

aus der concentrirten Lösung in gelblichen Blättchen ab. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 5.17.
Gef. » » 4.83.

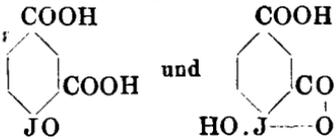
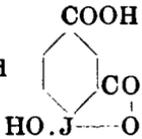
Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für C₆H₃(COOH)(COONa)J.
Procente: Na 6.97.
Gef. » » 6.60.

Das saure Silbersalz wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Fällen mit Silbernitrat als gelbe, amorphe Masse erhalten. Beim Erhitzen verpufft es.

Analyse: Ber. für C₆H₃(COOH)(COO Ag)JO.
Procente: Ag 26.02.
Gef. » » 25.01.

Die Säure verhält sich daher ganz entsprechend der Jodoso-terephthalsäure sowie der *o*-Jodosobenzoësäure vorwiegend als eine einbasische Säure. Wie die *o*-Jodososäuren im Allgemeinen, dürfte

sie durch die (tautomeren) Formeln  und 

auszudrücken sein.

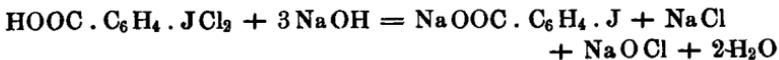
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

23. A. C. Langmuir: Ueber jodirte und jodosirte Benzol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Victor Meyer und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass nur diejenigen jodirten Benzoësäuren, Toluylsäuren, Phtalsäuren etc., welche Jod in Orthostellung zum Carboxyl enthalten, die Fähigkeit besitzen, durch Oxydation oder beim Kochen ihrer Jodidchloride mit überschüssigem Alkali Jodoso-Körper zu bilden.

Während die *o*-Säuren Jodososäuren geben, bleiben die *m*- und *p*-Säuren bei der Oxydation zum Theil unverändert, während ein anderer Theil ganz verbrannt wird. Ihre Jodidchloride reagiren unter den angegebenen Bedingungen nach der Gleichung



unter Bildung von unterchloriger Säure und Rückbildung der aromatischen Jodsäure.

Seither hat Willgerodt gezeigt, dass auch die *m*- und *p*-Jodcarbonsäuren unter bestimmten, von den obigen abweichenden Bedingungen in Jodosverbindungen übergeführt werden können. Diese Beobachtung war noch nicht bekannt, als die nachstehende Arbeit beendet wurde, welche schon seit längerer Zeit abgeschlossen ist. Es konnte daher im experimentellen Theile darauf keine Rücksicht genommen werden.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer habe ich untersucht, ob die drei Jodbenzolsulfosäuren sich bei der Jodosreaction ebenfalls in der oben geschilderten Weise unterscheiden.

Est ist klar, dass in dieser Richtung viel grössere Schwierigkeiten zu erwarten waren, als in der auf dem Gebiete der Carbonsäuren. Die letzteren sind schwer in kaltem Wasser löslich und lassen sich leicht reinigen durch Krystallisation aus heissem Wasser. Dagegen sind die Sulfosäuren und besonders diejenigen, welche hier in Betracht kommen, sehr leicht in Wasser löslich, und daraus nicht krystallisirbar. Vor allem aber ist die hier am meisten interessirende *o*-Nitrobenzolsulfosäure so schwierig in grösserer Menge darzustellen, dass die Gewinnung einer genügenden Menge derselben ein durch Monate fortgesetztes Umkrystallisiren erfordert.

Zunächst handelte es sich darum, die *o*- und *p*-Jodbenzolsulfosäuren sowohl, als die bisher unbekanntenen *m*-Jodbenzolsulfosäuren darzustellen und diese auf ihre Ueberführbarkeit in Jodosverbindungen zu prüfen.

Darstellung der *p*-Jodbenzolsulfosäure.

Ich habe die Methode von W. Körner und E. Paternò gebraucht. Dieselbe lässt sich sehr erleichtern durch die Anwendung des bekannten Verfahrens zur Isolirung der Sulfosäuren, welches von Gattermann¹⁾ in der letzten Zeit genauer untersucht worden ist. Dieses Verfahren besteht bekanntlich darin, dass man die Sulfosäuren aus dem mit Wasser verdünnten Sulfirungsgemisch als Natronsaltz durch Sättigung mit geeigneten Salzen ausfällt. Um einige Beispiele für die Anwendbarkeit und Nützlichkeit dieses Verfahrens zu geben, will ich im Folgenden mehrere von mir ausgeführte Darstellungen etwas genauer beschreiben.

