

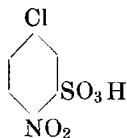
516. Paul Fischer: Ueber *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *a-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf verschiedene negativ substituirte Halogenbenzolsulfosäuren wurden unter anderen die beiden oben genannten Säuren als Ausgangsmaterial benutzt. Da dieselben noch nicht bekannt sind, so sei es mir gestattet, über ihre Darstellungsweise sowie einige Derivate derselben im Folgenden zu berichten.

Von den zehn theoretisch möglichen isomeren Chlornitrobenzolsulfosäuren sind bisher erst drei dargestellt worden, und nur von einer einzigen ist die Constitution mit Sicherheit bekannt. Es ist dies die von Laubenheimer¹⁾ aufgefundene Verbindung, welche die Structur



(*a-o*-Nitro-*m*-chlorbenzolsulfosäure)

besitzt und aus dem *a*-Chlor-*o*-dinitrobenzol durch mehrtägige Digestion mit Natriumsulfidlösung entsteht.

Die beiden anderen bekannten Isomeren, von ihren Darstellern Post und Meyer²⁾ als α - und β -Säure bezeichnet, wurden nebeneinander bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *m*-Chlornitrobenzol erhalten, auf ihre Constitution jedoch nicht untersucht. Dagegen hatte R. Allert³⁾ gemäss einer von ihm kurz vor Post und Meyer veröffentlichten Abhandlung, in welcher gleichfalls die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf *m*-Chlornitrobenzol beschrieben wird, angeblich nur eine Säure erhalten, diese anscheinend jedoch nicht auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Indessen geht daraus, dass Post und Meyer aus den beiden Sulfosäuren des *m*-Chlornitrobenzols zwei Reihen von analogen Derivaten mit charakteristischen Unterschieden dargestellt haben, zur Genüge hervor, dass sie tatsächlich zwei verschiedene Säuren in Händen hatten. So gelang es ihnen, ein in Alkohol lösliches und ein darin unlösliches Baryumsalz zu isoliren. Uebrigens war das Entstehen zweier Isomeren in dem vorliegenden Falle bereits theoretisch wahrscheinlich gemacht, da die

¹⁾ Diese Berichte XV, 597.

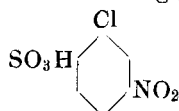
²⁾ Diese Berichte XIV, 1605.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1434.

von Halogen und Nitrogruppe für den Eintritt der Sulfogruppe begünstigten Stellungen nicht zusammenfallen.

Welche Structur den beiden Sulfosäuren des *m*-Chlornitrobenzols in Wirklichkeit zukommt, muss die nähere Untersuchung lehren. Hier handelt es sich wesentlich darum, zu constatiren, dass keine der eben erwähnten Verbindungen den von mir gesuchten entspricht, da letztere Chlor- und Nitrogruppe nicht in *m*-Stellung enthalten.

Post und Meyer liessen sich auf eine Kritik der Allert'schen Angaben nicht ein, trotz des auffallenden Widerspruches ihrer beiderseitigen Resultate, und obwohl letzterer seiner angeblich einheitlichen Säure eine bestimmte Constitution beilegt, nämlich die folgende:

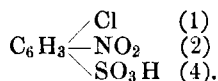


(*p*-Nitro-*o*-chlorbenzolsulfosäure).

Er glaubte diese Formel daraus folgern zu können, dass sich ihm gewisse Derivate seiner aus *m*-Chlornitrobenzol erhaltenen Sulfosäure scheinbar als identisch erwiesen mit den entsprechenden Derivaten einer auf andere Weise dargestellten Chlornitrobenzolsulfosäure, welche er nicht für sich isolirte und deren Constitution er gleichfalls unrichtig interpretirte. Denn, wie alsbald zu zeigen, ist die letztere die von mir gesuchte *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und kann also augenscheinlich nicht mit einer Säure identisch sein, die sich von *m*-Chlornitrobenzol ableitet. Aber ganz abgesehen hiervon sind Allert's Schlussfolgerungen schon deswegen unhaltbar, weil bereits seine erste Voraussetzung, es entstände bei der Sulfurirung von *m*-Chlornitrobenzol nur eine Säure, von Post und Meyer als widerlegt anzusehen ist. Die Angaben Allert's werden weiterhin noch näher zu beleuchten sein.

