

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-
Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XII. Mitteilung:

Die Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 14. Mai 1935)

J. Obermiller hat bei seinen Arbeiten über die orientierende Wirkung von Substituenten auf den Benzolkern seine Beobachtungen über den Eintritt der Nitrogruppe in substituierte Benzole dahin zusammengefaßt, daß die Nitrogruppe eine „Selbstdirektion“ ausübt. Mit diesem Begriffe sollte erklärt werden, weshalb bei der Nitrierung nicht die nach den Substitutionsregeln zu erwartenden Verbindungen entstehen, sondern häufig fast ausschließlich deren Isomere¹⁾.

Obermiller erwähnt, daß diese Selbstdirektion an der Sulfogruppe scheinbar nicht zu beobachten ist.

Diese Auffassung steht nicht in Widerspruch mit unseren heutigen Anschauungen, wonach beide Reaktionspartner aktiv am Reaktionsverlauf beteiligt sind. Eine Erklärung für diese Erscheinung war aber mit der Einführung des Begriffes der Selbstorientierung natürlich nicht gegeben.

Für eine Erklärung der Substitutionserscheinungen bei aromatischen Verbindungen stehen uns heute zwei Theorien zur Verfügung. Die eine, welche im weiteren als die Theorie der ionoiden Substitution bezeichnet werden soll, wurde in ihrer ursprünglichen Form zuerst von D. Vorländer aufgestellt²⁾,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 89, 70 (1914); Ztschr. angew. Chem. 27, 37 (1914).

²⁾ Ber. 52, 263 (1919).

dann später von einer Reihe englischer Forscher von anderen theoretischen Überlegungen aus entwickelt¹⁾, und wird heute hauptsächlich vertreten von R. Robinson. Dieser hat seine Anschauungen zusammenfassend niedergelegt²⁾ und seine Bezeichnungsweise wird weiterhin, besonders für die Begriffe anionoid und kationoid, verwendet werden. Bezüglich deren Festlegung und Begründung sei aus Gründen der Raumersparnis auf das Original verwiesen.

Die Theorie der ionoiden Substitution erklärt den Ablauf der aromatischen Substitution in allen Einzelheiten mit der Annahme, daß der Substituent infolge seiner besonderen ionoiden Eigenschaften, meist als kationoider Substituent, mit einer anionoiden Stellung des aromatischen Moleküls unter Substitution in Wechselwirkung tritt, wobei die Elektronen-Affinität eine Rolle spielt.

Die zweite Theorie für den aromatischen Substitutionsvorgang und seine Gesetzmäßigkeiten wurde von O. Schmidt entwickelt³⁾, der als entscheidend für den Ort der Webersubstitution aromatische B-Elektronen und deren Spinanordnung ansieht. Bereits früher habe ich diese Anschauung als unzutreffend abgelehnt, da sie für eine Erklärung der experimentell ermittelten Erscheinungen nicht genügt⁴⁾.

Sollen die entwickelten theoretischen Vorstellungen befriedigen, dann müssen alle Erscheinungen der aromatischen Substitution ohne Ausnahme durch sie eine Erklärung finden. Versagt nun die Schmidtsche Auffassung bereits bei nur oberflächlicher Überprüfung, so kann auch die Theorie der ionoiden Substitution die Erscheinung der Selbstdirektion der Nitrogruppe nicht ohne weiteres erklären.

Die Nitrierung aromatischer Verbindungen kann auf zweierlei Wegen verlaufen, von denen der eine, aus Gedankengängen von J. Thiele und H. Wieland entwickelte, Addition mit anschließender Abspaltung von Wasser annimmt, der andere

¹⁾ E. Kermack u. R. Robinson, Journ. chem. Soc., London **121**, 433 (1922); A. Lapworth, ebenda **121**, 416 (1922).

