

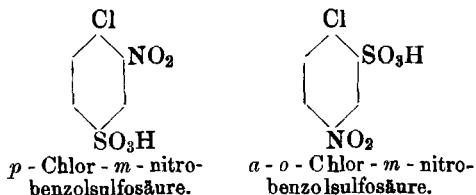
605. Paul Fischer: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf einige negativ substituirte Halogenbenzolsulfosäuren.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 25. November.)

Der folgenden, bereits angekündigten Abhandlung möchte ich zunächst eine Bemerkung vorausschicken, welche meine vorige Veröffentlichung betrifft. Bedauerlicher Weise war es mir entgangen, dass von Ad. Claus und seinen Schülern bereits im Juni dieses Jahres die Frage nach der Constitution der bei der Sulfonirung des *m*-Chlornitrobenzols entstehenden Sulfosäuren, die ich als eine offene bezeichnete, entschieden ¹⁾ und auch die *a-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure nebst einigen Derivaten, welche ich gleichfalls darstellte, schon beschrieben war ²⁾. Ich darf wohl hinzufügen, dass diese Arbeiten von keinem Einfluss auf dasjenige gewesen sind, was ich in meiner vorigen Veröffentlichung mittheilte. Diese war bereits seit längerer Zeit abgeschlossen, wie auch aus der Reihe von Versuchen, die ich daran anknüpfte und die im Folgenden niedergelegt sind, hervorgehen dürfte. Endlich ist die Darstellung jener Säure und ihrer Derivate keineswegs um ihrer selbst willen geschehen, sondern um ihr Verhalten bei der Einwirkung von Ammoniakbasen zu studiren. —

Da bekanntlich Ammoniakbasen auf Benzolderivate, welche Nitrogruppen in *o*- und *p*-Stellung zugleich zum Halogen enthalten, leicht unter Ersetzung des Halogenatoms durch die basischen Reste einwirken, und von Schöpf ³⁾ neuerdings nachgewiesen worden ist, dass die gleiche Reaction stattfindet, wenn die eine der beiden Nitrogruppen durch eine andere negative Gruppe, wie Carboxyl, Cyan etc. ersetzt ist, so lag es nahe, die Reaction noch weiter auf ihre Allgemeinheit zu untersuchen und beispielsweise für eine der beiden Nitrogruppen die Sulfogruppe und deren Derivate ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) einzuführen.

In dem hierauf bezüglichen Theil der folgenden Abhandlung wurde die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf folgende Säuren festgestellt:



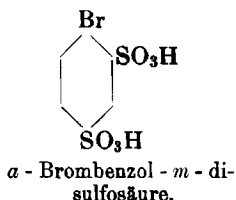
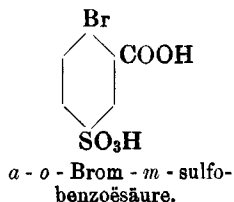
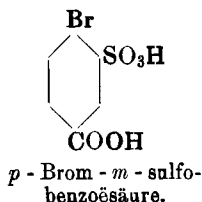
¹⁾ Claus und Bopp, Ann. Chem. Pharm. 265, 95.

²⁾ Ad. Claus und Chr. Mann, Ann. Chem. Pharm. 265, 87.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3281 und XXIII, 3440; man vergleiche auch die vorangehende Abhandlung.

Weiterhin stellte sich die Aufgabe, zu ermitteln, welches Verhalten das Halogen nach Eliminirung beider Nitrogruppen und ihrer Ersetzung durch andere negative Gruppen, wie die Carboxyl- oder Sulfogruppe, unter dem Einfluss von Ammoniakbasen zeigt. Es handelte sich also darum festzustellen, ob die Anwesenheit der Nitrogruppe für die Reaction unerlässlich ist oder nicht.

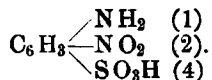
In diesem Theil der Untersuchung wurde die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf folgende Halogenbenzolkörper studirt:



Die Einwirkung des Ammoniaks und Anilins auf die fünf angeführten Säuren unter geeigneten Bedingungen hatte bei allen die glatte Herausnahme des Halogens und seine Ersetzung durch die Amido- bzw. Anilidogruppe unter gleichzeitiger Bildung des halogenwasserstoffsäuren Salzes der einwirkenden Basen zur Folge.

I. Einwirkung des Ammoniaks auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

m-Nitro-*p*-amidobenzolsulfosäure,



Diese Säure ist bereits auf verschiedene Weise dargestellt worden. Goslich¹⁾ hat sie mit Ammoniak aus der *p*-Brom-*m*-nitrobenzolsulfosäure erhalten, Post und Hardtung²⁾ durch Sulfurirung von *o*-Nitranilin und zuletzt Nietzki und Benckiser³⁾ durch Sulfurirung und darauffolgende Nitrirung von Acetanilid, beziehungsweise durch Nitrirung von Sulfanilsäure.

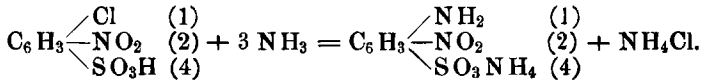
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 102.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 96.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 294.

Es war vorauszusehen, dass das Ammoniak auf die *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure ebenso wirken würde, wie auf den entsprechenden Bromkörper. Die Reaction wurde aber wesentlich zu dem Zwecke ausgeführt, die Constitution der angewandten Chlornitrobenzolsulfosäure, die ich früher ¹⁾ beschrieben habe, sicher festzustellen.

Dieselbe wurde daher mit alkoholischem Ammoniak 2—3 Stunden im Einschlussrohr auf 120—140° erhitzt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Nach dem Erkalten besteht der Rohrinhalt aus einer intensiv gelbgefärbten, langnadligen Krystallmasse, die in Wasser sich sehr leicht löst und zur Isolirung des Ammoniumsalses der *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfosäure am besten aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, wobei das Chlorammonium in Lösung bleibt.

Um zur freien Säure zu gelangen, erhitzt man den Rohrinhalt in einer Schale mit Barytlösung bis zur Entfernung des Ammoniaks und Alkohols. Ueberschüssigen Baryt fällt man durch einen Kohlensäurestrom aus. Nach der Trennung vom Baryumcarbonat engt man die Lösung des so erhaltenen *p*-amido-*m*-nitrobenzolsulfosauren Baryums zur Krystallisation ein. Das Baryumsalz fällt in gelben Krystallen aus, die ihrem Wassergehalt nach mit dem bereits anders erhaltenen Baryumsalz übereinstimmen.

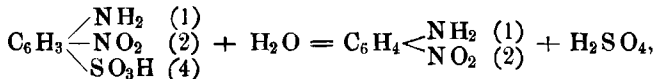
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_{10}\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 7.31	7.15 pCt.

Und für das wasserfreie Salz:

Ba 23.99	23.78
----------	-------

Die freie *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfosäure wurde durch Zerlegen des Baryumsalses mit Schwefelsäure erhalten. Sie fällt aus concentrirter wässriger Lösung anscheinend unkrystallinisch als ein gelb gefärbter Körper aus.