Ferner sei hier bemerkt, dass Otto und Brummer¹⁾ eine Nitrirung von *p*-Chlorbenzolsulfochlorid nebenbei kurz erwähnen, wobei nur eine *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure gebildet werden kann. Sie unterliessen es jedoch, den entstandenen Körper zu isoliren und auf seine Zusammensetzung zu untersuchen.

p-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure,



Zur Darstellung dieser Säure bieten sich vornehmlich zwei verschiedene Wege: einerseits die Sulfurirung von *o*-Chlornitrobenzol, andererseits die Nitrirung von *p*-Chlorbenzolsulfosäure. Beide Wege

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 108.

wurden von mir besprochen, von denen indessen der zweite schliesslich den Vorzug erhielt.

Für die Darstellung der Säure nach der ersten Methode kam das gewöhnliche, käufliche *o*-Chlornitrobenzol zur Verwendung, ein gelbes, widerlich süsslich riechendes Oel, welches bekanntlich in Folge seiner Gewinnung aus Chlorbenzol durch Nitrirung ein reines, homogenes Präparat nicht vorstellt, vielmehr einen kaum entfernbareren Gehalt an der isomeren *p*-Verbindung aufweist. Das reine aus *m*-Chlor-*p*-nitroanilin durch Eliminirung der Amidogruppe hergestellte *o*-Chlornitrobenzol ist nach Beilstein und Kurbatow¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper vom Schmelzpunkt 32.5°.

1 Theil des flüssigen *o*-Chlornitrobenzols wurde zu 5 Theilen rauchender Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydridgehalt gesetzt. Es löst sich schnell unter Wärmentwicklung mit tief braunrother Farbe auf, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade noch dunkler wird. Das *o*-Chlornitrobenzol wird hierbei in *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure umgewandelt, während das beigemengte *p*-Chlornitrobenzol unverändert in Lösung bleibt. Daher macht sich auch noch nach Beendigung der Reaction der penetrante Geruch nach Chlornitrobenzol bemerkbar, weshalb das Ende der Einwirkung sich nur daran erkennen lässt, dass eine Probe des Reaktionsgemisches mit Wasser versetzt nach dem Erkalten neben dem unangegriffenen festen *p*-Chlornitrobenzol kein Oeltröpfchen von der *o*-Verbindung mehr ausscheidet. Es ist ein etwa sechsständiges Erwärmen erforderlich. Die dunkle Reaktionsflüssigkeit giesst man vorsichtig in kaltes Wasser; man erhält eine heisse braune Lösung und ein schweres, sich am Boden ansammelndes Oel von geschmolzenem *p*-Chlornitrobenzol, welches bald erstarrt, während aus der Lösung lange Nadeln von *p*-Chlornitrobenzol anschiessen. Durch Einstellen des Gefässes in eine Kältemischung kann eine fast vollständige Ausscheidung des *p*-Chlornitrobenzols bewirkt werden. Die durch Filtration erhaltene Menge des *p*-Chlornitrobenzols betrug über 15 pCt. des käuflichen »*o*«-Chlornitrobenzols²⁾.

Aus dem Filtrat wurde der geringe Rest gelösten *p*-Chlornitrobenzols mit Aether extrahirt. Die Flüssigkeit enthält nun neben Schwefelsäure nur *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure; sie wird mit Baryumcarbonat neutralisirt und das in Lösung befindliche *p*-chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaure Baryum mit heissem Wasser sorgfältig ausgezogen. Die gelbe Lösung des Baryumsalzes wird eingeeengt, das Baryum mit Schwefelsäure genau gefällt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist reine *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 107.

