

das Oel keine Eisenchloridreaction mehr¹⁾. Es konnte durch Destillation in Pinakolin und Acetophenon zerlegt werden. In der alkalischen Flüssigkeit befand sich Benzoesäure und Trimethyl-essigsäure (Schmp. 35°, Sdp. 162—165°).

Die Spaltung des Diketons zeigt Folgendes:

In das Benzalpinakolin und das Diketon sind die Bestandtheile des Pinakolins eingetreten, ohne eine tiefer gehende Veränderung erlitten zu haben (Abspaltung von Pinakolin).

Im Pinakolin ist der Rest der Trimethyl-essigsäure enthalten (Abspaltung von Trimethyl-essigsäure).

Die Vereinigung mit Benzaldehyd wird²⁾ vermittelt durch CH_3CO . im Pinakolin und nicht durch $\text{Alk} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$! (Abspaltung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und nicht $\text{Alk} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$).

Die Untersuchung führt demnach unabhängig von allen³⁾ früheren Arbeiten über das Pinakolin zu dem gleichen Resultat wie diese, und alle Bedenken gegen die bisher gebräuchliche Constitution der viel genannten Verbindung dürften endgültig beseitigt sein.

407. Eug. Bamberger und Jac. Kunz: Umlagerung von Sulfonsäuren. (II.)²⁾

(Eingegangen am 4. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Wie unlängst²⁾ mitgetheilt wurde, verwandelt sich β -Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd in ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure. Das Interesse für die Entstehungsbedingungen dieser Isomeren hatte seiner Zeit Versuche veranlasst, die erstgenannte Säure in die zweite umzu-

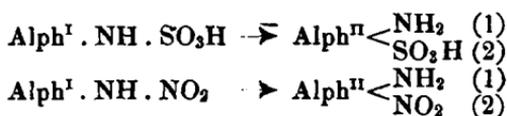
¹⁾ Eine solche Widerstandsfähigkeit gegen Alkalilauge spricht dafür, dass die bekannten, durch Condensation mit Natriumäthylat entstehenden, leicht zersetzbaren β -Diketone Verbindungen anderer Art sind, als die oben beschriebene Substanz. Dieselbe ist aber mit dem von J. Wislicenus aus Benzalacetophenondibromid dargestellten Dibenzoylmethan verwandt, von dessen Existenz wir erst vor Kurzem Kenntniss erhielten (Chem. Centr.-Bl. 1897, II, 261). Das analoge Verhalten von Pinakolin und Acetophenon steht in bester Uebereinstimmung mit der Constitution der beiden Ketone.

²⁾ No. I s. Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654.

Die Reaction: $\text{Alph} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{SO}_2 = \text{Alph} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{Alph}^{\text{II}} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$
trifft allgemein (nach den bisherigen Erfahrungen) für β -Alphylhydroxylamine zu. Näheres darüber später.

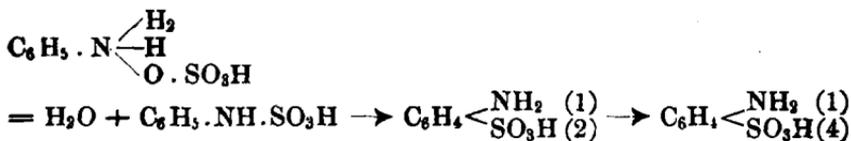
lagern — Versuche, deren Resultat indess den Erwartungen insofern nicht entsprach, als das thatsächlich aus Phenylsulfaminsäure erhaltene Isomerisationsproduct sich als Para- und nicht als Orthoanilinsulfosäure erwiesen hatte.

In der Meinung, dass dieser Misserfolg nur durch die früher benutzte Versuchsanordnung bedingt war, haben wir dieselbe wesentlich abgeändert und nun in der That die gewünschte Wanderung der Sulfogruppe in die Orthostellung erreicht. Als wirksames Agens diente ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und englischer Schwefelsäure, welches für einen ganz analogen¹⁾ Vorgang — die Isomerisation der Diazosäuren zu kernnitrierten Aminbasen — schon so häufig die besten Dienste²⁾ geleistet hatte:

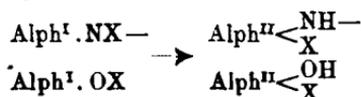


Die Thatsache, dass sich Anilidosulfonsäure bei höherer Temperatur in Para-, bei niederer aber in Ortho-Anilinsulfosäure verwandelt, legte die Vermuthung nahe, dass das Orthoderivat durch Temperaturerhöhung zum Parakörper isomerisirt werden könne. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist dies auch der Fall.

Aus den von Bamberger und Hindermann resp. von uns beobachteten Umlagerungsprocessen ergibt sich in Bezug auf die Bildungsphasen der Sulfanilsäure (welche bekanntlich aus Anilin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsteht) mit Wahrscheinlichkeit die aus nachstehenden Formeln ersichtliche Auffassungsweise:



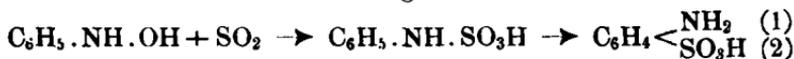
¹⁾ Welcher Art das X sein muss, damit seine Wanderung aus der Seitenkette in den Kern erfolgt:



ist noch nicht festgestellt; dass die Acidität des Substituenten nicht, oder doch nicht allein, die Vorbedingung dieses Umlagerungsprocesses ist, beweist wohl die Thatsache, dass weder Trichloracetanilid noch Benzolsulfanilid unter den für Alkyl-Nitramine, -Hydroxylamine, -Sulfaminsäuren, -Nitrosamine bewährten Bedingungen isomerisirt werden konnten. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte 30, 1253.