Dieselbe wurde im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Hierdurch wird nach der Gleichung:



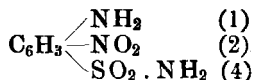
die Abspaltung der Sulfogruppe bewirkt, während zugleich *o*-Nitrانilin entsteht. Nach dem Erkalten des Rohres war die Flüssigkeit mit gelben glänzenden Kryställchen erfüllt. Man neutralisirt mit Soda,

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3186.

wäscht den gelben Körper mit kaltem Wasser und krysalisirt aus Alkohol oder heissem Wasser um. Die so erhaltenen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt des *o*-Nitranilins von 71°.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass in der obigen Amido-nitrobenzolsulfosäure Amido- und Nitrogruppe zu einander in *o*-Stellung stehen, also auch Chlor- und Nitrogruppe in der angewandten Chlor-nitrobenzolsulfosäure.

p-Amido-*m*-nitrobenzolsulfamid,



Die Herausnahme des Chlors aus der *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure unter der Einwirkung des Ammoniaks ist bedingt durch die Anwesenheit der negativen Nitro- und Sulfogruppe. Doch ist diese Reaction nicht an das Vorhandensein der Sulfogruppe als solcher gebunden, geht vielmehr ebenso glatt vor sich, wenn die Sulfogruppe ihren sauren Charakter abgestreift hat. Schon bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure geht der Substitution des Chlors durch die Amidogruppe die Neutralisation der sauren Sulfogruppe durch das Ammoniak voraus, indem sogleich das Ammoniumsalz gebildet wird. Das Hydroxyd der Sulfogruppe kann indessen, unbeschadet der Reactionsfähigkeit des Chlors im Kern durch ein einwerthiges Atom resp. einen solchen Atomcomplex ersetzt sein. So wird bei der Einwirkung einer Ammoniakbase auf das Sulfochlorid, das Sulfamid, das Sulfanilid der Chlornitrobenzolsulfosäure gleichfalls das Chlor vom Benzolkern abgespalten. Aus dieser Thatsache ist demnach zu schliessen, dass hier nicht die negative Natur der Sulfogruppe als solcher wirksam ist, sondern die negative Sulfurylgruppe SO_2 , ebenso wie bei den entsprechenden Benzoësäurederivaten die Carbonylgruppe CO^1) den wirksamen Bestandtheil bildet.

Das früher von mir beschriebene ²⁾ *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfamid wurde mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden im Einschlussrohr auf 120° erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt stellt eine gelbbraune Flüssigkeit vor, in der sich gelbe Krystalle des Amidoamids ausgeschieden finden. Das Amidoamid fällt auf Wasserzusatz als ein amorpher tiefgelber Niederschlag aus.

Aus Alkohol oder heissem Wasser scheidet sich der Körper in tiefgelben Nadeln oder auch in goldglänzenden Blättchen aus, die sich bei der Kupferprobe als chlorfrei erweisen.

¹⁾ M. Schöpf, diese Berichte XXIII, 3440.

²⁾ Diese Berichte, loc. cit.

Der basische Charakter des *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfamid ist in Folge der anwesenden Nitrogruppe so schwach, dass es sich mit Säuren nicht verbindet.

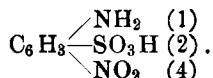
Der Schmelzpunkt des Körpers wurde zu 206—207° gefunden. Dieser weicht sehr wesentlich ab von dem, welchen Goslich¹⁾ für denselben Körper angiebt. Sein Amidoamid schmolz bei 155—156°, also 50° niedriger. Es war von ihm, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, vermuthlich aus dem *p*-Amido-*m*-nitrobenzolsulfochlorid dargestellt worden. Nichtsdestoweniger scheint jene Differenz unerklärlich, umsomehr als Goslich eine stimmende Stickstoffanalyse anführt.

Das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Amidoamid wurde gleichfalls der Analyse unterworfen und lieferte stimmende Zahlen.

	Ber. für C ₆ H ₇ N ₃ SO ₄	Gefunden
C	33.18	33.32 pCt.
H	3.23	3.42 »
N	19.35	19.38 »
S	14.75	15.05 »

Danach muss die Angabe Goslich's auf einem Irrthum beruhen.

α-*m*-Nitro-*o*-amidobenzolsulfosäure,



Die Herstellung geschah in derselben Weise wie bei der vorher beschriebenen isomeren Säure. Das zunächst erhaltene gelbe, prächtig krystallisirende Baryumsalz enthält, wie aus der Analyse hervorgeht, 1 Molekül Wasser.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ N ₄ S ₂ O ₁₀ Ba + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	3.06	2.88 pCt.

Für das wasserfreie Salz:

Ba	23.99	23.93 »
----	-------	---------

Die *α*-*m*-Nitro-*o*-amidobenzolsulfosäure, aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure freigesetzt, scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung in gelben Kryställchen aus.

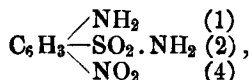
Durch Reduction der Sulfosäure nach der Methode Claisen²⁾ liess sich leicht die *p*-Phenylendiaminsulfosäure, C₆H₃ $\begin{cases} \text{NH}_2 & (1) \\ \text{SO}_3\text{H} & (2) \\ \text{NH}_2 & (4) \end{cases}$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 104.

²⁾ Diese Berichte XII, 1946 und XIII, 2126.

erhalten, die bereits vor einiger Zeit von Eger¹⁾ durch Reduction von *a*-Nitro-*m*-amidobenzolsulfosäure und einer Amidoazobenzoldisulfosäure mit Zinnchlorür gewonnen wurde.

a-*m*-Nitro-*o*-amidobenzolsulfamid,



entsteht mit gleicher Leichtigkeit wie der vorher beschriebene isomere Körper aus dem *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfamid mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr. Es krystallisirt aus heissem Wasser in schönen glänzenden Nadeln, die bei 210° schmelzen. Beim vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung erhält man es in hellgelben Blättchen.

	Ber. für C ₈ H ₇ N ₃ SO ₄	Gefunden
C	33.18	33.23 pCt.
H	3.23	3.19 »
N	19.55	19.45 »
S	14.75	14.54 »
O	29.49	—
	<hr/> 100.00.	

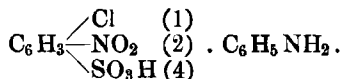
II. Einwirkung des Anilins auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure und *a*-*o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

a) Auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

Die Ersetzung des Halogens in den beiden genannten Sulfosäuren durch den Anilinrest geschieht mit derselben Leichtigkeit wie durch die Amidogruppe, doch ist hier für die Reaction eine wesentlich höhere Temperatur erforderlich. Nach Anwendung verschiedener Lösungsmittel für die Sulfosäure und das Anilin, so unter anderen von Glycerin, wurde es vorgezogen, überschüssiges Anilin als Lösungsmittel zu nehmen.