²⁾ Auf gleiche Weise behandeltes käufliches *o*-Bromnitrobenzol enthielt über 1 pCt. *p*-Bromnitrobenzol.

Die Ausbeute entspricht dem Gehalt des Ausgangsmaterials an *o*-Chlornitrobenzol.

Die Schmelzpunkte des Sulfochlorids und Sulfamids ergaben die Identität der vorliegenden Säure mit der im Folgenden anders dargestellten *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure. Das Chlorid schmolz bei 40—41°, das Amid bei 175—176°.

Die geschilderte Darstellungsweise wurde verlassen, da, wenn man von dem ursprünglich angewandten Chlorbenzol aus rechnet, eine sehr erhebliche Menge desselben bei der Nitrierung durch die Bildung von *p*-Chlornitrobenzol verloren geht. Es wurde daher zu einer Nitrierung von *p*-Chlorbenzolsulfosäure geschritten. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass man die Sulfurierung des Chlorbenzols und die folgende Nitrierung der entstandenen *p*-Chlorbenzolsulfosäure in einem Zuge vornimmt, analog der von Andrews¹⁾ angewandten Methode.

100 g Chlorbenzol werden langsam und unter Umschütteln zu einem in einem Kolben befindlichen Gemisch von 140 g krystallisirter Pyroschwefelsäure und 140 g concentrirter Schwefelsäure gesetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter Bildung von *p*-Chlorbenzolsulfosäure und einer sehr geringen Menge von *p*-Dichlordiphenylsulfon, welches sich zum Theil an Wand und Hals des Kolbens in spärlichen Nadelchen vom Schmelzpunkt 172° ansetzt.

Zur möglichst vollständigen Ueberführung des *p*-Dichlordiphenylsulfons und etwa noch unangegriffenen Chlorbenzols in die *p*-Chlorbenzolsulfosäure wird noch längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in Wasser fast klar löst. Alsdann werden langsam und, wenn nöthig, unter Kühlung 280 g feingepulvertes Baryumnitrat eingetragen. Durch die freigesetzte Salpetersäure wird die *p*-Chlorbenzolsulfosäure, wie noch nachzuweisen, in der *o*-Stellung zum Chlor nitriert.

Ist die Reaction vorüber, so versetzt man mit etwas Wasser, wobei Wolken von rothen Dämpfen entweichen, erhitzt auf dem Wasserbade und treibt durch die Flüssigkeit einen kräftigen Luft- oder Kohlensäurestrom zur Entfernung überschüssiger Salpetersäure und der nitrosen Gase, bis Jodstärkepapier nur noch eine schwache Reaction anzeigt. Man neutralisirt mit Baryumcarbonat, laugt mit Wasser aus und dampft den gelben Auszug zur Krystallisation ein. Das chlornitrobenzolsulfosaure Baryum wird von geringen Mengen von Baryumnitrat und Baryumnitrit durch Umkrystallisiren gereinigt.

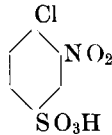
Zuweilen tritt bei der Nitrierung der unverkennbare Geruch nach Chlornitrobenzol auf, das vermuthlich durch minimale Abspaltung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2129.

der Sulfo-Gruppe gebildet und durch Extraction mit Aether zu entfernen ist.

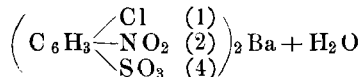
Durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhält man die freie Sulfo-Säure in guter Ausbeute. Sie hat einen angenehm aromatischen Geruch und schmeckt bitter adstringirend; sie ist stark hygroskopisch; bei einigem Stehen an der Luft zerfließt sie. In Wasser löst sich die Säure spielend und krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in feinen, weissen Nadelchen, aus weniger concentrirter auf Zusatz von Salzsäure. Sie löst sich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Glycerin; unlöslich ist sie in Aether und Benzol. Aus nicht zu verdünnter Lösung fällt Chlorbaryum das Baryumsalz der Sulfo-Säure. Die Säure selbst krystallisirt mit Wasser, doch konnte ihr Krystallwassergehalt wegen ihrer Hygroskopicität nicht mit Sicherheit ermittelt werden; wahrscheinlich hält sie 1 Molekül Wasser. Beim Erhitzen schmilzt sie im Krystallwasser und zersetzt sich über 200° unter Schwärzung.

