

Zur Kenntnis des o-Vanillins. V¹⁾

Die Sulfonierung des o-Vanillins

Von E. PROFFT und E. GEISLER²⁾

Inhaltsübersicht

Über die Sulfonierung des o-Vanillins wird berichtet. Das Verhalten der o-Vanillin-5-sulfosäure bei der Salzbildung und der Kondensation mit Aldehyden wird geschildert. Derivate der o-Vanillin-5-sulfosäure werden dargestellt.

Über die Sulfonierung des o-Vanillins ist bislang nichts bekannt geworden. Dagegen wurde Vanillin von H. FINGER und W. SCHOTT³⁾ mit 20proz. Oleum in die Sulfosäure übergeführt.

Bei der Übertragung dieser Bedingungen auf o-Vanillin zeigte sich, daß das erstrebte Ziel nicht ohne weiteres zu erreichen war. Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf o-Vanillin entstanden andererseits schwarz gefärbte, undefinierbare Reaktionsprodukte. Es wurde deswegen auf das Verfahren der Sulfonierung mit Oleum zurückgekommen. Bei vielen Einzelversuchen zeigte sich, daß die Reaktionsbedingungen denjenigen für die Sulfonierung des Vanillins nicht unähnlich sind, daß jedoch bereits geringe Abweichungen hiervon zu den eingangs geschilderten Mißerfolgen führen. Bei niedrigen Temperaturen und Oleumkonzentrationen bleibt das o-Vanillin zum größten Teil unverändert. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad bildet sich andererseits schon bei Temperaturen von 70—80° unter starker Entwicklung von SO₂ eine feste, sehr zähe wasserunlösliche Masse.

Folgende Bedingungen wurden als günstig für die Bildung der o-Vanillin-sulfosäure erkannt: 3- bis 4fache Menge an Oleum (15% SO₃-Gehalt) bei freiwilligem Temperaturanstieg auf etwa 80° und Umsatz bei dieser Temperatur für nur kurze Zeit (etwa 10 Minuten). Unter diesen Bedingungen wurden Ausbeuten an Sulfosäure von etwa 32 bis 35% d. Th. erhalten.

¹⁾ 4. Mitt. E. PROFFT u. P. MÄRKER, J. prakt. Chem. [4] 8, 199 (1959).

²⁾ Diplomarbeit E. GEISLER, Merseburg 1958.

³⁾ H. FINGER u. W. SCHOTT, J. prakt. Chem. [2] 115, 287 (1927).

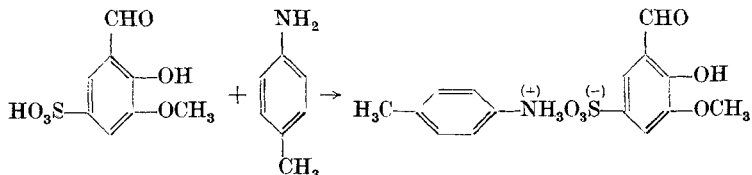
Weitere Schwierigkeiten bestanden in der Isolierung der erhaltenen Sulfosäure aus dem Reaktionsgemisch, da dieses sehr viele Nebenprodukte enthält, deren Bildung weder durch mildere noch durch stärkere Reaktionsbedingungen ausgeschaltet werden konnte. Kristallisation der Sulfosäure konnte in keinem Fall beobachtet werden. Durch Umfällung mit Chlorwasserstoffsäure war ebenfalls keine Reinigung erzielbar, da auch die Nebenprodukte mit Säure fällbar sind. Reinigung und Isolierung über das Ba-salz war möglich, ist aber wegen der eine Schmiere bildenden Nebenprodukte, die die Kristallisation des Ba-salzes verhindern, umständlich und langwierig.

Auch beim Eintragen in gesättigte Kochsalzlösung wird die Verunreinigung ausgefällt. Sie ist aber im Gegensatz zu dem o-vanillinsulfosaurem Natrium in Methanol gut löslich und kann hiermit zum überwiegenden Teil entfernt werden. Das verbleibende Rohsulfonat enthält immer noch etwa ein Drittel an Nebenprodukten, von denen es sich auf Grund der schweren Löslichkeit des Natriumsulfonats in kaltem Wasser durch Umkristallisieren trennen läßt. Es erwies sich als notwendig, reichliche Mengen an Tierkohle bei der Reinigung zu verwenden, da die Verunreinigungen intensiv färben und sich selbst Spuren hiervon erst durch mehrmaliges Umkristallisieren entfernen lassen.