Da die Chlornitrobenzolsulfosäuren starke Säuren sind, so bildet sich beim Zusammenbringen derselben mit Anilin zunächst das Anilinsalz der Sulfosäuren, welches leicht zu isoliren ist.

p-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaures Anilin,



Giebt man zu einer mässig concentrirten wässrigen Lösung der Säure tropfenweise nicht überschüssiges Anilin, so geht dasselbe anfangs in Lösung, und schliesslich erstarrt das Gemisch zu einem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2581 und XXII, 849.

weissen Brei, welcher, aus heissem Wasser krystallisirt, je nach der Concentration der Lösung, das Anilinsalz in glänzenden, farblosen Nadeln oder Blättchen liefert.

Eine Analyse gab folgende Resultate:

Ber. für $C_{12}H_{11}ClSN_2O_5$	Gefunden
C 43.57	43.50 pCt.
H 2.64	2.91 »
S 9.68	9.96 »

Zur Darstellung der

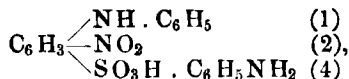
m-Nitro-*p*-anilidobenzolsulfosäure,

o-Nitrodiphenylamin-*p*-sulfosäure, $C_6H_3 \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2), \\ SO_3H & (4) \end{cases}$

verfährt man folgendermaassen¹⁾: 1 Theil fein gepulverte *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure wird in einem Kölbchen mit 3—4 Theilen Anilin übergossen, wobei Wärmeentwicklung eintritt, und am Rückflusskühler zum mässigen Sieden erhitzt. Die Chlornitrobenzolsulfosäure geht alsbald völlig in Lösung. Das Reaktionsgemisch wird beim Erhitzen zuerst gelb, dann braun und schliesslich dunkelroth. Zunächst entsteht wiederum das Anilinsalz der Chlornitrosulfosäure. Unter dem Einfluss des Anilins geht dann die Reaction weiter, indem die Herausnahme des Chlors aus dem Benzolkern bewirkt wird und neben salzsaurem Anilin *m*-nitro-*p*-anilidobenzolsulfosaures Anilin entsteht.

Um die Reaction zu vervollständigen, ist ein etwa zweistündiges Erhitzen erforderlich. Das Ende derselben ist auf einfache Weise zu constatiren, da salzsaures Anilin Silberlösung fällt und Chlornitrobenzolsulfosäure nicht. Man übersättigt daher eine Probe des Reaktionsgemisches mit Salpetersäure, versetzt mit überschüssigem Silbernitrat, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und prüft das Filtrat mit der Flammenreaction auf Halogen. Ist Chlor auf diese Weise nicht mehr nachweisbar, so ist die Einwirkung beendigt.

Um das *m*-nitro-*p*-anilidobenzolsulfosaure Anilin,



zu isoliren, giesst man das heisse Reactionsproduct in heisses Wasser und treibt das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab. Die rück-

¹⁾ Die von mir mit der analogen Bromnitrosulfosäure vorgenommene Reaction, die zur gleichen Anilidosulfosäure führt, wurde bereits diese Berichte XXIII, 1840 flüchtig erwähnt.

ständige tiefrothe Lösung scheidet schon in der Wärme das anilidonitrosulfosaure Anilin in prächtigen, gelbbraunen, grossen Nadelbüscheln ab, während das salzsaure Anilin in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren erhält man den Körper chlorfrei und analysenrein.

Beim Erhitzen des Körpers auf einem Platinspatel schwillt derselbe plötzlich zu einer sehr voluminösen, schwarzen, kohligen Masse auf, die nur langsam verbrennbar ist. Dieser Eigenschaft wegen, welche die meisten der in dieser Abhandlung angeführten Körper als Derivate von aromatischen Sulfosäuren in höherem oder niederem Grade zeigen, gaben Kohlenwasserstoffanalysen mit Kupferoxyd oder Bleichromat völlig ungenügende Resultate. Die Verbrennungen wurden daher sämmtlich im beiderseitig offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3SO_5$	Gefunden
C 55.81	55.36 pCt.
H 4.39	4.44 »
N 10.86	10.93 »

Das *m*-nitro-*p*-anilidobenzolsulfosaure Anilin löst sich in viel heissem Wasser, ferner in Alkohol, Eisessig, Aceton, nicht in Aether und Benzol.

Um zu der freien *p*-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfosäure zu gelangen, ist die Isolirung ihres Anilinsalzes unnöthig. Zu dem Zwecke giesst man das ursprüngliche heisse Reaktionsgemisch in kochendes Wasser und versetzt mit der zur Zerlegung der beiden Anilinsalze nothwendigen Menge Barythydrat.

Sämmtliches Anilin wird mit Wasserdampf abdestillirt und etwaiges überschüssiges Barythydrat mit Kohlensäure gefällt. Das gewöhnlich schon beim Zusatz von Barythydrat zum Theil ausfallende Barymsalz der Anilidonitrosulfosäure wird durch Auflösen in viel kochendem Wasser und Filtriren vom Baryumcarbonat getrennt. Aus dem dunkelroth gefärbten Filtrat fällt es schon in der Hitze in prachtvoll dunkelgoldglänzenden Krystallblättchen aus. Die Trennung vom leicht löslichen Chlorbaryum ist somit gut zu bewerkstelligen. Das Baryumsalz der Sulfosäure hält 1 Molekül Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
für $C_{24}H_{18}N_4S_2O_{10}Ba + H_2O$	
H_2O 2.43	2.39 pCt.
Für das wasserfreie Salz:	
Ba 18.96	18.72 »

Die freie Sulfosäure wurde durch Zerlegung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure in tiefrother Lösung erhalten, welche nach starkem Einengen schön orangefarbene Kryställchen der freien Säure ausscheidet. Dieselben sind in Wasser ausserordentlich löslich, leicht löslich in

Alkohol, Eisessig, Aceton, unlöslich in Benzol, fast unlöslich in Aether. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper gegen 200° , ohne sich zu verflüssigen.

Die Alkalisalze wurden durch Fällen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge metallischen Kaliums und Natriums zur absolut alkoholischen Lösung der freien Sulfosäure dargestellt. Sie krystallisiren beide mit je 1 Molekül Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_{12}H_9N_2SO_5Na + H_2O$		
H_2O	5.39	5.26 pCt.
Für das wasserfreie Salz:		
Na	7.28	7.46 »

Die krystallwasserhaltigen Alkalisalze sind schöne orangegelbe Körper, die beim Erhitzen auf 110° unter Verlust ihres Wassers eine intensiv ziegelrothe Färbung annehmen, desgleichen beim längeren Stehen im Exsiccator, in Berührung mit der Luft ziehen sie wieder begierig Wasser an und verwandeln sich in die orangegelben Körper zurück.

Die Alkalisalze der Sulfosäure sind in Wasser sehr leicht mit dunkelrother Farbe löslich; auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium oder essigsauerm Blei werden orangegelbe Niederschläge der entsprechenden Metallsalze der Anilidonitrosulfosäure gefällt.

