

weiter durch Quecksilber substituieren lassen, was nicht der Fall ist. An dem mit Quecksilber verbundenen Kohlenstoffatom befindet sich kein Sauerstoff, sonst müsste, analog wie bei dem Monochloressigsäurequecksilberderivat¹⁾, die Verbindung leicht zersetzbar sein.

219. Alfred Junghahn: Ueber die Sulfonsäuren der Acet-Xylide.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die *p*-Sulfonsäure des Acetanilids haben zuerst Nietzki und Benckiser²⁾ in Form ihres Natriumsalzes durch Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Auch erwähnen dieselben, dass ihnen nach dem gleichen Verfahren die Darstellung einiger homologer Sulfonsäuren in Form ihrer Natriumsalze gelungen sei. Die *m*-Sulfonsäure des Acetanilids hat in gleicher Weise später Eger³⁾ als Baryumsalz aus *m*-aminobenzolsulfonsaurem Baryum und Essigsäureanhydrid erhalten. Der Versuch von Nietzki und Benckiser, die *p*-Acetanilinsulfonsäure durch Behandlung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu isolieren, scheiterte an der leichten Verseifbarkeit der freien Säure.

Eine zweite Bildungsweise dieser Säure haben ferner die eben genannten Forscher⁴⁾ bei der Darstellung der 2-Nitranilin-4-sulfonsäure beobachtet. Durch Erwärmen von Acetanilid mit rauchender Schwefelsäure entstand nämlich eine Lösung der *p*-Acetanilinsulfonsäure.

Bei Sulfirungsversuchen nun, die ich mit Acet-*m*- und -*p*-Xylid anstellte, ist es mir gelungen, die entsprechenden Sulfonsäuren in reiner Form zu isolieren; unter Einhaltung der gleichen Bedingungen konnte ich schliesslich auch die Acetyl-*o*- und -*p*-Toluidinsulfonsäuren, sowie die *p*-Acetanilinsulfonsäure in freiem Zustande gewinnen.

Experimentelles.

Acetyl-1, 4, 2-Xylidin-5-Sulfonsäure.

In 130 g rauchende Schwefelsäure (von ca. 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt) werden 40 g reines Acet-*p*-Xylid (vom Schmp. 140—141°) langsam eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 40° steigt. Dann erwärmt man noch 2—3 Stdn. im Wasserbade auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 880.

²⁾ Diese Berichte 17, 707.

³⁾ Diese Berichte 21, 2580.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 294.

40°, bis eine Probe in verdünntem Alkali klar löslich ist. Nach dem Erkalten wird das Sulfurierungsgemisch in 300–400 ccm Eiswasser allmählich eingerührt und die erhaltene Lösung mit Eis oder besser mit einem Kältegemisch abgekühlt, wobei die Lösung bald zu einem dicken Brei von Krystallnadeln erstarrt. Durch Absaugen mittels der Saugpumpe wird die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils entfernt. Zur völligen Reinigung werden die Krystalle in wenig Wasser von 30–40° gelöst; die Lösung wird filtrirt und mit ca. $\frac{1}{3}$ Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen krystallisirt die Acetyl-*p*-Xylidinsulfonsäure in langen, weissgrauen Nadeln aus, welche abgesogen und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Das Trocknen erfolgt zunächst im Vacuumexsiccator über Kalk, dann im Trockenschranke bei 100–105°. Die Sulfonsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

1.7185 g Sbst. exsiccator-trocken verlor bei 100° 0.2153 g Wasser.

Ber. 2 Mol. H₂O 12.9. Gef. 2 Mol. H₂O 12.6.

0.2096 g Sbst.: 0.1053 g H₂O, 0.3791 g CO₂. — 0.2043 g Sbst.: 11.1 ccm N (21.5°, 764.3 mm). — 0.2231 g Sbst.: 0.2071 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃NSO₄. Ber. C 49.33, H 5.35, N 5.76, S 13.16.

Gef. » 49.33, » 5.54, » 6.10, » 12.80.

Die Ausbeute an Sulfonsäure betrug ca. 90 pCt. der Theorie.