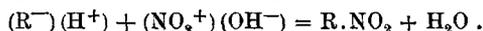
²⁾ Versuch einer Elektronentheorie organisch-chem. Reaktionen. Sammlung chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1932.

³⁾ Ber. **67**, 1870 (1934).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] **142**, 243 (1935).

direkte Substitution behauptet¹⁾. Für unsere Überlegungen aber ist der genaue Verlauf vorläufig nicht von Bedeutung, hingegen die bei beiden Auffassungen notwendige Vorstellung, daß die Salpetersäure in Hydroxyl und Nitrogruppe zerfallen muß. Ob dieser Zerfall vor dem eigentlichen Substitutionsvorgang eintritt oder nach vorhergehender Anlagerung, ist hierbei nicht wesentlich.

Dieser Zerfall der Salpetersäure kann nun in verschiedener Weise erfolgen. Einmal kann unter dem Einfluß des organischen Moleküls Dissoziation der Salpetersäure in Hydroxylion und NO_2 -Ion erfolgen. Daß dieser Zerfall einer Säure in Hydroxylion und Kation durchaus nicht so undenkbar ist, beweisen Versuche von W. A. Noyes und T. A. Wilson²⁾, die in wäßrigen Lösungen der unterchlorigen Säure neben Wasserstoff- und OCl -Ionen auch Hydroxyl- und Cl -Ionen nachwiesen. Diese Annahme muß nicht einmal in dieser Schärfe gemacht werden, da bereits die Vorstellung der Nitrierung nach R. Robinson genügt. In diesem Falle reagiert die kationoide Nitrogruppe mit einem anioniden Kohlenstoffatom des aromatischen Moleküls und es erfolgt die Substitution nach den bekannten Substitutionsregeln. Schematisch dargestellt, wobei der Einfachheit der Darstellung halber die anioniden Atome mit einem Minus, die kationiden mit einem Pluszeichen versehen werden, erfolgt die Nitrierung folgendermaßen:



Nun tritt aber bekanntlich die Nitrogruppe sehr häufig nicht an anioniden Stellungen ins Molekül, sondern auch an kationiden. In diesem Falle müßte das Schema lauten:



Hier muß die Nitrogruppe also als anionider Substituent reagieren, während die Verhältnisse bei den Bestandteilen des Wassers nicht einfach zu erklären sind.

Bei Annahme der Robinsonschen Anschauungen bleibt aber kein anderer Ausweg zur Erklärung der „Selbstdirektion“ der Nitrogruppe.

¹⁾ Zusammenfassung vgl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie I. Bd. S. 341 ff. Leipzig 1931.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1630 (1922).

In Tab. 1, Spalte 1 sind die Ergebnisse der Nitrierung einfacher Benzolderivate zusammengestellt. Vollkommen den Substitutionsregeln gehorchend tritt die Nitrogruppe in die anionoid-substituierten Benzole ein, also in die ortho- und para-Stellungen der Halogenbenzole, des Anilins und des Phenols. Die erste Unstimmigkeit tritt auf bei der Nitrierung des Toluols, bei der etwa 3% meta-Nitroderivat einwandfrei nachgewiesen sind. Von da aus steigert sich diese Unregelmäßigkeit in der Reihe der kationoid substituierten Benzole immer mehr.

Tabelle I

Weitersubstitution der Benzol-monosubstitutionsprodukte. Angaben in Prozenten des Verhältnisses der entstehenden Reaktionsprodukte

Substituent	nitriert			sulfuriert mit H ₂ SO ₄			sulfuriert mit SO ₃		
	o	p	m	o	p	m	o	p	m
NO ₂	8	1	91	—	3	97	—	—	100
SO ₃ H	5	1	94	—	5	95*	—	—	100
CHO	15	—	85	—	—	100*	—	—	100
COOH	1	18	81	—	14	86*	—	—	100
CO	45	55	—	—	—	100*	—	—	—
CCl ₃	1	24	75	—	—	—	—	—	100
CHCl ₂	23	43	34	10	60	30	—	—	—
CH ₂ Cl	41	55	4	—	—	—	—	—	—
CH ₃	56	41	3	15	80	5*	20	80	—
Br	38	62	—	4	96*	—	—	100	—
J	34	66	—	2	98*	—	—	100	—
Cl	30	70	—	—	100*	—	—	100	—
NH.Ac	40	60	—	—	100*	—	—	—	—
OH	55	45	—	15	85*	—	—	—	—

