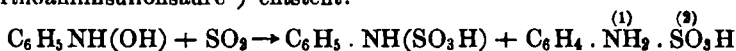


Damit ist die Richtigkeit der Thiele-Lachmann'schen Auffassung bewiesen, sowie ferner die unerwartete Thatsache, dass Methyl- und Aethyl-Nitroharnstoff beim Nitriren unter den nämlichen Bedingungen stellungsisomere Nitroproducte liefern, und zwar der Methylharnstoff das unsymmetrische, der Aethylharnstoff dagegen das symmetrische Derivat. Es ist uns augenblicklich kein anderer Fall gegenwärtig, in welchem die Methyl- und die Aethyl-Gruppe einen verschiedenen orientirenden Einfluss auf den Eintritt der Nitrogruppe ausüben. Jedenfalls erinnert die Erscheinung an die zahlreichen anderen Beobachtungen, welche über den Einfluss unmittelbar nicht betheiligter Gruppen auf den Reactionsverlauf gemacht worden sind.

119. Eug. Bamberger und E. Hindermann: Umlagerung der Phenylsulfaminsäure.

(Eingegangen am 22. März.)

Nachdem wir festgestellt hatten (worüber später nähere Angaben folgen werden), dass bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure¹⁾ entsteht:

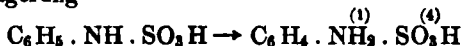


versuchten wir erstere in letztere umzulagern. Eine Umlagerung wurde auch thatsächlich erzielt, das Product derselben erwies sich aber als Sulfanilsäure. Ob das aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd erzeugte orthosulfirte Anilin aus der Phenylsulfaminsäure entsteht, oder ob seine Bildung unabhängig von dieser erfolgt, muss durch weitere Versuche festgestellt werden.

¹⁾ Wir hielten die so erhaltene Säure anfangs für die Parasäure (Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich 1896, S. 176). Nachdem aber Hr. Prof. E. v. Meyer auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt mitgetheilt hatte, dass er und Hr. Bretschneider bei der nämlichen Reaction (die ohne Kenntniss unserer schon früher ausgeführten Versuche studirt worden war), Orthoanilinsulfonsäure erhalten haben, prüften wir unser Präparat nochmals und erkannten es ebenfalls als Orthoverbindung. Die beiden Isomeren sind sich nämlich (das gilt auch für ihre Diazoderivate) so ähnlich, dass sie leicht verwechselt werden können; die sichere Identificirung gelang uns erst, als wir die Säure mittels der Diazoverbindung folgeweise in Chlorbenzolsulfonsäure und dann in deren Chlorid und Amid verwandelten. Der Schmelzpunkt des letzteren lag bei 188°, wie es von Bahlmann (Ann. d. Chem. 186, 325) für Orthochlorsulfonsäureamid angegeben wird.

Bei der bekannten Methode der Sulfanilsäuredarstellung dürfte, wie schon früher von anderer Seite vermuthungsweise ausgesprochen wurde, die Phenylsulfaminsäure das primäre Product der Reaction sein.

Die Umlagerung



vollzieht sich beim Erhitzen des Baryumsalzes:

17 g eines Präparats, welches beim Kochen mit Salzsäure seinen gesammten Schwefelgehalt in Form von Baryumsulfat verlor:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: S 12.37.

Gef. » » 12.39. (J. Kunz.)

demnach rein war, wurden im Trockenschrank so lange ($4\frac{1}{2}$ Stunden) einer Temperatur von 180° ausgesetzt, bis sich das Ausgangsmaterial in einer Probe nicht mehr nachweisen liess. Das erkaltete, mit heissem Wasser extrahirte und von Baryumsulfat etc. filtrirte Reactionproduct wurde mit Barytwasser bis zur starken Alkalität versetzt und durch einen Dampfstrom von Anilin befreit. Nachdem der in der rückständigen Lösung enthaltene Baryt durch Schwefelsäure beseitigt war, krystallisirte aus der zuvor eingedampften Flüssigkeit beim Erkalten Sulfanilsäure in gefärbten Blättchen aus, welche durch Entfärbung ihrer alkalischen Lösung mit Thierkohle unschwer zu reinigen waren. Ausbeute 3 g, im Wiederholungsfall 4 g. Analyse des bei 110° getrockneten Präparats:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.20.

Dass die vorliegende Substanz Paraanilinsulfosäure war, bewiesen wir, indem wir sie successive in Diazosulfanilsäure, *p*-Chlorbenzolsulfosäure, deren Chlorid und Amid überführten. Letzteres — zolllange Nadeln aus erkaltendem Xylol — schmolz in Uebereinstimmung mit Goslich's Angabe¹⁾ bei $143\text{--}144^\circ$ und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_2\text{NH}_2$.

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.63.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Ann. d. Chem. 180, 106. Es scheint übrigens dimorph zu sein; neben den langen Nadeln bemerkten wir (einige) kurze, compacte Prismen, welche sich aber von jenen im Schmelzpunkt nicht unterscheiden.