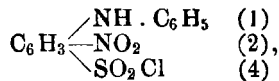
Das Ammoniumsalz gewinnt man leicht durch Versetzen der freien Säure mit concentrirtem Ammoniak und Auskrystallisiren; es schießt in prachtvoll goldglänzenden Blättchen an, die $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser halten.

Berechnet		Gefunden
für $C_{12}H_{13}N_3SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$		
H_2O	2.81	2.77 pCt.
N	13.13	13.29 »

Da, wie schon erwähnt, die Herausnahme des Halogens aus der Chlornitrobenzolsulfosäure nicht an die Gegenwart der Sulfogruppe als solcher geknüpft ist, so reagiren auch ihre Metallsalze mit Anilin.

Da diese jedoch in Anilin unlöslich sind, so muss man Glycerin in diesem Falle als gemeinschaftliches Lösungsmittel anwenden.

Das *m*-Nitro-*p*-anilidobenzolsulfochlorid,



wurde, wie gewöhnlich, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz erhalten. Das flüssige Reactionsproduct wird in kaltes Wasser gegossen, worin das Sulfochlorid bald krystallinisch erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt schießt der Körper in roth-

braunen Nadeln an, die einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch besitzen. Beim Behandeln mit Ammoniumcarbonat in der Wärme

gehen sie in das Sulfamid, $C_6H_3 \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ SO_2 \cdot NH_2 & (4) \end{cases}$, über, das nach

Waschen mit Wasser und Umkristallisiren aus Alkohol in glänzenden, rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 162° erhalten wird.

Ber. für $C_{12}H_{11}N_3SO_4$	Gefunden
S 10.92	10.69 pCt.

Das Anilid, $C_6H_3 \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 & (1) \\ NO_2 & (2) \\ SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 & (4) \end{cases}$,

wird am besten durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf das von mir beschriebene¹⁾ *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid dargestellt. Schon beim Zusammenbringen der beiden Körper beginnt unter Wärmeentwicklung und Braunfärbung die Reaction. Das zuerst gebildete *p*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfanilid wird unter dem Einfluss des Anilins in das Anilidoanilid umgewandelt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche bald Krystalle von salzsaurem Anilin ausscheidet. Nach kurzem, vorsichtigem Erhitzen über freiem Feuer nimmt man das Reactionsgemisch in wenig Alkohol auf und giesst in verdünnte Salzsäure, wobei das Anilidoanilid als orangegefärbter Niederschlag ausfällt. Gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisirt, stellt der Körper lange, feine, orange-gelbe Nadelchen vor, die wollartig zusammenhaften und bei 157° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig mit rothbrauner Farbe.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3SO_4$	Gefunden
C 58.54	58.25 pCt.
H 4.07	4.05 »
N 11.38	11.52 »
S 8.67	9.07 »

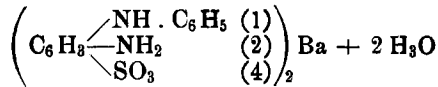
p-Anilido-*m*-amidobenzolsulfosäure, *o*-Amidodiphenyl-

amin-*p*-sulfosäure, $C_6H_3 \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 & (1) \\ NH_2 & (2) \\ SO_3H & (4) \end{cases}$

Zur Darstellung der Amidosäure geht man am besten vom Baryumsalz der Nitrosäure aus und reducirt es nach der Methode von Claisen. Beim starken Eindampfen der vom Baryumsulfat und Eisenoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit fällt das Baryumsalz der *p*-Anilido-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3190.

m-amidobenzolsulfosäure in mikroskopisch kleinen, bräunlichen Nadelchen aus, deren Zusammensetzung der Formel:



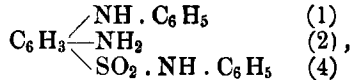
entspricht.

	Berechnet		Gefunden
	für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$		
	H_2O	5.15	5.32 pCt.
Für das wasserfreie Salz:			
	Ba	20.66	20.49 pCt.

Durch Zerlegen mit Schwefelsäure erhält man aus dem Baryumsalz die freie Amidosäure, die aus concentrirter Lösung als ein undeutlich krystallinischer Niederschlag fällt; derselbe färbt sich an der Luft dunkler.

Da die Sulfosäure sich vom *o*-Phenylendiamin ableitet, so zeigt sie die Reactionen der Orthodiamine. Wenn man zu einer durch starke Verdünnung fast farblos gewordenen Lösungsprobe der Säure einige Tropfen Eisenchlorid fügt, so tritt sofort eine tief violett-rothe Färbung ein.

Das *p*-Anilido-*m*-amidobenzolsulfanilid,

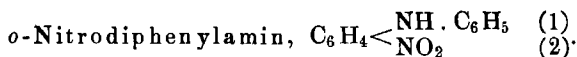


wurde durch Reduction des oben dargestellten Nitroanilids gewonnen, indem man letzteres mit alkoholischem Schwefelammonium 3 Stunden im Einschlussrohr auf 120—130° erhitzte. Der Rohrinhalt stellt nach dem Erkalten eine braune Lösung vor, die zuweilen durch Schütteln zu einem Krystallbrei erstarrt.

Man verjagt den Alkohol, zersetzt das Ammoniumsulfid mit Salzsäure und filtrirt nach längerem Kochen den Schwefel ab. Aus dem farblosen Filtrat scheidet sich das Chlorhydrat in schönen, weissen Nadeln ab, die bei 181—182° unter Zersetzung schmelzen. Durch Zerlegung mit Ammoniak erhält man aus dem Chlorhydrat die freie Base, welche, aus Alkohol krystallisirt, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° bildet.

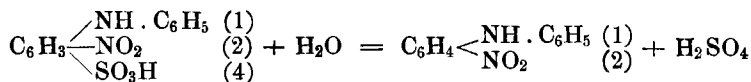
	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{SO}_2$	Gefunden
	C 63.72	63.40 pCt.
	H 5.01	5.31 »

Eine Spur des Körpers giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung.



Da das *o*-Nitrodiphenylamin, welches vor einiger Zeit von M. Schöpf¹⁾ durch die Einwirkung von Anilin auf *o*-Bromnitrobenzol erhalten wurde, nur in mässiger Ausbeute auf diesem Wege zu gewinnen ist, versuchte ich diesen Körper durch Abspaltung der Sulfo-Gruppe aus der *m*-Nitro-*p*-anilidobenzosulfosäure darzustellen. Diese Säure wurde mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Salzsäure drei Stunden im Einschlussrohr auf 130—140° erhitzt. Nach der Operation hat die vorher dunkelrothe Lösung einer schwärzlichen Flüssigkeit Platz gemacht. In derselben ist ein fester Körper suspendirt, der aus geschmolzenem, durch Schmierer und Farbstoff etwas verunreinigtem *o*-Nitrodiphenylamin bestand.