Die Constitution ist die bereits erwähnte:



Denn einerseits entsteht bekanntlich bei der Sulfurirung des Chlorbenzols *p*-Chlorbenzolsulfo-Säure, andererseits giebt diese Säure nitrit unter Einwirkung des Ammoniaks, wie in einer demnächst zu veröfentlichenden Abhandlung ausgeführt werden wird, eine Amidonitrobenzolsulfo-Säure, welche durch Abspaltung der Sulfo-Gruppe *o*-Nitranilin bildet. Es nimmt also die Nitro-Gruppe die *o*-Stellung, die Sulfo-Gruppe die *p*-Stellung zum Chlor ein.

An Stelle der freien Säure wurde das Baryumsalz analysirt. Das *p*-chlor-*m*-nitrobenzolsulfo-Säure Baryum



krystallisirt mit 1 Molekül H₂O in compacten, gelben Krystallen oder blaugelben, glänzenden Blättchen, die in Alkohol fast unlöslich sind.

Ber. für C₁₂H₆N₂Cl₂S₂O₁₀Ba + H₂O

Gefunden

H₂O 2.87

3.03 pCt.

Für das wasserfreie Salz

N .4.59

4.79 »

S 10.49

10.25 »

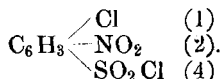
Ba 22.46

22.77 »

Das Ammoniumsalz wurde durch Zusatz von concentrirtem Ammoniak zur freien Säure in farblosen, glänzenden, wasserfreien

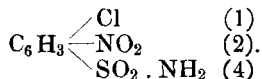
Nadeln erhalten. Die Salze der Metalle, welche wasserlösliche Sulfate bilden, werden am bequemsten dargestellt durch Fällen der Baryumsalzlösung mit äquivalenten Mengen der Sulfate und Krystallisation der vom Baryumsalz abfiltrirten Flüssigkeit. Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in langen, glänzenden, gelblichweissen Nadeln, ebensso das Natriumsalz. Das Kupfersalz bildet leicht in Wasser lösliche smaragdgrüne Nadeln. Das Bleisalz wurde durch Neutralisation der Säure mit Bleicarbonat erhalten; es krystallisirt in weissen, häufig zu Büscheln vereinigten Nadeln.

p-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid,



Das Sulfochlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die freie Säure oder das Kaliumsalz dargestellt. Nach Beendigung der Reaction wird das Phosphoroxychlorid durch Erhitzen möglichst entfernt und das Reactionsgemisch in Wasser gegossen, wobei das Sulfochlorid als Oel zu Boden sinkt, das durch Stehen bei etwa 0° zu einem gelben krystallinischen Kuchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde der Körper in grossen, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 40—41° erhalten, die einen scharfen Geruch besitzen. Bei der Destillation zersetzt sich das Chlorid völlig, selbst im Vacuum.

p-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfamid,



Das Sulfochlorid wurde durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat in der Hitze in das Sulfamid übergeführt. Nach der unter Gelbfärbung lebhaft vor sich gehenden Einwirkung wäscht man das Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol oder Wasser. Aus ersterem schiesst es in hellgelben prismatischen Säulen, aus letzterem in gelblichweissen Nadeln an. Der Körper schmilzt bei 175—176°.

Analyse:

Ber. für C ₆ H ₃ ClN ₂ SO ₄		Geunden
C	30.44	30.63 pCt.
H	2.12	2.24 »
Cl	15.01	14.94 »
N	11.84	11.91 »
S	13.53	13.37 »
O	27.06	—
<hr/>		
100.00		

Wie bereits erwähnt, hat R. Allert¹⁾ schon einige Derivate der *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure in Händen gehabt, verkannte jedoch vollständig deren Constitution.