Die Angaben über die Nitrierung sind dem Schrifttum entnommen, wobei weitgehend auf vergleichbare Bedingungen Rücksicht genommen wurde. Ebenso wurden die mit Sternchen versehenen Angaben über Sulfurierungen dem Schrifttum entnommen.

Sind die bisher gemachten Annahmen zutreffend, dann muß die Ursache für die anionide Reaktivität der Nitrogruppe bei der Weitersubstitution dieser Verbindungen in diesen selbst gesucht werden. Und in der Tat gibt es eine Reihe von altbekannten Erscheinungen, die dafür sprechen, daß diese, meist kationoid substituierten Benzole, besonders leicht mit anioniden Reagentien in Reaktion treten, und zwar dann immer in

Stellungen, die als kationoid betrachtet werden und auch bei der abnormalen Nitrierung reagieren.

Hierher gehört vor allem die Einwirkung von Alkali auf Nitrobenzol, bei der A. Wohl o-Nitro-phenol erhielt¹⁾. Hier reagiert das anionoide Hydroxyl mit einem kationoiden Kohlenstoffatom. Weiter ist zu erwähnen die Bildung des 2,4-Dinitranilins bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf m-Dinitrobenzol, wobei wieder die anionoide Amidogruppe mit einem kationoiden Kohlenstoffatom in Bindung tritt²⁾. Aus Nitrobenzol entsteht durch Einwirkung von Carbazolkali das p-Nitrophenyl-carbazol, wobei wieder dieselben Beobachtungen gemacht wurden³⁾.

Außer diesen, noch nicht erschöpften Beispielen, gehört hierher die Oxydation aromatischer Verbindungen durch Schwefeltrioxyd, wobei immer Oxydation an kationoiden Kohlenstoffen erfolgt. Auch mit anderen Oxydationsmitteln wird diese anionoide Oxydation beobachtet. Es sei hier nur verwiesen auf die Oxydation der Anthrachinondisulfosäuren mit Schwefeltrioxyd⁴⁾, auf die in einer vorhergehenden Arbeit mitgeteilte Oxydation des o-Dinitrobenzols mittels Schwefeltrioxyd, die Oxydation des Anthrachinons zu Alizarin durch Ätzkali⁵⁾, die Oxydation der Anthrachinone durch Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd⁶⁾, sowie eine Reihe anderer Oxydationen.

Es ist also eine recht allgemein zu beobachtende Tatsache, daß hauptsächlich kationoid-substituierte, aromatische Moleküle nicht nur abnormale Nitrierung zeigen, sondern auch anionoide Substitution. Nun ist aber durch die Arbeiten A. F. Hollemans bekannt, daß diese Verbindungen sich auch durch eine verringerte Reaktivität dem Benzolmolekül als Vergleichsgrundlage gegenüber bemerkbar machen, zum Unterschied von den anionoid substituierten Benzolen, die gesteigerte Reaktivität zeigen. Holleman dachte bei der Aufstellung

¹⁾ Ber. 32, 3486 (1899).

²⁾ J. Meisenheimer u. A. Witte, Ber. 36, 4164 (1903).

³⁾ G. u. M. Montmollin, Helv. chim. Acta 6, 94 (1923).

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 135, 362 (1932).

⁵⁾ DRP. 186526, Frdl. 8, 237.