Ferner dürfte auch die unlängst aufgeworfene Frage »entsteht Orthoanilinsulfosäure aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd unabhängig von der gleichzeitig gebildeten Phenylsulfaminsäure oder aber als Umwandlungsproduct derselben« durch die heute mitgetheilten Versuche im Sinne der zweiten obiger Eventualitäten entschieden sein:



Umlagerung von Phenylsulfaminsäure in o-Anilinsulfosäure.

9 g anilidosulfonsaures Kalium²⁾ wurden mit einer Lösung von 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in 25 ccm Eisessig allmählich unter Kühlung vermischt und etwa 80 Stunden im Eisschrank belassen. Alsdann wurde der Kolbeninhalt, welcher auch bei Zimmertemperatur einen dicken Krystallbrei bildete, durch andauerndes Kochen mit viel Wasser theilweise entsäuert, mit Baryt alkalisirt und nach der Filtration des Baryumsulfats durch Dampfdestillation von geringen Mengen (im Condenswasser verbleibenden) Anilins befreit.

Der mit Schwefelsäure stark angesäuerte und abermals filtrirte Destillationsrückstand lieferte nach hinreichendem Einengen beim Erkalten einen Krystallanschuss im Gewicht von nahezu 4 g, welcher fast reine Orthoanilinsulfosäure darstellte. Einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, erwies sie sich krystallwasserfrei — entsprechend den Angaben³⁾ von Thomas — und ergab

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.13.

Zu weiterer Identificirung verwandelten wir sie folgeweis in Orthodiazobenzolsulfosäure, Orthochlorbenzolsulfosäure, deren Chlorid und Amid. Letzteres krystallisirte aus erkaltendem Xylol in seidenglänzenden Nadeln, schmolz constant bei 188° — genau übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat — und zeigte folgenden Stickstoffgehalt:

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

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.28. (Kunz)

¹⁾ vgl. die Bildung von Diazobenzolsäure aus Anilinnitrat, diese Ber. 28, 400.

Dass Anilin durch Chlorsulfosäure oder rauchende Schwefelsäure in der Kälte in Phenylsulfaminsäure umgewandelt wird, ist von W. Traube schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden (diese Berichte 23, 1654).

²⁾ Aus reinem Baryumsalz durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat. Ersteres enthielt mittels Säure abspaltbaren Schwefel 12.65 resp. 12.40 pCt. Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{aq}$: 12.37 pCt.

³⁾ Ann. d. Chemie 186, 128.

Umlagerung von Ortho- in Para-Anilinsulfosäure.

8 g der ersteren wurden mit 25 g concentrirter Schwefelsäure 7 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der Kolbeninhalt schied, in Eiswasser gegossen, eine reichliche Menge einer rückstandslos in Alkali löslichen, krystallinischen Fällung aus; das röthlich gefärbte Filtrat, mit Barytwasser von der Schwefelsäure grösstentheils befreit und unter Thierkohlezusatz eingedampft, ergab eine weitere, geringe Menge derselben Substanz. Totalausbeute annähernd 7 g.

Aus erkaltendem Wasser krystallisirte diese Säure in glasglänzenden, wasserhellen (nach Hrn. Prof. Grubenmann's Feststellung doppeltbrechenden und gerade auslöschenden) Tafeln von pinaköidaler Ausbildung, dem Habitus nach nicht zu unterscheiden von einem Präparat käuflicher Sulfanilsäure, das man unter gleichen Umständen krystallisiren liess. Beide Präparate verwitterten beim Liegen an der Luft und enthielten, nachdem sie zwischen Fliesspapier gepresst waren, ein Molekül Krystallwasser — entsprechend den Angaben Limpricht's¹⁾ über Sulfanilsäure:

Analyse: Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \leftarrow \\ SO_3H \end{matrix} + H_2O$.

Ber. Proc.: H_2O 9.37.

Gef. » » 9.53. (im Umlagerungsproduct)

Gef. » » 9.55. (im käuflichen Präparat)

Die bei 140° entwässerte (aus Orthosulfonsäure erhaltene) Substanz zeigte den der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \leftarrow \\ SO_3H \end{matrix}$ entsprechenden Stickstoffgehalt:

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.11. (Kunz)

Zum Zwecke sichererer Identificirung führten wir das Isomerisationsproduct noch in Chlorbenzolsulfonsäure, deren Chlorid und Amid über. Letzteres krystallisirte aus siedendem Xylol in zolllangen Nadeln, welche den Schmelzpunkt²⁾ von 144° sowie alle übrigen Eigenschaften des *p*-Chlorbenzolsulfonsäureamids besaßen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$.

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.50. (Müller)

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

¹⁾ Ann. d. Chem. 177, 76.

²⁾ Goslich, *ibid.* 180, 106.