Derselbe wollte gechlorte Abkömmlinge der Hofmann'schen Basen darstellen, welche mit den Senfölen isomer sind und bekanntlich durch Einwirkung von Fettsäuren auf *o*-Amidophenylmercaptane erhalten werden²⁾. Durch Sulfurirung von *m*-Chlornitrobenzol, Behandlung der erhaltenen Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid und Reduction des Sulfochlorids mit nascentem Wasserstoff bekam Allert ein Chloramidothiophenol, das ihm keine Hofmann'sche Base gab. Allert sagt nun³⁾:

»Da es mir auf diesem Wege nicht gelang, die Hofmann'schen Basen zu erhalten, so versuchte ich, von der Chlorbenzolsulfosäure ausgehend zu denselben zu kommen. Die Chlorbenzolsulfosäure wurde von mir durch Eintragen von Chlorbenzol in rauchende Schwefelsäure dargestellt, und zwar erhielt ich, wie später aus dem gebildeten Chlorid zu ersehen ist, die *o*-Chlorbenzolsulfosäure, welche Limpricht⁴⁾ aus dem *o*-Chlorbenzolsulfonamid dargestellt hat. Das Kaliumsalz der erhaltenen Chlorbenzolsulfosäure wurde nun mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, welches aus weissen, stark riechenden, bei 28—29° schmelzenden Krystallen besteht, die Limpricht⁵⁾ aus der *o*-Chlorbenzolsulfosäure erhalten hat. Das Chlorid der *m*-Chlorbenzolsulfosäure ist nach Limpricht⁶⁾ ölförmig und das Chlorid der *p*-Chlorbenzolsulfosäure⁷⁾ ein bei 53° schmelzender Körper.«

Befremdlicher Weise findet Allert für sein Sulfochlorid den Schmelzpunkt des *o*-Chlorbenzolsulfochlorids, während er in Wirklichkeit ganz zweifellos das *p*-Chlorbenzolsulfochlorid vor sich hatte. Aus dem einfachen Grunde, weil bei der Sulfurirung von Chlorbenzol gar nicht die *o*-Chlorbenzolsulfosäure, sondern, und zwar ausschliesslich, die *p*-Säure entsteht, eine Thatsache, die schon vor der Publication der Allert'schen Abhandlung bekannt war. So erhielten Otto und Brummer⁸⁾ durch Einwirkung von rauchender Schwefel-

1) R. Allert, loc. cit.

2) A. W. Hofmann, diese Berichte XIII, S.

3) Diese Berichte, loc. cit., S. 1437.

4) Diese Berichte X, 320.

5) Bahlmann hat es zuerst fest erhalten und den Schmelzpunkt bestimmt.

6) Diese Berichte VIII, 1071.

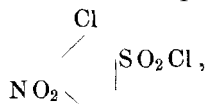
7) Goslich, Ann. Chem. Pharm. 180, 106.

8) Ann. Chem. Pharm. 143, 102.

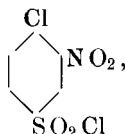
säure, Glutz¹⁾ durch gewöhnliche aus Chlorbenzol die *p*-Chlorbenzolsulfosäure. Endlich vermochte der Verfasser vorliegender Abhandlung trotz mannichfacher Variationen der Versuchsbedingungen stets nur die Bildung der *p*-Verbindung zu constatiren, ebenso wie Nölting²⁾ unter den verschiedensten Bedingungen aus Brombenzol und Schwefelsäure nur die *p*-Brombenzolsulfosäure erhalten konnte.

Andererseits war es auch vorher bekannt, dass sich die *o*-Halogenbenzolsulfosäuren nur auf eine äusserst umständliche Weise³⁾ gewinnen liessen, nämlich durch Sulfurirung von Nitrobenzol, Reduction der drei nebeneinander entstehenden isomeren Nitrobenzolsulfosäuren, Trennung der drei Amidosäuren, Diazotirung der *o*-Säure und Ersetzung der Amidogruppe durch Halogen.