Die nach der Gleichung



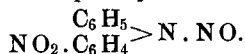
gebildete Schwefelsäure wurde mit Chlorbaryum nachgewiesen.

Das Reactionsproduct wird entweder direct filtrirt und umkrystallisirt oder mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und nach Kochen mit Thierkohle krystallisirt. Man erhält so schön glänzende, orangerothe, rhombische Krystalle, welche den Habitus des *o*-Nitrodiphenylamins besitzen und auch dessen Schmelzpunkt von 75° aufwiesen.

Ber. für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂	Gefunden
N 13.08	13.22 pCt.

Die Ausbeute betrug 60—70 pCt.

o-Nitrodiphenylnitrosamin.



Da das *o*-Nitrodiphenylamin ein secundäres Amin ist, so wurde versucht das Nitrosamin darzustellen. Die Gewinnung desselben nach der Methode von Witt²⁾ durch Eintragen des Chlorhydrats der Base in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Kaliumnitrit scheiderte an dem Umstande, dass das *o*-Nitrodiphenylamin keine Salze bildet. Beim Leiten eines Stromes von trockenem Salzsäuregas durch eine concentrirte benzolische Lösung des Körpers fällt keine Spur eines salzsauren Salzes. Die ohnehin schwach basische Natur des Diphenylamins wird also durch den Eintritt der sauren Nitrogruppe noch mehr abgeschwächt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 903 und XXIII, 1839.

²⁾ Witt, diese Berichte VIII, 857.

Die Darstellung des Nitrosamins gelingt indessen leicht, wenn man zu einer Eisessiglösung von *o*-Nitrodiphenylamin die berechnete Menge Kaliumnitrit in concentrirter wässriger Lösung fügt.

Die vorher dunkelrothe Eisessiglösung entfärbt sich und das Nitrosamin beginnt sich in fast farblosen krystallinischen Körnchen abzusetzen. Den gelösten Rest des Nitrosamins fällt man durch Wasserzusatz aus, saugt das Krystallpulver ab und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält so das Nitrosamin in rhombischen, schwach gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 99—100°.

Ber. für C ₁₂ H ₉ N ₃ C ₃	Gefunden
N 17.28	17.15 pCt.

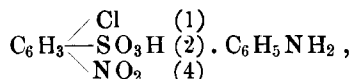
Die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosamine mittelst Phenol und Schwefelsäure zeigt der Körper nicht. Statt der bekannten tief blauen erhält man eine tief violette Färbung.

Ein Versuch, aus dem Nitrosamin einen *p*-Nitrosokörper herzustellen gemäss der von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ aufgefundenen Reaction, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Das Nitrosamin wurde in Aether gelöst und mit absolut alkoholischer Salzsäure versetzt. Die schwach bräunliche Lösung schlug sofort in eine tiefrothe mit grünlichem Reflex um. Beim Verdunsten liess derselben schieden sich orangerothe Krystalle in Form rhombischer Blättchen aus, die sich als *o*-Nitrodiphenylamin erwiesen. Das *o*-Nitrodiphenylnitrosamin folgt hierin den übrigen Nitrosaminen von sehr schwach basischem Charakter, welche sämmtlich eine grosse Zersetzlichkeit zeigen.

b) Einwirkung von Anilin auf *α-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure.

Bei der Einwirkung von Anilin auf eine wässrige Lösung der Sulfosäure erhält man das

α-o-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosaure Anilin,



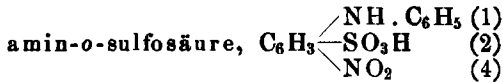
als weissen Krystallbrei und nach dem Umkrystallisiren in langen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen im Glasröhrchen sich, ohne zu schmelzen, über 200° zersetzen.

Ber. für C ₁₂ H ₁₁ ClSN ₂ O ₅	Gefunden
Cl 10.74	10.55 pCt.
S 9.68	9.96 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2991.

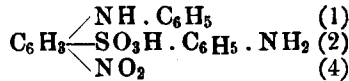
Zur Darstellung der

α-m-Nitro-*o*-anilidobenzolsulfosäure, *p*-Nitrodiphenyl-



verfährt man wie oben bei der *p*-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfosäure. Man wendet wiederum Anilin als Agens und Lösungsmittel zugleich an, muss jedoch wegen geringerer Löslichkeit der Sulfosäure in demselben auf 1 Theil der Säure 4—5 Theile Anilin nehmen. Wenn man das Reactionsproduct in Wasser giesst und das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abtreibt, so krystallisirt aus der braunrothen Lösung das

α-o-anilido-*m*-nitrobenzolsulfosaure Anilin,

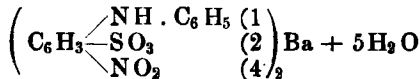


in grossen gelbbraunen Nadelbüscheln, die durch Umkrystallisiren halogenfrei und namentlich aus nicht zu concentrirter Lösung in prachtvollen, centimeterlangen, braunen Nadeln mit schön violettem Glanze zu erhalten sind. Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, nicht in Aether und Benzol. Seine Lösung zeigt im Vergleich zu dem Isomeren einen helleren Ton.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3SO_5$		Gefunden
C	55.81	55.63 pCt.
H	4.39	4.50 »
S	8.27	8.46 »

Das Anilinsalz zerlegt man mit Barythydrat, destillirt das Anilin mit Wasserdampf ab und entfernt überschüssigen Baryt mit Kohlensäure. Aus der erhaltenen tief rothbraunen Flüssigkeit krystallisirt das

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



in langen, büschelig vereinigten, glänzenden, orangegelben Nadeln, die in kochendem Wasser völlig löslich sind.

Berechnet für		Gefunden
$C_{24}H_{18}N_4S_2O_{10}Ba + 5H_2O$		
H ₂ O	11.07	11.04 pCt.

Für das wasserfreie Salz:

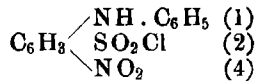
Ba	18.95	18.80 pCt.
----	-------	------------

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhaltene *m*-Nitro-*o*-anilidobenzolsulfosäure ist in Wasser ausserordentlich löslich, ebenso in Alkohol; löst man sie in heisser, concentrirter Salzsäure, so fällt

sie beim Erkalten in kleinen, glänzenden, olivgrünen Blättchen aus. Das aus dem Baryumsalz mit Kaliumsulfat erhaltene Kaliumsalz bildet prächtige, orangefarbene, wasserfreie Nadeln.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz wurde das

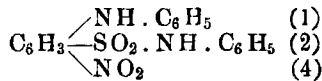
a-o-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfochlorid,



dargestellt. Die Reaction tritt bald ein; man erhält ein rothes Oel, welches in Wasser gegossen zu Boden sinkt und einer niedrigen Temperatur ausgesetzt krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether gewinnt man das Sulfochlorid in grünlichgelben Nadeln von eigenthümlichem Geruch und dem Schmelzpunkt 102—104°. Sie lösen sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform. Durch Erwärmen mit Ammoniumcarbonat wurde das Chlorid wie üblich in das Sulfamid übergeführt. Es krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 173° und ist in Wasser fast unlöslich.