Jodbenzol wurde mit vier Theilen einer Mischung gleicher Theile rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt, bis eine Probe sich vollkommen klar im Wasser auflöste. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von einer kleinen Menge Dijodsulfobenzid abfiltrirt und dann unter häufigem Umschütteln in 3—4 Theile kalte gesättigte Kochsalz-

¹⁾ Diese Berichte 24a, 2121.

lösung eingegossen. Nach kurzer Zeit schied sich das Natriumsalz in schönen, weissen Blättchen aus, welche an der Saugpumpe abfiltrirt, darauf mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet wurden. Nach vollständigem Trocknen bei 110° wurde das Natriumsalz sofort zur Darstellung des Sulfochlorids angewendet.

Versuch, *p*-Jodbenzolsulfosäure in eine Jodososäure überzuführen.

Am zweckmässigsten war es, zur Ueberführung in die Jodidchloride und Jodosoverbindungen nicht von den freien Säuren selbst — welche in Wasser zu leicht löslich sind und eine Trennung der Jodosoverbindungen von den Chlormetallen und unterchlorigsuren Salzen sehr schwierig machen — sondern vielmehr von den Sulfochloriden auszugehen.

Das Natriumsalz der *p*-Jodbenzolsulfosäure liefert mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 84° , welcher mit dem von Körner und Paternò angegebenen übereinstimmt.

Ich löste das Sulfochlorid in Chloroform auf und leitete in diese Lösung einen raschen Strom trockenes Chlorgas. Nach 5—10 Minuten schied sich das Jodidchlorid in reichlicher Menge ab. Dasselbe wurde rasch abfiltrirt, mit Chloroform ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sofort analysirt, indem ich das gewogene Jodidchlorid mit einem Ueberschuss von Jodkaliumlösung im Wasserbad erhitze.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot SO_2Cl \cdot JCl_2$.

Procente actives Cl: 19.00.

Gef. » » » 18.93.

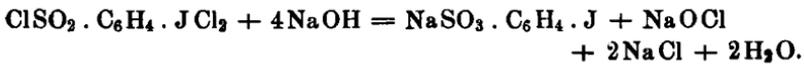
Der Rückstand nach der Jodkaliumbehandlung schmolz bei 84° und erwies sich als das ursprüngliche Sulfochlorid.

Das Jodidchlorid der *p*-Jodbenzolsulfosäure ist eine schöne, hellgelbe, krystallinische Substanz, welche bei $87-90^{\circ}$ unter Schäumen schmilzt. Es wirkt lebhaft auf Jodkalium ein, sehr rasch in der Hitze. Es ist ziemlich unbeständig. Beim Oeffnen des Gefässes, in welchem dasselbe aufbewahrt wird, ist immer ein Geruch nach Chlor wahrzunehmen. Mit Wasser gekocht verliert es Chlor und das Sulfochlorid wird zurückgebildet.

Das frisch dargestellte Jodidchlorid wurde mit einem Ueberschusse 10proc. chemisch reiner Kalilauge verrieben. Es löst sich bald zu einer vollkommen klaren, schwach gelb gefärbten Lauge mit einem starken Geruch nach Unterchlorigersäure. Die gebildete Sulfosäure war isolirbar dank der Eigenschaft der Natriumsalze von Sulfosäuren, in stark concentrirter Natron- oder Kalilauge unlöslich zu sein. Die Lösung wurde also mit Stückchen von festem Aetznatron versetzt. Nach dem Erkalten schied sich ein weisser Nieder-

schlag in beträchtlicher Menge aus. Derselbe wurde über Asbest filtrirt und auf dem Thonteller getrocknet. Das getrocknete Salz erwies sich gegen Jodkalium ganz inactiv und war in allen seinen Eigenschaften mit dem *p*-Jodbenzolsulfosauren Natrium identisch.

Beim Behandeln mit Natron giebt das Jodidchlorid die Salze der Unterchlorigensäure, Salzsäure und *p*-Jodbenzolsulfosäure nach folgender Gleichung:



Darstellung der *m*-Jodbenzolsulfosäure.

Metasulfanilsäure wurde zuerst nach der Methode von R. Schmitt¹⁾ mit einigen Abweichungen dargestellt. Nitrobenzol wurde mit 6 Theilen rauchender Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt bis zur Vollendung der Reaction. Die Lösung wurde mit Eis versetzt und darauf durch Eintragen von festem kohlen-sauren Ammoniak gesättigt. Nach kurzer Zeit schied sich das Ammoniumsalz der *m*-Nitrosulfosäure in reichlicher Menge aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen. Das Ammoniumsalz wurde nun im Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff zu Metasulfanilsäure reducirt. Nach der Entfärbung mit Thierkohle und Ansäuern mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure erhält man in kurzer Zeit die *m*-Sulfanilsäure rein.