Durch konzentrierte Salzsäure konnte aus der in der Hitze gesättigten Natriumsulfonatlösung die freie o-Vanillinsulfosäure als Dihydrat gewonnen werden, die sich über Phosphorpentoxyd im Vakuum entwässern ließ. Dabei färbt sich die ursprünglich nahezu weiße Sulfosäure intensiv gelb. Diese Färbung verliert sich beim Stehenlassen an der Luft infolge schneller Feuchtigkeitsaufnahme wieder.

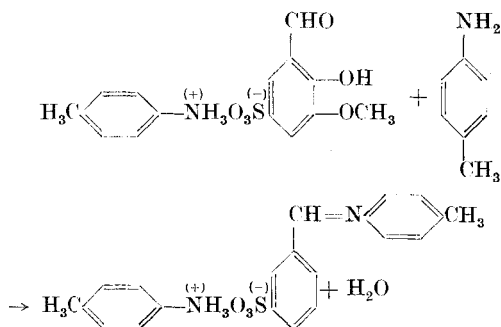
Zur Charakterisierung der Sulfosäure durch Metallsalze wurde ein Bleisalz (mit 2 Äquivalenten Blei) und ein Silbersalz dargestellt. Letzteres ist zersetzlich und färbt sich bereits bei der Filtration grau.

Mit Aminen ließen sich in stark saurer Lösung Aminhydrodisulfonate, z. B. mit p-Toluidin und β -Naphthylamin, darstellen:



Bei höherer Temperatur sind diese Salze zersetzlich. Die Umsetzung führt nur in stark saurer Lösung eindeutig zur Salzbildung. In neutraler oder schwach saurer Lösung findet auch bei Anwendung nur eines

Äquivalentes an Amin bzw. Aminhydrochlorid außer der Salzbildung Kondensation mit der Aldehydgruppe zu einer SCHIFFSchen Base statt, wobei ein entsprechender Teil der Sulfosäure nicht umgesetzt wird.



Die gleiche Erscheinung tritt auf Grund der Hydrolyse der Aminhydro sulfonate ein. Bei Erwärmung des o-vanillinsulfosauren p-Toluidins in Wasser ist deutlich der Umschlag von der Gelbfärbung des Salzes zu der Orangefärbung der SCHIFFSchen Base des Salzes zu beobachten. Das infolge von Hydrolyse des Aminhydro sulfonates freiwerdende Amin wird offensichtlich von der Aldehydgruppe abgefangen, was bis zu demjenigen p_H-Wert des Reaktionsmediums möglich ist, bei welchem die Kondensationsverbindungen noch beständig sind.

Nach Abfiltrieren der durch Hydrolyse des Aminhydro sulfonates entstandenen Kondensationsverbindung scheidet sich beim Abkühlen des Filtrates noch gelbes Aminhydro sulfonat aus, erklärlich durch das Vorhandensein von Amin im Hydrolysegleichgewicht. Die durch Hydrolyse freigewordene o-Vanillinsulfosäure läßt sich nach Abfiltrieren dieses Aminhydro sulfonat-Niederschlages im Filtrat durch Fällen mit Aminhydrochlorid als Aminhydro sulfonat nachweisen.

Durch Umsetzung der o-Vanillinsulfosäure in alkoholischer Lösung mit zwei Äquivalenten Amin, ebenfalls in Alkohol, wurden mit p-Toluidin, α - und β -Naphthylamin die SCHIFFSchen Basen der entsprechenden Aminhydro sulfonate fast quantitativ gewonnen. Analog ist die Verbindung mit p-Nitrophenylhydrazin erhältlich.

Diese Stoffe sind meist intensiver gefärbt als die Aminhydro sulfonate und schmelzen gleichfalls unter Zersetzung. Die Zersetzungspunkte liegen tiefer als die der entsprechenden Salze. Im wäßrigen Medium binden sie Kristallwasser.