Das

a-o-Anilido-*m*-nitrobenzolsulfanilid,

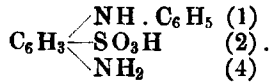


entsteht direct aus dem *a-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfochlorid durch die Einwirkung von Anilin.

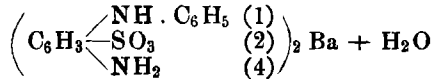
Man übergiesst zu dem Zwecke das feingepulverte Sulfochlorid mit überschüssigem Anilin und erhitzt einige Zeit vorsichtig über freiem Feuer. Man erhält schliesslich eine dunkelrothe Lösung, welche man in wenig Alkohol aufnimmt und in salzsäurehaltiges Wasser giesst. Die Aufnahme in Alkohol empfiehlt sich als zweckmässig, um das Ausfallen des Anilids in Gestalt eines klumpig zusammengeballten Niederschlages zu verhindern, da letzterer leicht mechanisch Anilin einschliesst und in diesem Falle bei nachfolgender Krystallisation ein lästiges Verschmieren eintritt. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich das Anilid als ein hell orangefarbener Niederschlag ab, der durch Waschen halogenfrei zu bekommen ist. In Alkohol löst er sich mit braunrother Farbe und krystallisirt daraus in glänzenden, grünlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SO}_4$	Gefunden
C 58.54	58.31 pCt.
H 4.07	4.10 »
N 11.38	11.53 »

a-o-Anilido-*m*-amidobenzolsulfosäure, *p*-Amido-
diphenylamin-*o*-sulfosäure,



Nach der Methode von Claisen wurde das *a-o*-anilido-*m*-nitrobenzolsulfosaure Baryum mit Eisenoxydulhydrat reducirt. Man erhält dabei das Baryumsalz der Amidosäure in braungelber Lösung, welche beim Eindampfen an der Luft durch Oxydation erheblich dunkler gefärbt wird. Aus der concentrirten Lösung fällt das Salz in silbergrauen, glänzenden Blättchen aus, deren Zusammensetzung der Formel:



entspricht.

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	2.64	2.94 pCt.

Für das wasserfreie Salz:

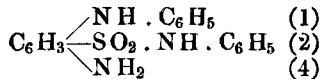
Ba	20.66	20.35 pCt.
----	-------	------------

Der Körper liefert leicht intensiv gefärbte Oxydationsproducte, die noch nicht näher untersucht wurden. Wenn man zu einer durch sehr starke Verdünnung fast farblos gewordenen Probe einige Tropfen Eisenchlorid fügt, so entsteht sofort eine prächtige, rothe Färbung, die bald in Violett übergeht, unter Ausscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlages. Versetzt man eine Lösungsprobe des Baryumsalzes mit Chlorkalklösung und Salzsäure, so entsteht sogleich eine schön blaue Färbung, die allmählich durch Grün in Violett übergeht. Oxydirt man eine concentrirtere Lösung, so erhält man gleich einen dunkelviolett gefärbten Niederschlag. Da die vorliegende Amidodiphenylaminsulfosäure vom *p*-Phenylendiamin sich ableitet, so lässt sich annehmen, dass hier die Oxydation ähnlich verläuft, wie bei dem Stammkörper.

Die freie *a-o*-Anilido-*m*-amidobenzolsulfosäure entsteht beim Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt in feinen, dunkelgefärbten Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen; ihre Lösung färbt sich an der Luft bald schwärzlich.

Das

a-o-Anilido-*m*-amidobenzolsulfanilid,



erhält man am einfachsten durch Reduction des entsprechenden Nitroanilids mittelst alkoholischen Ammoniumsulfids beim Erhitzen im Ein-

schlussrohr auf 120—30°. Nach dem Zusatz von Salzsäure, zur Abscheidung des Schwefels, scheiden sich aus dem Filtrate schöne, weisse Nadeln von

a-o-Anilido-*m*-amidobenzolsulfanilidchlorhydrat

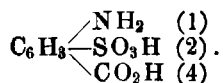
ab, das in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung giebt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt es, sich gegen 200° zu schwärzen und schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Durch Ammoniak erhält man aus dem Chlorhydrat die freie Base in amorphen Flocken, die filtrirt und aus Alkohol, worin sie leicht löslich sind, krystallisirt glänzende Blättchen liefern, die einen Schmelzpunkt von 171° zeigen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt mit Spuren des Amidokörpers eine violette Färbung.

Ber. für C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂	Gefunden
N 12.39	12.61 pCt.

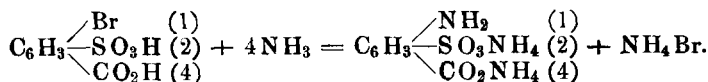
III. Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf *p*-Brom-*m*-sulfobenzoëssäure und *a-o*-Brom-*m*-sulfobenzoëssäure.

Die *p*-Brom-*m*-sulfobenzoëssäure wurde nach den Angaben von Böttinger¹⁾ durch Sulfurirung von *p*-Brombenzoëssäure dargestellt. Sie verhält sich in Bezug auf ihre Löslichkeit ähnlich wie die *a-o*-Chlor-*m*-nitrobenzolsulfosäure (Cl : SO₃H : NO₂ = 1 : 2 : 4); in ganz concentrirter, wie in verdünnterer Schwefelsäure sind beide sehr löslich, während sie aus mässig verdünnter auskrystallisiren.

p-Amido-*m*-sulfobenzoëssäure,



Nach mehrstündigem Erhitzen der *p*-Brom-*m*-sulfobenzoëssäure im Einschlussrohr mit alkoholischem Ammoniak auf 120° war eine Herausnahme des Halogens aus dem Benzolkern durch Silbernitrat nicht nachweisbar. Bei dreistündigem Erhitzen auf 160—180° indessen erfolgte eine glatte Umsetzung, indem das Brom des zunächst gebildeten neutralen Ammoniumsalzes durch die Amidogruppe verdrängt wird:

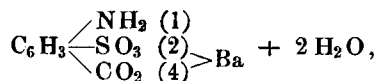


Die hier in Anwendung zu bringende höhere Temperatur deutet auf eine grössere Reactionsfähigkeit der entsprechenden Nitroverbin-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 191, 13.

dung hin. Jedenfalls ist dieselbe auf den Umstand zurückzuführen, dass die Nitrogruppe eine stärker negative Natur besitzt als die Carboxylgruppe.

Um zur freien Amidosäure zu gelangen, zerlegt man wie früher die beiden Ammoniumsalze mit Barythydrat. Man erhält so das neutrale Baryumsalz der *p*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure,



in grossen, schön ausgebildeten, durchsichtigen, farblosen Krystallen.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSO}_5\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	9.28	9.56 pCt.
N	3.61	3.81 »

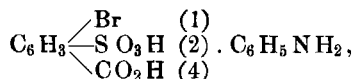
Für das wasserfreie Salz:

Ba	38.92	38.68 pCt.
----	-------	------------

Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in durchsichtigen Nadeln. Durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewinnt man die freie Säure. Sie krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in feinen Nadelchen.