Die Metasulfanilsäure wurde in einem kleinen Ueberschuss Natronlauge heiss gelöst und nach dem Erkalten mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt. Die Mischung wurde jetzt in einen Ueberschuss eiskalter verdünnter Schwefelsäure langsam unter häufigem Umschütteln eingegossen. Die gebildete Diazobenzolsulfosäure scheidet sich hierbei wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht aus. Darauf wurde eine Lösung von Jodkalium zugegeben, wobei eine lebhaft Stickstoffentwicklung eintrat. Zur Beendigung der Reaction wurde die Lösung noch einige Zeit gekocht und darauf abgedampft. Die kleine Menge von noch vorhandenem Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt und die *m*-Jodbenzolsulfosäure durch Aussalzen mit Kochsalz in üblicher Weise gefällt. Nach dem Waschen mit Kochsalzlösung und Trocknen auf dem Thonteller wurde das Natronsalz aus heissem Wasser krystallisirt, als farblose, glänzende Blättchen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J} \cdot \text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	Procente:	H ₂ O	5.55,	Na	7.10.
Gef	»	»	5.35,	»	7.06.

¹⁾ Ann. d. Chem. 120, 164.

Das *m*-Jodbenzolsulfochlorid, aus dem bei 110° trockenen Natronsalz durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid erhalten, ist im warmen Zimmer ein farbloses Oel.

Es erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche aus langen Prismen besteht, die bei 23° schmelzen.

Das Sulfamid,

aus dem Sulfochlorid durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Aus verdünnter Lösung krystallisirt es in Blättchen; es ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot J \cdot SO_2 \cdot NH_2$.

Procente: N 4.94.

Gef. » » 4.92.

Versuch zur Ueberführung der *m*-Jodbenzolsulfosäure in die Jodososäure.

Das Jodidchlorid lässt sich ebenso darstellen und analysiren wie bei der *p*-Säure genauer angegeben ist. Es schmilzt bei 87° unter Schäumen und hinterlässt ein Sulfochlorid, welches in einer Kältemischung erstarrt. Die Eigenschaften des Jodidchlorides sind ungefähr dieselben, wie die der *p*-Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot SO_2Cl \cdot JCl_2$.

Procente: Cl 19.00.

Gef. » » 18.62.

Das Jodidchlorid löst sich leicht in 10procentiger Natronlauge, aus welcher durch Sättigung mit festem Aetznatron ein weisser Niederschlag fällbar ist. Nach dem Filtriren und Trocknen zeigte er sich als inactiv. Aus Wasser krystallisirte der Niederschlag in Blättchen, welche genau wie das oben beschriebene Natronsalz aus-sahen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot J \cdot SO_3Na$.

Procente: Na 7.51.

Gef. » » 7.38.

Der Niederschlag erwies sich also als das Natronsalz der *m*-Jodbenzolsulfosäure. Die Reaction verläuft demnach ganz wie in der *p*-Reihe.

Darstellung der *o*-Jodosobenzolsulfosäure.

o-Amidobenzolsulfosäure, das Ausgangsmaterial für *o*-Jodbenzolsulfosäure, lässt sich nach den Angaben von Bahlmann¹⁾ darstellen. Das Verfahren ist aber mit ausserordentlichen Schwierigkeiten ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 307.

bunden. Bei Anwendung von mehreren Kilogramm Benzol habe ich nach wochenlanger Arbeit nur einige Gramm ganz reiner *o*-Amidobenzolsulfosäure bekommen.

Dieselbe wurde mit Wasser zu einem dicken Brei zerrieben und darauf unter Kühlung mit einem raschen Strom sog. salpetriger Säure behandelt, bis sich eine Probe vollkommen klar in Wasser löste. Nun wurde der Diazokörper abfiltrirt und noch feucht in rauchende Jodwasserstoffsäure in kleinen Mengen eingetragen. Nach jedem Zusatz trat eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Darauf wurde die Lösung aufgeköcht und zur Entfernung des Ueberschusses von Jodwasserstoff und Jod abgedampft. Das noch vorhandene Jod wurde mit schwefeliger Säure entfernt und das Natriumsalz der *o*-Jodbenzolsulfosäure durch Eingiessen in gesättigte Kochsalzlösung abgeschieden. Das gebildete Natronsalz wurde bei 110° getrocknet und mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid verrieben. Das so erhaltene Sulfochlorid krystallisirte aus Aether in weissen langen Prismen vom Schmelzpunkt 51°, welcher mit dem von Bahlmann angegebenen Schmelzpunkt genau übereinstimmt.