Allert's irrthümliche Beobachtung führte denselben zu weiteren unrichtigen Schlüssen. Bei der Nitrirung seines vermeintlichen *o*-Chlorbenzolsulfochlorids glaubt er ein *o*-Chlor-*p*-nitrobenzolsulfochlorid,

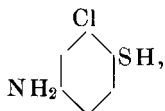


erhalten zu haben. Da jedoch in Wirklichkeit das *p*-Chlorbenzolsulfochlorid sein Ausgangsmaterial bildete, so kann er meinen Versuchen zufolge nur das oben beschriebene *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid,



erhalten haben. Allerdings giebt Allert an, dasselbe sei ölförmig. Indessen auch ich erhielt es stets zunächst als Oel, das jedoch einer niedrigen Temperatur ausgesetzt leicht zum Erstarren zu bringen war und nach dem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 40 — 41° zeigte. Dieser Irrthum Allert's ist insofern erklärlich, als die meisten niedrig schmelzenden Sulfochloride zunächst ölförmig erhalten werden.

Es ist daher auch die Constitution falsch, die Allert dem aus diesem Sulfochlorid erhaltenen Amidothiophenol beilegt. Dasselbe hat demgemäss nicht die Formel:

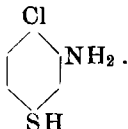


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 184.

²⁾ Diese Berichte VII, 1310 und VIII, 594.

³⁾ Limpricht und Berndsen, Ann. Chem. Pharm. 177, 101; Bahlmann, 181, 203 und 186, 307.

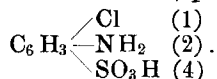
sondern ist ein *p*-Chlor-*m*-amidothiophenol:



Hätte ferner Allert die Constitution des *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorids erkannt, so hätte er nicht zu der Annahme gelangen können, das daraus erhaltene Amidothiophenol sei identisch mit einem isomeren Körper, den er vom *m*-Chlornitrobenzol ableitete. Ihre Herkunft thut die Unmöglichkeit ihrer Identität unzweideutig dar.

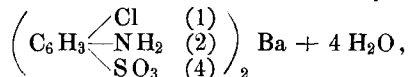
Dadurch übrigens, dass die Allert'sche Formel für das vom *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid abgeleitete Amidophenylmercaptan hinfällig wird, werden auch die Gründe entkräftet, wonach das von ihm aus *m*-Chlornitrobenzolsulfochlorid gewonnene Amidophenylmercaptan der von ihm aufgestellten Formel entsprechen soll. Die Frage nach der Constitution der letzteren Verbindung bliebe somit eine offene, wenn nicht ihre Existenz schon durch die Resultate von Post und Meyer problematisch gemacht würde, welche, wie bereits ausgeführt, Allert's Ausgangsmaterial in zwei isomere Körper geschieden haben.

p-Chlor-*m*-amidobenzolsulfosäure, *p*-Chlormetanilsäure,



Die Darstellung dieser Säure erfolgte nach der trefflichen Reductionsmethode von Claisen und Thompson¹⁾, welche besonders zur Reduction wasserlöslicher Nitrokörper geeignet ist und auf der Umwandlung von Eisenoxydulhydrat in Oxyhydrat auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppen beruht.

Eine Lösung von *p*-chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaurem Baryum wird mit berechneten Mengen von Eisenvitriol und darauf von Barythydrat versetzt; der schmutzig-grünliche Niederschlag von Eisenoxydulhydrat wird beim Umrühren fast momentan chokoladenbraun unter Bildung des Amidokörpers. Man laugt mit heissem Wasser aus und dampft den Auszug zur Krystallisation ein. Etwaiges überschüssiges Barythydrat ist vorher durch Fällen mit Kohlensäure einfach zu entfernen. Das *p*-chlor-*m*-amidobenzolsulfosaure Baryum,



ist durch einen in geringer Menge bei der Reaction entstandenen Farbstoff röthlich gefärbt, ist aber durch Umkrystallisiren in farblosen Nadeln zu erhalten, die 4 Moleküle Krystallwasser halten.