Die Einwirkung des Anilins auf die *p*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure verläuft wiederum in zwei Phasen. Beim Zusammenbringen beider bildet sich zunächst das

p-Brom-*m*-sulfobenzoësäure Anilin,



das aus wässriger Lösung in langen, glänzendweissen Nadeln krystallisirt. In Alkohol sind sie mässig löslich, leichter in Glycerin beim Erhitzen. Im Schmelzröhrchen zersetzen sie sich über 200° , ohne zu schmelzen.

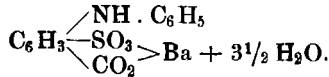
	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NBrSO}_3$	Gefunden
C	41.71	41.68 pCt.
H	3.21	3.30 »

Da das Anilinsalz in Anilin fast unlöslich ist, so muss man, um eine weitere Einwirkung des Anilins herbeizuführen, mit viel alkoholischem Anilin im Einschlussrohr behandeln oder Glycerin als gemeinschaftliches Lösungsmittel anwenden. Im letzteren Falle erhitzt man etwa 2—3 Stunden am Rückflusskühler zum mässigen Sieden, wobei man eine etwas bräunlich gefärbte Lösung erhält.

Giesst man das Reactionsproduct in nicht zu viel verdünnte Salzsäure, so scheidet sich das anilidosulfobenzoësaure Anilin in bräunlichen, grossen Krystalldrusen aus, die durch Umkrystallisiren halogenfrei zu bekommen sind.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_2SO_5$	Gefunden
N 7.25	7.50 pCt.

Um zur freien Säure zu gelangen, versetzt man das obige Reactionsgemisch mit Baryt, destillirt das Anilin mit Wasserdampf ab und trennt das Baryumsalz der Anilidosulfobenzoësaure vom leicht löslichen Brombaryum durch fractionirte Krystallisation. Das erstere entspricht der Formel



Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_9NSO_5 Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$	
H_2O 12.83	12.61 pCt.
Für das wasserfreie Salz:	
Ba 32.01	31.91 »

Durch Zerlegung mit Schwefelsäure erhält man aus dem Baryumsalz die *p*-Anilido-*m*-sulfobenzoësaure in feinen, schwach gefärbten, glänzenden Krystallblättchen.

o-Brom-*m*-sulfobenzoësaure,



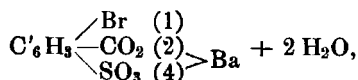
Die analogen Verbindungen, welche sich von der isomeren *o*-Brom-*m*-sulfobenzoësaure ableiten, entstehen nach denselben Methoden. Die hierzu erforderliche *o*-Brom-*m*-sulfobenzoësaure ist schon bekannt. Retschy¹⁾ hat sie durch Oxydation der entsprechenden Methylverbindung, der *o*-Bromtoluol-*m*-sulfosäure, dargestellt, und zwar durch zwölfstündiges Kochen mit Chromsäurelösung, wobei indessen immer noch ein Gemisch des neugebildeten und des Ausgangskörpers erhalten wird.

Es wurde daher versucht, an die Stelle dieser umständlichen Methode eine bequemere zu setzen. Den vorliegenden Analogien gemäss musste eine Sulfurirung der *o*-Brombenzoësaure zu der gewünschten Sulfosäure führen.

1 Theil *o*-Brombenzoësaure, durch Oxydation von reinem *o*-Bromtoluol hergestellt, wurde zu einem Gemisch von 3 Theilen krystallisirter Pyroschwefelsäure und 3 Theilen gewöhnlicher concentrirter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 45.

Schwefelsäure gesetzt. Die Brombenzoësäure geht rasch und unter Wärmeentwicklung in Auflösung; zur Beendigung der Einwirkung ist ein etwa vierstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erforderlich. Man giesst alsdann das dunkelgefärbte Reactionsgemisch in kaltes Wasser, neutralisirt mit Baryt, zieht das in Lösung befindliche Baryumsalz mit heissem Wasser aus und dampft zur Krystallisation ein. Man erhält so das neutrale Baryumsalz der *a-o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure,



in glänzend weissen Blättchen, die, ebenso wie das von Retschy dargestellte Baryumsalz, 2 Moleküle Krystallwasser halten.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_3\text{BrSO}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$		
H_2O	7.96	8.21 pCt.

Für das wasserfreie Salz:

Ba	32.93	32.79 >
----	-------	---------

Die freie Säure, aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in weissen Nadelchen, die in Wasser sehr löslich sind.

Eine Quantität der freien Säure wurde mit alkoholischem Ammoniak 3 Stunden auf $160-180^\circ$ erhitzt. Die Reaction verläuft glatt, indem das neutrale Ammoniums Salz der *a-o*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure und Bromammonium gebildet werden. Man zerlegt mit Baryt und stellt wie oben das Baryumsalz der *a-o*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure dar,

dessen Zusammensetzung der Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \quad (1) \\ \text{CO}_2 \quad (2) \\ \text{SO}_3 \quad (4) \end{array} \right\rangle \text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

entspricht. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in durchsichtigen Krystallen.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NSO}_5\text{Ba} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		
H_2O	11.33	11.43 pCt.

Für das wasserfreie Salz:

Ba	38.92	38.65 >
----	-------	---------

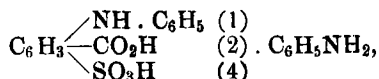
Die aus dem Baryumsalz erhaltene *a-o*-Amido-*m*-sulfobenzoësäure scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung krystallinisch aus.

Mit Anilin bildet die *a-o*-Brom-*m*-sulfobenzoësäure in der Kälte das Anilinsalz, einen in Wasser löslichen in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NBrSO}_5$	Gefunden
N	3.74
	4.08 pCt.

Beim mehrstündigen Erhitzen von *o*-Brom-*m*-sulfobenzoesäure mit Anilin in Glycerinlösung am Rückflusskühler schreitet die Reaction weiter, indem unter Bildung von bromwasserstoffsäurem Anilin und

o-Anilido-*m*-sulfobenzoesäurem Anilin,



eine glatte Herausnahme des Halogens erfolgt.

Durch Eingiessen der etwas gefärbten Reactionsflüssigkeit in wenig Salzsäure scheidet sich das Anilinsalz der Anilidosulfobenzoesäure in schwach bräunlichen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser analysenrein zu erhalten sind.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_5$	Gefunden
C 59.07	58.90 pCt.
H 4.66	4.76 »

Aus dem Anilinsalz wurde wie gewöhnlich das Baryumsalz hergestellt, ein in glänzenden, gelblich gefärbten Blättchen krystallisirender Körper, der 5 Moleküle Wasser enthält.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSO}_5\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 17.37	17.32 pCt.
Für das wasserfreie Salz:	
Ba 32.01	31.79 »

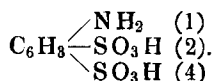
Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadelchen, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen.