⁶⁾ J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone. Leipzig 1929. S. 322 ff.

seiner Reihe der Substituenten auf Grund ihrer reaktionsbeschleunigenden bzw. hemmenden Wirkung nur an die Weitersubstitution durch Sulfurierung, Nitrierung und Halogenierung¹⁾. Wir erkennen aus dem bisher Gesagten aber weiter, daß sich die hemmende Wirkung der kationoiden Substituenten neben einer deutlichen Aktivierung kationoider Stellung bemerkbar macht.

Nun wird auch verständlich, weshalb die abnormale Nitrierung hauptsächlich bei den kationoid-substituierten Benzolen zu beobachten ist. In diesen ist die normale Substitution gegenüber dem Benzol merklich abgeschwächt, dagegen die Neigung zu anionoider Substitution deutlich relativ gesteigert.

Wir sind also gezwungen, anzunehmen, daß die sogenannte selbstdirigierende Wirkung der Nitrogruppe darauf beruht, daß die Nitrogruppe die Eignung besitzt, als kationoider und als anionoider Substituent auftreten zu können²⁾. Welchen Verlauf die Nitrierung dann im besonderen nimmt, wird bestimmt durch die Reaktivität des aromatischen Moleküls. Hierbei wird allgemein festgestellt, daß mit steigender Hemmung der Weitersubstitution und damit einhergehender Erleichterung anionoider Substitution auch die abnormale Nitrierung auftritt.

Beweisend für die Richtigkeit dieser Überlegungen wäre, wenn allgemein reaktionsträge Verbindungen abnormale Nitrierung zeigen würden. Solche Verbindungen, die eindeutige Verhältnisse erwarten lassen, wurden bereits früher in den o-disubstituierten Benzolen mit gleichen Substituenten erkannt³⁾. Tab. 2 gibt in der ersten Spalte die Ergebnisse der Nitrierung dieser Verbindungen wieder und zeigt die weitgehende Übereinstimmung mit der Vorhersage. Die abnormale Nitrierung nimmt in der Reihe der Substituenten vom Nitrobenzol her ab, was mit der reaktionsbeschleunigenden Wirkung parallel läuft. Darüber hinaus aber erkennt man in dieser Reihe die Richtigkeit der entwickelten Anschauungen noch deutlicher, da auch das o-Dibrombenzol noch deutliche abnormale Ni-

¹⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910, S. 469 ff.

²⁾ Ähnliche Überlegungen hat E. Hückel zur Erklärung der Abspaltung der Nitrogruppe angestellt. Zeitschr. Physik 72, 310 (1931).

³⁾ Dies. Journ. [2] 137, 166 (1933).

trierung zeigt, während diese beim Monobrombenzol nicht zu beobachten ist. Durch die Anwesenheit zweier Substituenten in o-Stellung werden die dadurch erzeugten anionoiden, benachbarten Stellungen geschwächt¹⁾, die Neigung zu abnormaler Nitrierung jedoch gesteigert.

Tabelle 2

Zusammenstellung der Weitersubstitution o-disubstituierter Benzole mit gleichem Substituenten

Substituenten	nitriert		sulfuriert		oxydiert	
	3-	4-	3-	4-	3-	4-
NO ₂	—	—	—	—	100	—
SO ₂ H	—	—	—	—	—	—
CHO	90	10	—	100	100	—
COOH	50	50	—	100	—	—
CH ₃	50	50	—	100	—	—
Br	15	85	—	100*	—	—
J	—	100	—	100	—	—
Cl	—	100	—	100*	—	—
NH.Ac	—	100	—	100*	—	—
OH	20	80	—	100*	—	—

Die Angaben über die Nitrierung sind dem Schrifttum entnommen, wobei weitgehend auf vergleichbare Bedingungen Rücksicht genommen wurde. Ebenso wurden die mit Sternchen versehenen Angaben über Sulfurierungen dem Schrifttum entnommen.