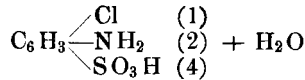
¹⁾ Diese Berichte XII, 1946 und XIII, 2126.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Cl_2N_2S_2O_6Ba + 4 H_2O$	Gefunden
H_2O 11.58	12.11 pCt.
Für das wasserfreie Salz:	
Ba 24.91	24.99 »

Das Krystallwasser ist sehr fest gebunden. Durch Erhitzen auf 125° gehen 2 Moleküle Wasser fort, auf 155° 3 Moleküle und erst durch längeres Erhitzen auf $210 - 215^{\circ}$ auch das vierte Molekül. Bei 230° beginnt unter Dunklerfärbung der Krystalle schwache Zersetzung.

Das Kaliumsalz, $C_6H_3 \begin{cases} \text{Cl} & (1) \\ \text{NH}_2 & (2) \\ \text{SO}_3K & (4) \end{cases}$, krystallisirt wasserfrei in farblosen Nadeln oder Blättchen.

Die freie Amidosäure wurde durch genaues Fällen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten. Die vom Baryumsulfat getrennte und zur Krystallisation eingeeengte Lösung schied prachtvolle, glänzend-weiße, bis 2 cm lange Nadeln der *p*-Chlor-*m*-amidobenzolsulfosäure aus, die der Formel:

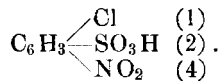


entsprechen.

Berechnet für $C_6H_6ClNSO_3 + H_2O$	Gefunden
C 31.93	31.86 pCt.
H 3.55	3.61 »
Cl 15.74	15.79 »
N 6.21	6.35 »
S 14.19	14.02 »
O 28.38	— »
100.00	
Für das Krystallwasser:	
H_2O 7.98	8.13 »

Eisenchlorid ruft in der Lösung der Säure beim Erhitzen eine dunkelbraune Färbung hervor, ebenso Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Kaliumpermanganatlösung wird sofort entfärbt.

a-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure,

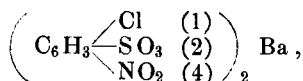


Zur Darstellung dieser Säure wurde 1 Theil *p*-Chlornitrobenzol mit einem Gemisch von 4 Theilen krystallisirter Pyroschwefelsäure

und 2 Theilen gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure im Einschlussrohr 6—8 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das *p*-Chlornitrobenzol löst sich in dem Säuregemisch leicht mit braungelber Farbe auf. Nach dem Erhitzen ist der Inhalt des Rohres dunkelbraun; es öffnet sich ohne Druck. Beim vorsichtigen Einträufeln in Wasser erhält man eine dunkle Lösung, ein Zeichen, dass alles Chlornitrobenzol sulfurirt ist. Wendet man das etwa 3—4fache Volumen Wasser an, so setzen sich aus der heissen Lösung, mehr noch beim Erkalten, grosse glänzende Krystalle der *α-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure ab. In concentrirterer, ebenso in verdünnterer Säure sind diese Krystalle leicht löslich.

Man neutralisirt wie gewöhnlich mit Baryumcarbonat, laugt das lösliche Baryumsalz der Sulfosäure mit Wasser aus und krystallisirt. Man erhält so das

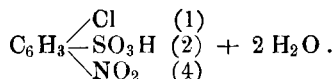
α-o-chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaure Baryum,



in wasserfreien, farblosen, glänzenden Blättchen.

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Ba}$		I.	II.
Ba	22.47	22.39	22.35 pCt.

Durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Sulfosäure. Aus der vom Baryumsulfat getrennten, sehr stark concentrirten Lösung scheidet sich die Säure in grossen, durchsichtigen, nicht hygroskopischen Krystallen aus. In prächtigen, langen Nadeln schießt der Körper aus heiss gesättigter, stark salzsaurer Lösung an. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Die directe Krystallwasserbestimmung giebt ein etwas ungenaues Resultat, weil der Körper beim Erhitzen im Krystallwasser schmilzt und dasselbe nur schwer entlässt; bei zu hohem Erhitzen (auf 165 bis 170°) zersetzt er sich völlig.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNSO}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	13.16	12.47 pCt.

