
C	60.72	60.96 pCt.
H	4.74	4.01 »
N	7.21	7.48 »

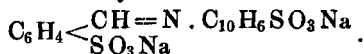
Natriumsalz des Benzylidensulfosäure- α -Naphtylamins,



1 Theil α -Naphtylamin wird in wenig Alkohol gelöst und dazu eine wässerige Lösung von 2 Theilen des Natriumsalzes der Sulfosäure in der Wärme zugefügt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter öfterem Hinzufügen von verdünntem Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stunden erwärmt, dann rasch filtrirt und stark eingedampft, wobei sich das Condensationsproduct in schönen, schwach gelben Prismen abscheidet. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}NSO_3Na$
C	60.83	61.26 pCt.
H	4.24	3.60 »
N	4.19	4.20 »
Na	6.53	6.90 »

Dinatriumsalz der Benzylidensulfosäure-Naphthionsäure,



Gleiche Gewichtstheile von naphthionsaurem Natron und benzaldehydsulfosaurem Natron wurden in wenig Wasser gelöst und das Gemisch ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf filtrirt und eingedampft. Nach Zusatz von Alkohol scheidet sich das Condensationsproduct in kleinen, weissen Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_6\text{NNa}_2$
C	46.84	46.94 pCt.
H	2.91	2.52 »
N	3.38	3.21 »

Natriumsalz des Dibenzyliden-sulfosäure-*p*-Phenylendiamins, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$.

Etwas mehr als die berechnete Menge *p*-Phenylendiamin wurde in Alkohol gelöst und in die wässrige Lösung der berechneten Menge von benzaldehydmonosulfosaurem Natrium eingetragen. Das Gemisch wurde unter öfterem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde stark eingedampft, mit Alkohol versetzt und der ausgeschiedene, schmutziggelbe Brei aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbgefärbte Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2$
C	49.09	49.18 pCt.
H	3.05	2.86 »
N	6.22	5.73 »

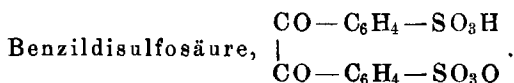
Natriumsalz des Benzyliden-sulfosäure-*m-p*-toluylendiamins, $\text{SO}_3\text{NaC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Die berechneten Mengen Orthotoluylendiaminchlorhydrat und Natriumsalz der Sulfosäure werden in wenig Wasser gelöst; dazu wird die berechnete Menge Natriumacetat zugefügt und diese Lösung 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Concentration der Reactionsflüssigkeit und durch Hinzufügen von Alkohol, scheidet sich der neu gebildete Körper als ein krystallinisches, fleischfarbenedes Pulver ab. Durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde dieser Körper gereinigt. Schwer löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2SO_3Na$
C	53.99	53.67 pCt.
H	4.89	4.47 »
N	8.64	8.94 »

Es schien weiter wünschenswerth, die *o*-Nitrobenzaldehydmono-sulfosäure zu erhalten, um von dieser mittelst bekannter Reactionen zur Indigosulfosäure zu kommen. Die Benzaldehydsulfosäure liess sich jedoch in keinem Falle nitriren; es bildete sich stets durch Oxydation Sulfobenzoëssäure.

Um zu einer, dem Hydrobenzamid ¹⁾ ähnlichen Verbindung zu gelangen, wurde Ammoniak auf die Sulfosäure einwirken gelassen; eine Veränderung der Sulfosäure konnte aber nicht bemerkt werden.



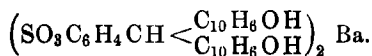
30 Theile benzaldehydsulfosaures Baryum wurden in 150 Theilen Alkohol von 50—55 pCt. gelöst, dazu 5 Theile Cyankalium von 96 bis 98 pCt. gefügt und dieses Gemisch 4 Stunden am Rückflusskühler vorsichtig erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem erdigen Niederschlag filtrirt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird öfters mit 85 pCt. Alkohol ausgekocht, wobei das Cyankalium in Lösung geht. Der braune Körper wird in ganz wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Die so erhaltene Benzoëndisulfosäure ist wenig charakteristisch, und wurde deshalb gleich in die Benzildisulfosäure übergeführt. Diese wurde durch Oxydation der Benzoëndisulfosäure mit starker Salpetersäure erhalten. Die Salpetersäure wurde nach beendigter Reaction auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum verjagt. Wird der von der Salpetersäure befreite Körper in wenig Wasser gelöst, und zu dieser Lösung starker Alkohol zugefügt, so scheidet sich in kurzer Zeit der grösste Theil des gebildeten salpetersauren Baryts ab, von dem abfiltrirt wurde. Der Alkohol wurde weggedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz der Benzildisulfosäure dargestellt. Dasselbe bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches äusserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich ist.

	Gefunden	Ber. für $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3 \\ \\ \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3 \end{array} \text{Ba}$
C	33.09	33.26 pCt.
H	2.13	1.58 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 368.

Diese Verbindung unterscheidet sich von dem fast gleich zusammengesetzten benzaldehydsulfosauren Baryum durch die Phenylhydrazinreaction. Während letzterer Körper sich mit Phenylhydrazin zu einem farblosen, in Wasser schwer löslichen Condensationsproduct verbindet, bildet die Benzildisulfosäure mit Phenylhydrazin einen gelben, in Wasser äusserst leicht löslichen Farbstoff, der Wolle sehr intensiv orange gelb färbt und gegen Alkalien und Säuren beständig ist. Dieser Farbstoff dürfte dem Tartrazin ¹⁾ analog sein.