R. Robinson bezeichnet die Substituenten bzw. Reagentien nicht nur als kationoid und anionoid, sondern auch als reduzierend und oxydierend. Auch die salpetrige Säure, für deren Wirksamkeit das NO₂ entscheidend ist, zeigt sowohl reduzierende als auch oxydierende Wirkung.

Die Sulfurierung aromatischer Verbindungen

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Nitrierung soll bei der Sulfurierung immer nur normale Substitution erfolgen. Ein Blick in die zweite Kolonne der Tab. 1 zeigt die damit nicht ganz übereinstimmenden Ergebnisse der Versuche. Auch hier wird hauptsächlich bei den kationoid substituierten Benzolen abnormale Sulfurierung, wenn auch in sehr geringem Ausmaße beobachtet. Ich habe ursprünglich angenommen,

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 132.

daß Spuren von Verunreinigungen, besonders von Quecksilber, Ursache dieser abnormalen Sulfurierung seien, und daß die Sulfogruppe immer den Substitutionsregeln gehorcht. Sehr sorgfältige Versuche ergaben jedoch, daß bei der Sulfurierung des Nitrobenzols und der Benzolsulfosäure, hauptsächlich aber bei der Sulfurierung des Toluols, immer eine gewisse Menge von abnormalen Substitutionsprodukten entsteht.

An und für sich ist diese Erscheinung nicht verwunderlich, da auch die Sulfogruppe als Ion der schwefligen Säure Anion ist, als Zerfallsprodukt der Schwefelsäure kationoides Sulfurierungs-Reagens. Dann war der Begriff der „Selbstdirektion“ auch auf die Sulfogruppe auszudehnen.

Für die Annahme sprach außerdem noch der Umstand, daß der beim Eintritt der beiden Substituenten in ein aromatisches Molekül zu beobachtende Unterschied bei Austauschreaktionen der beiden Substituenten nicht zu bestehen scheint. Jedenfalls konnte es sich um keinen qualitativen, sondern nur um einen quantitativen Unterschied handeln.

Als Ergebnis der bis dahin unternommenen Versuche wurde also festgestellt, daß sowohl die Nitrogruppe als auch die Sulfogruppe als kationoides und als anionoides Reagens zu reagieren vermag. Die Sulfogruppe zeigte hierbei bedeutend geringere Neigung zu anionoider Substitution, was auch in Übereinstimmung zu bringen ist mit der Tatsache, daß die schweflige Säure deutlich reduzierend wirkt, dagegen nur schwach oxydierend.

Für beide Substituenten muß als entscheidend angesehen werden, daß man sie einmal als kationoiden Bestandteil aus den Säuren erhält, durch Zerlegung derselben in Hydroxyl und Substituent. Dann treten aber beide Substituenten auch als Anionen der salpetrigen Säure bzw. schwefligen Säure auf.

Die angestellten Überlegungen sind anwendbar auf die beiden Substituenten in ihrer Form, in der sie sich in aromatischer Bindung befinden, also für die Gruppen NO_2 und SO_3H . Dann war aber anzunehmen, daß die Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd anders verlaufen muß als die mittels Schwefelsäure. Das Schwefeltrioxyd ist ein Dipol-Molekül, das am Schwefel kationoid wirksam sein muß. Anionoider Reaktion müßte am Sauerstoff erfolgen unter Bildung von Oxydations-

produkten. Der letztere Reaktionsverlauf ist nun allgemein bekannt. Es galt aber den Nachweis zu führen, daß die Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd immer und ausschließlich an anonoiden Kohlenstoffatomen des aromatischen Reaktionspartners erfolgt.

Alle Versuche, die mit rauchender Schwefelsäure ausgeführt wurden, ergaben jedoch die gleichen Reaktionsprodukte, wie die Sulfurierung mit Schwefelsäure. Verschieben sich auch die Verhältnisse der Reaktionsprodukte, so tritt dennoch abnormale Sulfurierung in so deutlichem Umfange auf, daß sie nicht übersehen werden kann.