Die SCHIFFSchen Basen der freien o-Vanillinsulfosäure sind in dieser Weise nicht darstellbar, da stets gleichzeitig Salzbildung stattfindet. Durch Umsetzung des o-Vanillinnatriumsulfonates mit Aminen in alkoholischer Suspension sind ebenfalls farbige Kondensationspro-

dukte erhältlich. Die Stickstoff- und Natriumwerte liegen aber erheblich niedriger, als es der Theorie entspricht. Diese Erscheinung kann auf einer Anlagerung von Lösungsmittel beruhen; denn die Verbindung aus p-Toluidin wurde aus Methanol und Äthanol in verschiedenen Farben erhalten. Die mit α -Naphthylamin erhaltene Verbindung, die aus Methanol rotorange gefärbt anfiel, wurde beim Umkristallisieren aus Wasser gelb und nahm beim Trocknen über P_2O_5 wieder eine rote Färbung an. Diese SCHIFFSchen Basen des o-vanillinsulfosauren Natriums wurden nicht näher untersucht.

Bei der Umsetzung der o-Vanillinsulfosäure mit Semicarbazidhydrochlorid in natriumacetathaltiger Lösung wurde eine natriumhaltige Verbindung, das Semicarbazon des Natriumsulfonates, isoliert.

Aus o-vanillinsulfosaurem Natrium und p-Nitrophenylhydrazin ließ sich das p-Nitrophenylhydrazon des Natriumsulfonates darstellen.

Die Überführung der o-Vanillinsulfosäure bzw. des Natriumsalzes in das Sulfochlorid gelang mit Chlorsulfonsäure. Aus dem Sulfochlorid ließen sich durch Umsetzung mit Natriummethylat- bzw. Natriumäthylat-Lösung die entsprechenden Sulfosäureester gewinnen.

Der Ersatz der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe konnte mittels Salpetersäure glatt vollzogen werden. Der Mischschmelzpunkt der so erhaltenen Nitro-Verbindung zeigte mit der durch Nitrieren von o-Vanillin erhaltenen Substanz, dem 5-Nitro-o-vanillin, keine Schmelzpunktsdepression.

Hiermit ist zugleich die Eintrittsstelle der SO_3H -Gruppe in das o-Vanillin-Molekül festgelegt. Sie erfolgt in 5-Stellung, was gut mit der allgemeinen Feststellung übereinstimmt, daß in substituierten Phenolen die OH-Gruppe für die Eintrittsstelle der Sulfosäuregruppe ausschlaggebend ist, die zunächst in die p-Stellung und dann in die o-Stellung dirigiert wird. Da im vorliegenden Fall die o-Stellungen besetzt sind, ist nur Substitution in p-Stellung möglich.

Experimenteller Teil

1. Darstellung des Natriumsulfonates

60 g o-Vanillin werden mit einem Gemisch von 84 g konz. Schwefelsäure und 126 Oleum (25% SO_3) unter Rühren und Eiskühlung übergossen. Dabei soll die Temperatur auf etwa 80° ansteigen. Im Falle eines etwas höheren Temperaturanstieges läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen. Andernfalls stellt man das Gefäß sofort in ein Wasserbad und erwärmt 8–10 Minuten bei 80° , wobei man ab und zu umrührt. Man läßt noch zwei Stunden im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur stehen und gießt sodann auf 120 g Eis, wobei mit Eiswasser, um einen Temperaturanstieg über 60° zu vermeiden, gekühlt wird.

Das verdünnte Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren in 500 ml gesättigte Kochsalzlösung gegeben. Falls es sich nach dem Verdünnen breig verdickt, muß es mit

Kochsalzlösung angerieben werden, da sonst keine vollständige Aussalzung eintritt. Die Mischung wird nach 2–3stündigem Stehen abgesaugt.

Der Rückstand wird nacheinander mit je 50 ml Kochsalzlösung, 50 ml Wasser, sodann 2–3mal mit je 30 ml Methanol in einer Schale zu einem glatten Brei verrührt und jeweils gut abgenutscht. Die Masse läßt sich, besonders mit Methanol, nur sehr schwer einwandfrei verrühren, was aber unbedingt durchgeführt werden muß, damit schmierige Anteile nicht weiter verschleppt werden. Bei ungünstigem Verlauf der Reaktion pflegt der mit Methanol angerührte Rückstand besonders viskos und schlecht filtrierbar zu sein. In diesem Falle muß mit größeren Mengen an Methanol verdünnt werden.

Nach der letzten Methanol-Behandlung wird noch mit einigen ml dieses Alkohols nachgewaschen, der Rückstand auf Filterpapier gebracht und an der Luft getrocknet.