Di- α -naphthol-benzyliden-sulfosaures Baryum,



Claisen ²⁾ condensirte β -Naphthol mit Benzaldehyd. Da sich auch α -Naphthol mit Benzaldehyd vereinigt, dabei jedoch einen harzigen in Wasser unlöslichen Körper liefert, wurde α -Naphthol mit der Sulfosäure des Benzaldehyds zu vereinigen gesucht. 10 Theile Baryumsalz der Sulfosäure wurden mit 11 Theilen α -Naphthol innig gemengt und in 60—70 Theilen wasserfreiem Eisessig aufgelöst. In die warme Lösung wurden 8—9 Theile einer 25 procentigen Salzsäure langsam einfließen gelassen. Das Gemisch muss gegen Wasserdämpfe geschützt sein und wird ungefähr 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erhaltene, tiefbraune dicke Flüssigkeit wird mit Hülfe der Luftpumpe von dem ausgeschiedenen Chlorbaryum abgesaugt. Die Reactionsflüssigkeit wird zur Entfernung des unveränderten α -Naphthols mit Aether ausgeschüttelt, die Essigsäure mit Wasserdampf abgetrieben, der noch vorhandene Baryt mit Schwefelsäure gefällt und die klare Lösung mit Thierkohle gekocht. Mit kohlensaurem Baryt wurde das Baryumsalz dargestellt. Dasselbe ist in Wasser und Alkalien sehr leicht löslich, schwieriger in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$
C	61.92	61.89 pCt.
H	3.77	3.62 »

Diese neue Verbindung bildet mit Diazokörpern gekuppelt Farbstoffe. So erhält man mit Diazobenzolsulfosäure einen gelbrothen, mit diazotirter Benzidinsulfosäure einen braunrothen, jedoch nur schwach färbenden, mit diazotirter α -Naphthylaminsulfosäure einen sehr kräftig färbenden dunkelrothen Farbstoff.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 265.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 265.

Sulfozimmtsäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Sulfozimmtsäure wurde nach dem von Tiemann und Herzfeld¹⁾ modifizierten Perkin'schen Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure aus Benzaldehyd erhalten. 6 Theile Baryumsalz der Sulfosäure werden mit 3 Theilen entwässertem Natriumacetat innig gemengt. Nachdem 10 Theile Essigsäureanhydrid zugefügt worden waren, wurde 8—9 Stunden ohne Unterbrechung kräftig mit Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit vollständig eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wurde, nachdem der Alkohol wieder entfernt war, mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz dargestellt. Dasselbe bildet weisse Krystallwarzen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2)$
C	36.37	36.54 pCt.
H	2.71	2.06 »

Oxydation der Benzaldehydsulfosäure.

Es lag nahe, zu versuchen, die Sulfosäure in ähnlicher Weise mit Luft zu oxydiren, wie dies für den Benzaldehyd selbst leicht gelingt. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 10 g des Baryumsalzes der Sulfosäure in 50 ccm Wasser gegen 2 Wochen in einem offenen Gefäss stehen gelassen. Als nach dieser Zeit Oxydation nicht eingetreten war, wurde durch die kalte Lösung 36 Stunden ein Luftstrom geleitet; zuletzt unter Erwärmung auf 90—95°. In keinem Falle konnte man eine Oxydation wahrnehmen. Daher wurde auf die schon früher erwähnte Reaction der Salpetersäure gegen Benzaldehydsulfosäure zurückgegriffen. Es entsteht dabei, nachdem die Salpetersäure zuerst durch Erwärmen, dann im Vacuum verjagt ist, ein stickstoff-freies Product, welches durch öfteres Behandeln mit Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Der Körper erwies sich als Sulfobenzoësäure.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$
C	29.96	30.05 pCt.
H	2.40	1.78 »

Diese Sulfobenzoësäure bildet eine farblose, an feuchter Luft zerfliessliche Masse, welche in trockener Luft wieder zu farblosen Nadeln erstarrt, wie dies für *m*-Sulfobenzoësäure angegeben ist. Zum besseren Beweis der *m*-Stellung, welche übrigens bereits in dem Deut-

¹⁾ Diese Berichte X, 68.

schen Reichs-Patent 25373 durch Ueberführung der Benzaldehydsulfosäure mittelst der Kalischmelze in Metaoxybenzoësäure festgestellt ist, führte ich die Säure in bekannter Weise in das Säuredichlorid $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \cdot Cl \\ CO \cdot Cl \end{matrix}$ und letzteres durch Ammoniak in das Sulfaminbenzoësäureamid über. Die hierbei zuerst erhaltene braune Masse wurde mehrmals mit Alkohol verrieben und aus Wasser umkrystallisirt, wobei die Verbindung in schönen glasglänzenden Prismen erhalten wurde, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \cdot NH_2 \\ CO \cdot NH_2 \end{matrix}$
C	42.17	42.00 pCt.
H	4.13	4.00 »
N	13.52	14.00 »

Die Substanz schmilzt zwischen $169-170^{\circ}$, ist in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer, in der Wärme leicht löslich. — Alle diese Eigenschaften kommen dem von Limpricht und v. Uslar dargestellten *m*-Sulfobenzamid¹⁾ zu. Die vorliegende Sulfobenzoësäure und dementsprechend die untersuchte Benzaldehydsulfosäure sind demnach *m*-Verbindungen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 253.

Nächste Sitzung: Montag, 23. März 1891, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.