IV. Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf die *o*-Brombenzol-*m*-disulfosäure.

Die *o*-Brombenzol-*m*-disulfosäure wurde nach Nölting¹⁾ aus der *p*-Brombenzolsulfosäure durch Sulfurirung dargestellt. Es ist indess nicht nöthig, hierbei in der Weise zu verfahren, dass man wie Nölting Schwefelsäureanhydrid über *p*-Brombenzolsulfosäure bis zur Verflüssigung leitet und alsdann das Gemisch im Einschlussrohr erhitzt. Es genügt, wenn man die *p*-Brombenzolsulfosäure mit dem 8—10fachen Gewicht krystallisirter Pyroschwefelsäure im Einschlussrohr 6 Stunden auf 220—240° erhitzt. Die Monosulfosäure wird dadurch völlig in die asymmetrische Bromdisulfosäure umgewandelt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1311.

α-Amidobenzol-*m*-disulfosäure,
Disulfanilsäure,



Erhitzt man die *α*-Brombenzol-*m*-disulfosäure mit einer zur Lösung genügende Menge alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden im Einschlussrohr auf 160–80°, so entsteht neben Ammoniumbromid das neutrale Ammoniumsalz der *α*-Amidobenzol-*m*-disulfosäure, gewöhnlich Disulfanilsäure genannt. Durch Behandlung des Reactionsproductes mit Barythydrat stellt man wie früher das Baryumsalz der Säure dar; man erhält es hierbei in weissen Blättchen, die mit dem bereits auf andere Weise gewonnenen Körper als übereinstimmend befunden wurden.

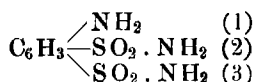
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O 12.22	12.43 pCt.
N 3.61	3.72 »

Für das wasserfreie Salz:

Ba 35.31	35.27 pCt.
----------	------------

Durch Zerlegung dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man dann die freie Disulfanilsäure. Da für dieselbe bereits mehrere einfache Darstellungsmethoden bekannt sind, so hat die hier angegebene nur theoretisches Interesse. Hofmann und Buckton¹⁾ erhielten sie beim Erhitzen von *p*-Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure), Zander²⁾ von *o*-Anilinsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170–80° und Heinzelmann³⁾ durch Reduction der *α*-Nitrobenzol-*m*-disulfosäure.

Das *α*-Amido-*m*-benzoldisulfamid, Disulfanilamid,



wurde durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Bromdisulfamid hergestellt. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 235°.

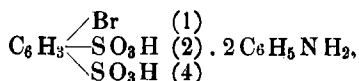
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{O}_4$	Gefunden
S 25.50	25.49 pCt.

Bei der Einwirkung des Anilins auf die *α*-Brombenzol-*m*-disulfosäure entsteht als Zwischenproduct zunächst das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 164.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 17.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 170.

α-Brombenzol-*m*-disulfosaure Anilin,

durch Zusammentritt eines Moleküls der Säure mit zwei Molekülen Anilin. Das Salz krystallisiert aus Wasser, worin es leicht löslich, in glänzenden, durchsichtigen Blättchen. In Alkohol ist der Körper fast unlöslich, löslich dagegen in Glycerin.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{S}_2\text{O}_6$	Gefunden
N 5.58	5.70 pCt.

Um die Herausnahme des Broms durch Anilin zu bewirken, erhitzt man die Bromdisulfosaure mit der berechneten Menge Anilin in Glycerinlösung mehrere Stunden am Rückflusskühler.

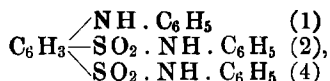
Man zerlegt wie früher mit Baryhydrat, entfernt das Anilin und überschüssigen Baryt. Das neutrale Baryumsalz der Diphenylamin-*o-p*-disulfosaure scheidet sich als ein unkrystallinischer, gelblich gefärbter Körper aus, der 3 Moleküle Wasser hält.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}_2\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 10.42	10.79 pCt.

Für das wasserfreie Salz:

Ba 29.53	29.26
----------	-------

Die freie Diphenylamin-*o-p*-disulfosaure, ist in Wasser ausserordentlich löslich und konnte krystallinisch nicht bekommen werden. Ihr Anilid, das

α-Anilidobenzol-*m*-disulfanilid,
Diphenylamin-*o-p*-disulfanilid,

ist am besten aus dem *α*-Brombenzol-*m*-disulfochlorid durch Erhitzen mit überschüssigem Anilin darzustellen. Das Sulfochlorid löst sich im Anilin und unter Erwärmung beginnt die Reaction, indem zunächst 4 Moleküle einwirken und das Bromdisulfanilid gebildet wird. Bei einigem Erhitzen über freiem Feuer erhält man eine braune Lösung, die alsbald Krystalle von chlor- und bromwasserstoffsauerm Anilin abscheidet.

Man nimmt das Reaktionsgemisch in wenig Alkohol auf, giesst die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser und krystallisiert den gelben Niederschlag des Anilidodisulfanilids aus Alkohol. Dasselbe fällt in gut ausgebildeten, gelblichen Krystallen aus, die einen Schmelzpunkt von 221 — 222° haben.

Ber. für $C_{24}H_{21}N_3S_2O_4$		Gefunden
C	60.12	60.03 pCt.
H	4.38	4.45 »
N	8.77	8.82 »
S	13.36	13.48 »

In Alkohol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Eisessig, wenig in Glycerin, unlöslich in Wasser. —

Die angeführten Versuchsergebnisse berechtigen demnach zu der Aufstellung des allgemeinen Satzes, dass in Halogenbenzolen, welche in *o*- und *p*-Stellung zugleich negative Substituenten besitzen, das Halogen bei der Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen durch den Ammoniakrest resp. den substituirten Ammoniakrest ersetzt wird.

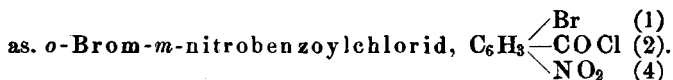
606. Alexander Grohmann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf einige Halogennitrobenzoësäuren.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 25. November.)

In meiner ersten Abhandlung ¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass bei dem Aether, dem Amid und dem Anilid der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure das Halogen durch die Amido- und Anilido-Gruppe ersetzt werden kann, und bereits angekündigt, dass ich diese Reactionen bei der *as*. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure ($Br : COOH : NO_2 = 1 : 2 : 4$) ausführen würde.

Im Nachstehenden lasse ich die Resultate meiner Untersuchung folgen.

Das Amid und Anilid der *as*. *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure sind noch nicht dargestellt worden; ich erhielt sie in der üblichen Weise aus dem Chlorid.



Die Darstellung geschah analog derjenigen des *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorids ²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3450.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3446.