Löslichkeitsverhältnisse: sehr leicht in Wasser löslich (in kaltem Wasser etwa 1 : 2), leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Eisessig, unlöslich in Aether.

Bei der Verseifung, welche leicht durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien erfolgt, erhält man die von Noetting, Witt, Forel¹⁾ aus *p*-Xylidin und rauchender Schwefelsäure dargestellte 1, 4, 2-Xylidin-5-sulfonsäure. Die Identität der Säuren ergab sich aus der leichten Ueberführbarkeit in Xylochinon durch Oxydation mittels Chromsäure.

Acetyl-1, 3, 4-Xylidin-6-sulfonsäure.

Acet-*a-m*-Xylid wurde in die dreifache Menge rauchender Schwefelsäure, genau wie bei dem vorigen Versuch, eingetragen und noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis Alles in Lösung gegangen war. Die Abscheidung und Reinigung der Säure erfolgte ebenso wie bei der *p*-Säure. Die Verbindung krystallisirt aus der concentrirten, wässrigen Lösung beim Versetzen mit Salzsäure in kleinen, weissen, quadratischen Säulen aus. Lässt man die wässrige Lösung dagegen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man schöne, durchsichtige, grosse Tafeln. In beiden Fällen war jedoch der Krystallwassergehalt der gleiche, nämlich 2 Mol.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2664.

0.7800 g Subst. verlor bei 100—130° 0.0988 g H₂O. — 2.4099 g Subst. verlor bei 100—130° 0.3167 g H₂O.

Ber. 2 Mol. H₂O 12.90. Gef. H₂O 12.68, 13.14.

0.2157 g Subst.: 0.3887 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.1883 g Subst.: 10.2 ccm N (21.5°, 758 mm).

C₁₀H₁₃NSO₄. Ber. C 49.38, H 5.35, N 5.76.

Gef. » 49.15, » 5.43, » 6.10.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der *p*-Säure analog. Das Baryumsalz der Säure, mittels Baryumcarbonat hergestellt, ergab eine syrupöse Lösung, die erst bei längerem Eindampfen fest wurde. Durch Umsetzen mit Soda kann aus dem Baryumsalz leicht das Natriumsalz in Form eines weissen Pulvers gewonnen werden.

In analoger Weise gelang es, aus Acet-*o*-toluid eine in feinen, weissen Nadeln krystallisierende Sulfonsäure, aus Acet-*p*-toluid eine in weissen Blättchen krystallisierende Sulfonsäure zu gewinnen. *p*-Acetanilinsulfonsäure endlich wurde in Form feiner, verfilzter Nadeln erhalten. Alle diese Verbindungen sind mit Ausnahme der Letzteren in reinem Zustande gut haltbar. Auch aus den Benzoylverbindungen der Xylidine wurden auf dem gleichen Wege reine Sulfonsäuren erhalten. Nach Beendigung der Untersuchung soll über diese Körper eingehender berichtet werden.

Charlottenburg, April 1900. Technisch-Chemisches Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule.

220. Alfred Junghahn und Max Neumann: Ueber Amidoazobenzoltrisulfosäure.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die durch Behandlung des Amidoazobenzolchlorhydrats mit rauchender Schwefelsäure nach dem Verfahren von Graessler¹⁾ erhaltene Amidoazobenzol-Monosulfosäure und -Disulfosäure sind seit Langem bekannt, und die Constitution dieser Verbindungen ist von Griess²⁾ und Eger³⁾ erforscht und aufgeklärt worden. Indem wir das bei der Darstellung oben genannter Säuren eingeschlagene Verfahren in geeigneter Weise abänderten, gelang es uns, eine Amidoazobenzoltrisulfosäure zu erhalten.

Man verfährt hierbei, wie folgt:

100 g salzsaures Amidoazobenzol werden in kleineren Portionen ziemlich schnell in 400 g rauchender Schwefelsäure von 33 pCt. Anhydridgehalt eingetragen. Hierbei steigt die Temperatur bald auf etwa

¹⁾ D. R.-Patent No. 4186.

²⁾ Diese Berichte 15, 2187.

³⁾ Diese Berichte 22, 849.