Die reaktionskinetische Untersuchung der Sulfurierung des Anthrachinons, über die in der vorhergehenden X. Mitteilung¹⁾ berichtet wurde, brachte schließlich die Erklärung für den Mißerfolg unserer Versuche. Aus den Versuchsergebnissen erkennt man eindeutig das Nebeneinanderlaufen zweier verschiedener Sulfurierungen, nämlich der mittels Schwefelsäure und der mittels Schwefeltrioxyd. Nur die Sulfurierung mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd konnte demnach zum Ziele führen

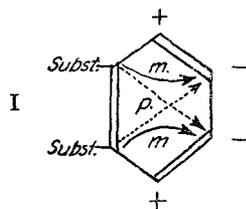
Die erwarteten Ergebnisse wurden vollauf erreicht. Nitrobenzol, Benzolsulfosäure und Benzoesäure geben bei der Sulfurierung mit Schwefeltrioxyd ausschließlich die m-Sulfosäuren. Größere Schwierigkeiten traten bei den Versuchen zur Sulfurierung des Toluols auf. Über diese wird in der folgenden Arbeit berichtet. Hier sei nur vorweggenommen, daß auch das Toluol sich bei der Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd bei vollkommener Abwesenheit von Wasser durchaus normal verhält und ausschließlich die o- und p-Sulfosäure gibt.

In Tab. 1, Spalte 3 sind die Ergebnisse unserer Versuche zusammengestellt. Man erkennt einwandfrei die Richtigkeit der entwickelten Gedankengänge. Bei den Versuchen war natürlich das Hauptaugenmerk dem Nachweis der abnormalen Reaktionsprodukte zugewendet, ohne daß dieser gelang.

Auch die Sulfurierung der o-disubstituierten Benzole mit gleichen Substituenten zeigte die Richtigkeit unserer Vorstellungen (Tab. 2, Spalte 2). Für diese Verbindungen ist die Formel I anzunehmen, die für negativ und positiv substituierte

¹⁾ Dies. Journ. [2] 142, 258 (1935).

Körper gleichmäßig gilt. Ihre Entwicklung erfolgt aber das eine Mal aus der meta-Wirkung der Substituenten, das andere Mal aus der para-Wirkung. Man erkennt als maßgebend für



die Weitersubstitution die Aktivierung der anionoiden Stellungen. Eine schöne Bestätigung zeigt das Phenol bzw. Brenzcatechin, das deutliche o-Wirkung erkennen läßt, die bei der Nitrierung des Brenzcatechins deutlich wird.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Versuche zur Weitersubstitution aromatischer Verbindungen zwingen zu dem Schluß, daß die Substitution aromatischer Verbindungen durch Vorgänge erfolgt, die im wesentlichen durch die Theorie der ionoiden Substitution wiedergegeben werden.

Ob die Vorstellungen dieser Theorie über die Vorgänge innerhalb der Moleküle bzw. an den einzelnen Kohlenstoffatomen richtig sind oder nicht, ist hierbei nicht wesentlich, sondern die Tatsache, daß der Ablauf der Substitutionsreaktionen mit ihrer Hilfe sich zwanglos erklären läßt.

Aus dem Gesagten ist für den Verlauf der Substitution in aromatischen Molekülen maßgebend:

1. Der besondere, polare Charakter der einzelnen Stellungen im Molekül, der als feststehend zu gelten hat. Der „Aktivitätskoeffizient“ dieser Stellungen ist wechselnd mit der Temperatur, dem Reaktionspartner und dem Lösungs- oder Verteilungsmittel.

2. Die Neigung des Substituenten bzw. des zu seiner Bildung notwendigen Reagens', kationoid, anionoid oder in beiden Formen wirksam sein zu können.