Das Sulfochlorid löst sich leicht in Chloroform auf, nimmt aber Chlor nur allmählich auf. Um eine gute Ausbeute zu bekommen, ist es daher erforderlich, die Lösung eine ganze Stunde mit Chlor zu behandeln. Trotzdem bleibt immer noch etwas unverändertes Sulfochlorid zurück. Das Jodidchlorid wurde rasch abfiltrirt, mit Chloroform ausgewaschen, rasch getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot SO_2Cl \cdot JCl_2$.

Procente: Cl 19.00.

Gef. » » 18.68.

Das Jodidchlorid ist ein hellgelbes, aus kleinen Rhomboëdern bestehendes Pulver, welches bald sein glänzendes Aussehen verliert. Es ist unbeständiger als die Jodidchloride der *m*- und *p*-Reihe. Es schmilzt unter Schäumen bei 65—67°.

Das frisch dargestellte Jodidchlorid wurde mit einem Ueberschuss von 10procentiger Natronlauge in Lösung gebracht. Die klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit festem Aetznatron gesättigt.

Nach dem Erkalten schied sich ein dicker amorpher Niederschlag aus, welcher durch Asbest filtrirt und auf dem Thonteller getrocknet wurde.

Das so erhaltene Salz besass eine schwach gelbe Farbe und wirkte stark auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Um es chlorfrei zu erhalten, wurde die Substanz wieder in Wasser gelöst, in welchem sie sehr leicht löslich ist und mit festem, chemisch reinen Natron gefällt. Nach dem Abfiltriren wurde es auf dem Thonteller in dünneren Schichten ausgebreitet und noch feucht mit Kohlensäure behandelt.

Um den Jodosokörper vom kohlelsauren Natron zu trennen, wurde das trockene, fein zerriebene Pulver mit absolutem Alkohol extrahirt. Das unlösliche kohlelsaure Natron wurde abfiltrirt. Die schwach gelb gefärbte alkoholische Lösung wurde nun mit zwei Volumen trockenem reinen Aether verdünnt. Darauf schied sich in kurzer Zeit ein vollkommen weisser, flockiger, amorpher Niederschlag aus. Nach einiger Zeit, besonders durch Umrühren, verwandelt sich diese flockige Substanz in einen gelben, schweren Körper, welcher schnell zu Boden sinkt. Dieser bildet nach dem Waschen mit Aether und dem Trocknen ein amorphes, schwach gelbliches Pulver.

Auf Zusatz von sehr viel Aether scheidet sich aus der Mutterlauge ein in glänzenden Blättchen krystallisirender Körper aus, welcher nicht auf Jodkalium wirkte und sich als das Natriumsalz der *o*-Jodbenzolsulfosäure erwies.

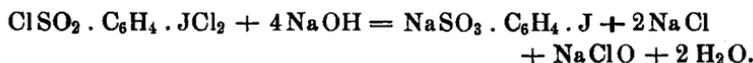
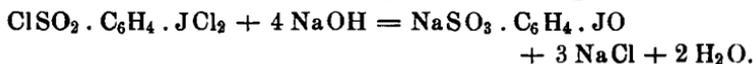
Der erhaltene Jodosokörper ist chlorfrei und wirkt stark auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Er ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und lässt sich nicht aus denselben krystallisiren. Er ist ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver ohne Geruch. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, liefert es kein Jodososulfochlorid, sondern *o*-Jodbenzolsulfochlorid vom Schmelzpunkt 51°.

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \cdot JO \cdot SO_3Na$.

Procente: Activer O 4.96, Na 7.14.

Gef. » » » 4.84, » 6.92.

Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:



Das Ergebniss dieser Untersuchung ist also, dass sich die 3 Jodbenzolsulfosäuren genau so verhalten, wie nach den Versuchen von V. Meyer und seinen Mitarbeitern die 3 Jodbenzoësäuren.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass die Benzolsulfochloride zu Thiophenolen durch Kochen mit concentrirter Jodkaliumlösung reducirt werden. Benzolsulfochlorid mit concentrirter Jodkaliumlösung gekocht scheidet Jod in reichlicher Menge aus und ein starker Geruch nach Thiophenol ist wahrzunehmen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.