

0.1200 g Sbst.: 7.00 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{24}H_{20}O_4S_2N_2$ . Ber. N 6.05. Gef. N 6.33.

Der Dimethylester der 3,3'-Diphenyl-disulfosäure,  $(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$ , entsteht, wenn man das trockne Kaliumsalz in Xylol suspendirt und mit Dimethylsulfat 1 Stunde auf 160° erhitzt. Mit Ligroin fällt man zunächst aus dem Filtrat harzige Beimengungen und zuletzt den Methyläther. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn rein in weissen Nadelchen vom Schmp. 132.5°. Der Methyläther löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, schwer in Aether.

0.0936 g Sbst.: 0.1269 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{14}O_4S_2$ . Ber. S 18.74. Gef. S 18.62.

Da nach Entfernung der Amidogruppen aus der Benzidindisulfosäure eine Diphenyldisulfosäure entsteht, welche leicht in bekannte 3,3'-Diphenylderivate übergeführt werden kann, so ist sicher, dass wir eine 3,3'-Diphenyldisulfosäure vor uns hatten. Hieraus folgt auch, dass die Griess'sche Benzidindisulfosäure in der That eine 4,4'-Di-amidodiphenyl-3,3'-disulfosäure ist.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, den Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld für die Ueberlassung einer grösseren Menge Benzidindisulfosäure unseren besten Dank auszusprechen.

München, Chem.-techn. Laboratorium der technisch. Hochschule,  
7. September 1906.

## 528. G. Schultz: Ueber Amido-phenol-sulfosäuren und Amido-kresol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

### I. Amido-phenol-sulfosäure III.

Mit dem Namen Amido-phenol-sulfosäure III wird in der Technik diejenige Verbindung bezeichnet, welche nach der deutschen Patentschrift No. 74111 von K. Oehler<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Anilindisulfosäure aus *m*-Amidobenzoldisulfosäure<sup>2)</sup> mit Aetznatron im

<sup>1)</sup> Vergl. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication III, 58.

<sup>2)</sup> Drebes, diese Berichte 9, 552 [1876].

Druckkessel erhalten wird. Der Säure wurde bisher die Constitution<sup>1)</sup> I zugeschrieben, weil man mit Drebes<sup>2)</sup> annahm, dass die



aus *m*-Amidobenzolsulfosäure (technisch Metanilsäure) erhaltene Anilindisulfosäure die Structur II hat und sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° *m*-Amidophenol liefert.

Drebes hatte nämlich gefunden, dass die Diazoverbindung aus der Anilindisulfosäure beim Kochen mit Alkohol in eine — von ihm nicht analysirte — Verbindung übergeht, welche er für *o*-Benzoldisulfosäure hielt, weil ihr Chlorid (Schmp. 105°) und Amid (Schmp. 233°) andere Schmelzpunkte zeigen, als die Chloride der *m*-Benzoldisulfosäure (Schmp. 63°) und *p*-Benzoldisulfosäure (Schmp. 132°) resp. die entsprechenden Amide (229° und 288°).

Allerdings hatte später Zander<sup>3)</sup>, welcher die Arbeiten von Drebes controllirte und fortsetzte, bewiesen, dass beim Kochen jener Diazoverbindung mit Alkohol garnicht Benzoldisulfosäure, sondern eine Oxäthylbenzoldisulfosäure gebildet wird, deren Chlorid und Amid Drebes in Händen hatte, aber die Arbeit von Zander wurde nicht beachtet.

Zweifel an der oben angeführten Constitution der Amidophenolsulfosäure III entstanden jedoch, als die Badische Anilin- und Soda-Fabrik<sup>4)</sup> fand, dass die Säure sich als mittelständige Componente bei secundären Disazofarbstoffen verwenden lässt, was sich mit der bisher angenommenen Constitution nicht in Einklang bringen lässt.

Um nun dieses Räthsel zu lösen, habe ich die Frage nach der Constitution der Amidophenolsulfosäure III wieder aufgegriffen.

Zunächst versuchte ich mit Hrn. Dr. Würth durch Verkochen der daraus erhaltenen Diazoverbindung eine Phenolsulfosäure darzustellen, deren Constitution mir Aufklärung über die Structur des Ausgangsmaterials verschafft hätte. Wir erhielten bei diesem Versuche jedoch keine Phenolsulfosäure, sondern eine Oxäthyl-resorcinsulfosäure.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 71229; vergl. Friedländer, l. c. III, 645.

<sup>2)</sup> Drebes hatte neben obiger Formel noch eine zweite aufgestellt, bei welcher die Stellung NH<sub>2</sub>:SO<sub>3</sub>H:SO<sub>3</sub>H wie 1:2:3 angenommen wurde.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 198, 25 [1879].

<sup>4)</sup> D. R.-P. No. 119829; vergl. Friedländer, l. c. VI, 899.

Da dieser Versuch also zu keinem brauchbaren Resultat führte, so nahm ich die Arbeiten von Drebes und Zander wieder auf. Bei einer Arbeit mit Hrn. Dr. Escherich fand ich nun, dass die Amido-gruppe der oben genannten Anilin-disulfosäure aus Metanilsäure sich leicht durch Wasserstoff ersetzen lässt, wenn man die daraus hergestellte Phenylhydrazin-disulfosäure resp. deren Baryumsalz (gef. Ba 34.47, ber. Ba 34.0) mit Kupfersulfat kocht. Dabei entstand jedoch nicht *o*-Benzoldisulfosäure, sondern *p*-Benzol-disulfosäure (Schmp. des Chlorids 132°, des Amids 288°). Das bisher noch nicht dargestellte Anilid:  $C_6H_4(SO_2.NH.C_6H_5)_2$  (gef. N 7.41, ber. N 7.21) bildet bei 249° schmelzende, perlmutterglänzende Blättchen.

Aus der Bildung der *p*-Benzoldisulfosäure ergaben sich die Constitutionsformeln der Anilindisulfosäure und Amidophenolsulfosäure III in folgender Weise:



was mit den oben angeführten Beobachtungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik übereinstimmt.

München. Chemisch technisches Laboratorium der Technischen Hochschule, den 16. August 1906.

### 529. Th. Weyl: Historische Notiz über die Bindung von Ozon durch Oelsäure.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Zu dem Prioritätsstreit über das Oelsäure-Ozonid zwischen Molinari und Harries<sup>1)</sup> möchte ich Folgendes bemerken. Am 25. October 1898 habe ich ein D. R.-Patent auf Herstellung eines Desinfectionsmittels mit Hilfe von Ozon angemeldet, das mir unter No. 126292 am 23. September 1901 ertheilt wurde. Der Patentanspruch lautet: Herstellung eines Desinfectionsmittels mit Hilfe von Ozon, dadurch gekennzeichnet, dass Ozon oder ozonhaltige Gase längere Zeit in Seifenlösung eingeleitet werden und die Lösung eventuell im luftverdünnten Raum eingedampft wird. Deutlicher habe ich mich in meinem englischen Patent No. 11165 vom 30. Mai 1901 ausgedrückt, in welchem es heisst: This invention relates to the production of compounds having the reaction of ozone which they retain even when moderately

<sup>1)</sup> Diese Berichte 89, 2735 u. 2844 (1906).