Das so erhaltene dunkelgraue Rohsulfonat wird in der dreifachen Menge kochenden Wassers gelöst, kurz mit 10 g Tierkohle behandelt und filtriert. Man läßt die Lösung abkühlen und 2–3 Tage im Vakuumexsikkator über NaOH stehen. Das auskristallisierte Natriumsulfonat wird abfiltriert und anhaftende Mutterlauge durch Nachspülen mit Methanol entfernt, bis dieses klar abläuft. Gegebenenfalls kann man die Mutterlauge weiter einengen.

Lösungen von ziemlich rein erhaltenem Rohsulfonat lassen sich auch auf dem Wasserbad eindampfen. Im allgemeinen erhält man aber durch Einengen im Vakuum bei Zimmertemperatur ein reineres Sulfonat. Milde Bedingungen sind erforderlich, um eine ungünstige Veränderung der Verunreinigungen zu vermeiden. Das Sulfonat selbst ist auch in heißer Lösung beständig.

Die Ausbeute beträgt 32 g, das sind 31,9% der Theorie.

Das Natriumsulfonat ist frei von anorganischen Salzen und Kristallwasser. Es ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem gut löslich und kristallisiert in sehr kleinen Nadeln, die meist flockenartig verfilzt sind. Mit Eisenchlorid gibt es eine blauviolette Färbung.

$C_8H_7O_6SNa$ $M = 254,2$ Na: ber.: 9,05; gef.: 9,10.

2. Darstellung des Bariumsulfonates

10 g o-Vanillin werden mit 35 g Oleum (15% SO_3) ebenso behandelt, wie es bei der Darstellung des Natriumsulfonates beschrieben ist. Nach zwei Stunden wird auf Eis gegossen und mit 200 ml Wasser verdünnt. Diese Lösung wird bei 50° gründlich mit Tierkohle behandelt. Danach wird abfiltriert und mit einer Bariumkarbonatsuspension in Wasser neutralisiert. Der abfiltrierte Bariumsulfatniederschlag wird dreimal mit je 150 ml heißem Wasser aufgeschlämmt und abfiltriert. Die Filtrate werden vereinigt und nochmals mit Tierkohle behandelt. Nach dem Filtrieren wird auf dem Wasserbad bei 50° auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Sodann wird nochmals filtriert.

Das Bariumsulfonat kristallisiert erst nach starkem Einengen und Abkühlen der Lösung. Es wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 5,5 g = 27,9% d. Th.

Das Bariumsulfonat gibt ebenfalls mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

$(C_8H_7O_6S)_2Ba$ $M = 599,8$ Ba: ber. 22,9; gef. 23,2.

3. Darstellung weiterer Salze

Die Aminhydrosulfonate wurden durch Zugabe einer Lösung desamins in heißer, verdünnter Salzsäure zu einer heißen, gesättigten Natriumsulfonatlösung erhalten. Nach dem Abkühlen wird filtriert und im Vakuumexsikkator zuerst über NaOH, sodann über

P_2O_5 getrocknet. Die Aminhydrosulfonate lassen sich aus kochendem, salzsäurehaltigen Wasser umkristallisieren.

Bezeichnung	Farbe	Zersetzungs- punkt	Formel	Mol.- Gew.	% N	
					ber.	gef.
o-Vanillinsulfo- saurer-p-toluidin	gelb	270°	$C_{15}H_{17}O_6SN$	339,4	4,13	4,40
o-Vanillinsulfo- saurer- β -naphthyl- amin	dkl.- gelb	273°	$C_{18}H_{17}O_6SN$ + 2 H_2O	411,4	3,41	3,24

Das Ammoniumsulfonat wurde durch Neutralisieren einer wäßrigen Sulfosäurelösung mit Ammoniumkarbonat erhalten. Es kristallisierte in fast farblosen Nadeln, Fp. 265°. Wie das Natriumsulfonat ist es im kalten Wasser nur mäßig, in heißem Wasser gut löslich und läßt sich so umkristallisieren. Mit Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Färbung.

$C_8H_{11}O_6SN$ M = 249,3 N: ber. 5,62; gef. 5,35.

Ein Bleisulfonat wurde durch Zugabe von Bleiacetatlösung zu gesättigter Natriumsulfonatlösung als grünlichgelber Niederschlag erhalten. Es ist, nach der Bleibestimmung, ein basisches Bleisulfonat.

$C_8H_8O_7SPb$ M = 455,4 Pb: ber. 45,5; gef. 45,1.