Ein besseres Ergebniss hat die Kohlenwasserstoffanalyse:

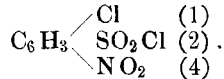
	Berechnet für obige Formel:	Gefunden
C	26.33	26.38 pCt.
H	2.49	2.75 »

Die Säure ist in Wasser ausserordentlich löslich, ferner löslich in Alkohol und Glycerin. Das Kaliumsalz,



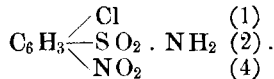
krystallisirt wasserfrei in prächtigen, glänzendweissen Nadeln.

a-o-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid,



Das Sulfochlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das zuvor fein pulverisirte Kaliumsalz erhalten. Die Reaction findet erst in der Hitze statt. Das in Wasser gegossene Product sinkt als gelbliches Oel zu Boden, das in der Kälte bald erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Sulfochlorid in schönen, durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 89—90°.

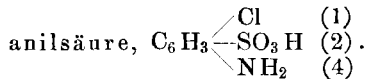
a-o-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfamid,



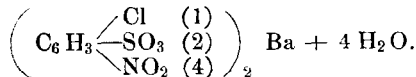
Durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat wurde das Sulfochlorid in das Amid übergeführt, welches aus concentrirter wässriger Lösung in glänzendweissen Blättchen, aus mässig verdünnter in farblosen Nadelchen fällt.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2\text{SO}_4$	Gefunden
C	30.44	30.29 pCt.
H	2.12	2.30 »
N	11.84	11.97 »
S	13.53	13.22 »

a-o-Chlor-*m*-amidobenzolsulfosäure, *a-o*-Chlormet-



Aus dem *a-o*-chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäuren Baryum erhält man durch Reduction nach Claisen das *a-o*-chlor-*m*-amidobenzolsulfosäure Baryum. Die Operation vollzieht sich ebenso leicht und glatt wie oben bei dem isomeren Körper. Aus der bräunlich gefärbten Lösung des Baryumsalzes fällt dasselbe in feinen, röthlichen Nadelchen, die durch Umkrystallisiren farblos werden. Ihre Zusammensetzung ist:



Berechnet		Gefunden
für $C_{12}H_{10}Cl_2N_2S_2O_6Ba + 4H_2O$		
H_2O	11.58	11.35 pCt.
Für das wasserfreie Salz		
Ba	24.91	24.77 »

Die freie Amidosäure wurde durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt. Aus der eingeeengten Lösung fällt sie in prächtigen, glänzendweissen Nadeln, die kein Krystallwasser halten.

Ber. für C_6H_6ClNSO		Gefunden
C	34.70	34.93 pCt.
H	2.89	3.11 »
N	6.75	6.72 »

Die Säure ist in heissem Wasser löslich, in absolutem Alkohol, Eisessig und Glycerin fast unlöslich.

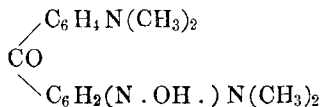
Ueber die Einwirkung von Ammoniakbasen auf die beiden abgehandelten Chlornitrobenzolsulfosäuren soll demnächst berichtet werden.

517. W. Herzberg und M. Polonowsky: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Michler'sches Keton.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt von Herrn A. Pinner.)

Vor längerer Zeit ist von Ernst Bischoff¹⁾ die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Das Resultat derselben ist, dass in glatter Reaction unter Austritt von Wasser und Anlagerung der Gruppe = N:OH eine neue Verbindung entstehen soll, der die eigenthümliche Constitution zugeschrieben wird:



Der Körper giebt in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosoverbindungen, so dass es angezeigt erschien, ihn auf seine eventuelle Brauchbarkeit zur Bildung von Farbstoffen zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit kamen wir in die Lage, uns den Körper nach den Bischoff'schen Angaben darzustellen. Dabei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2452; XXII, 337.