Für die Sulfogruppe gilt ebenso wie für die Nitrogruppe der Begriff der „Selbstdirektion“; doch nur, wenn beide Sub-

stituenten sich aus den entsprechenden Säuren bilden können. Sulfuriert man mit Schwefeltrioxyd, so erfolgt ausschließlich kationoide Substitution.

Die Nitrierung läßt sich in ähnlicher Weise nicht ausführen, da bei Verwendung von Stickoxyden neben der Substitution auch Oxydation auftreten muß, so daß die Verhältnisse undurchsichtig werden.

Auf Grund dieser Kenntnisse über den grundsätzlichen Verlauf dieser Reaktionen dürfte es jetzt möglich sein, die aromatische Substitution reaktionskinetisch zu erfassen, wobei auch die Frage nach den quantitativen Beziehungen zwischen Reaktionsverlauf und Charakter des Lösungsmittels, sowie die Frage nach den Ursachen des quantitativ verschiedenen Verlaufs der Substitution bei mehreren Reagentien und einem aromatischen Partner möglicherweise beantwortet werden kann. Wir haben diese Versuche in Angriff genommen.

Versuchsteil

Sulfurierung des Nitrobenzols, der Benzolsulfosäure und der Benzoesäure mittels Schwefeltrioxyd

Gasförmiges Schwefeltrioxyd, entwickelt aus krystallisiertem Schwefeltrioxyd, wurde in einer Menge von 80% d. Th. unter Ausschluß feuchter Luft in die auf 140° erhitzte aromatische Substanz unter Rühren eingeleitet. In allen Fällen wurde Dunkelfärbung beobachtet. Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß mit wenig Wasser verdünnt wurde.

m-Nitrobenzolsulfosäure: Die mit Wasser verdünnte Reaktionsmasse wurde durch Wasserdampfdestillation vom nicht angegriffenen Nitrobenzol befreit. Der Rückstand war vollständig in wenig Wasser löslich. Es wurde zur Trockne verdampft und die zerfließliche Sulfosäure durch Übergießen mit Thionylchlorid direkt in das Säurechlorid übergeführt.

Schmelzpunkt des rohen Chlorids 63—64°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 64°.

Schmelzpunkt des rohen Säureamids: 163—164°.

Es liegt reine m-Sulfosäure vor.

m-Benzoldisulfosäure. Bei diesen Versuchen wurden 105% d. Th. Schwefeltrioxyd verwendet, so daß alle Benzolsulfosäure in Disulfosäure übergeführt wird. Die Reaktions-

masse wurde direkt mit Thionylchlorid versetzt und nach dem Verkochen desselben der Schmelzpunkt bestimmt.

Schmelzpunkt des Rohchlorids: 64° , nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 64° .

Schmelzpunkt des rohen Amids: $228-229^{\circ}$.

Es liegt reine m-Disulfosäure vor.

m-Sulfo-benzoesäure¹⁾. Die Sulfurierungsmasse wurde nach den Angaben des Schrifttums²⁾ aufgearbeitet. Neben unsulfurierter Benzoessäure wurde nur m-Sulfobenzoessäure (Schmelzpunkt der rohen Säure 141°) erhalten. o- und p-Sulfobenzoessäure konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

O. Dimroth²⁾ hat etwa 14—16% p-Sulfobenzoessäure bei der Sulfurierung mit Schwefelsäure gefunden.

Wir haben weder beim Schütteln mit Chloroform Salicylsäure noch beim Extrahieren der Lösung nach dem Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid mit Äther aus dem Gemisch der Oxybenzoessäuren etwas isolieren können.

Alle übrigen Sulfurierungsversuche wurden nach den Angaben des Schrifttums ausgeführt und die dort gemachten Angaben bestätigt. Wesentlich für die Versuche mit Schwefeltrioxyd ist der Ausschluß von Feuchtigkeit.

¹⁾ Bearbeitet von Ryohei Oda und Haruo Shingu.

²⁾ Ber. 40, 2411 (1907).