Das Dinatriumsalz ist eine gelbgrüne Substanz, die sich in kaltem Wasser leichter löst als das einfache Natriumsulfonat. Es wurde nach Zugabe der entsprechenden Menge NaOH zu einer Natriumsulfonatlösung durch Fällen mit Alkohol gewonnen.

$C_8H_6O_6SNa_2$ M = 276,2 Na: ber. 16,7; gef. 16,4.

4. Darstellung der o-Vanillinsulfosäure

25 g Natriumsulfonat werden in 75 ml siedendem Wasser gelöst und mit etwas Tierkohle kurz aufgekocht. Es wird heiß filtriert, worauf die Lösung sofort in 225 ml konzentrierte Salzsäure gegossen wird. Es scheidet sich sofort ein Teil des Natriumchlorides ab, der sich bei Rühren und Stehen in Eis noch vermehrt.

Das zuerst ausfallende Kochsalz läßt sich durch Dekantieren abtrennen, so daß man auf diese Weise ein salzärmeres Produkt erhält.

Nach dem Erkalten wird das Säure-Kochsalzgemisch abgesaugt, auf Ton gebracht und im Vakuumexsikkator über NaOH von der anhaftenden Salzsäure befreit.

Um die Sulfosäure völlig NaCl-frei zu erhalten, wird das getrocknete Säure-Kochsalzgemisch mit 50 ml abs. Alkohol behandelt und vom Kochsalz abfiltriert. Nach Verdunsten des Alkohols verbleiben 21 g Dihydrat = 79,6% d. Th. Das Kristallwasser kann durch dreitägiges Stehen über P_2O_5 im Vakuumexsikkator entfernt werden. Die Sulfosäure ist in Wasser und Alkohol gut löslich. Das Dihydrat kristallisiert in Nadeln vom Fp. 138–139°. Die wasserfreie Säure ist intensiv gelb gefärbt und beginnt bei 160° zu sintern. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt.

$C_8H_8O_6S$ M = 232,2 S: ber. 13,8; gef. 13,7;

$C_8H_8O_6S + 2 H_2O$ M = 268,2 S: ber. 12,0; gef. 11,8.

5. Titration der Sulfosäure

Die Sulfosäure wurde gegen Methylrot titriert. Gegen Phenolphthalein als Indikator läßt sich auch die Hydroxylgruppe titrieren. Hierbei nimmt die Titrationslösung mit dem

Entstehen des Dinatriumsalzes dessen grünliche Färbung an, worauf beim Umschlag des Indikators zu achten ist.

6. Darstellung des o-Vanillinsulfochlorides

5 g gut getrocknetes und fein zerriebenes Sulfosäure-Kochsalz-Gemisch (73,5% sulfosäurehaltig) wird in kleinen Portionen unter Rühren in 15 g mit Eis gekühlte Chlor-sulfonsäure eingetragen. Zu Beginn der Reaktion ist darauf zu achten, daß die Temperatur nach jeder Zugabe an Sulfosäure genügend fällt, um ein Ansteigen über 10° zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, worauf die entstandene rote, viskose Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Stunden in Eiswasser unter zeitweiligem Umrühren stehen gelassen wird. Danach wird auf Eis gegossen und das ausgefallene Sulfochlorid absitzen gelassen. Die Säure wird dekantiert und das Reaktionsprodukt gut in Eiswasser verrieben, wodurch das anfangs etwas zähe Produkt erhärtet. Nach Absaugen wird auf Ton getrocknet, Schmelzpunkt 140 bis 142°.

Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure liegt der Fp. bei 146°. Die Ausbeute beträgt 2,1 g = 52,95% d. Th. Das Chlorid ist in Aceton, Chloroform und Chlorbenzol gut, in Äther weniger löslich. Essigsäure hat als Umkristallisationsmedium außer dem größeren Löslichkeitsunterschied zwischen heiß und kalt den Vorteil, daß die anfallende Verunreinigung in ihr gelöst bleibt. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid Rotfärbung.

$C_8H_7O_5SCl$ M = 250,7 S: ber. 12,8; gef. 12,7.

7. Verseifung des Sulfochlorides

Beim Lösen des Sulfochlorides in Äthanol und Titrieren mit n/10 Natronlauge gegen Phenolphthalein wird nicht nur die OH-Gruppe neutralisiert, sondern auch gleichzeitig die Sulfochloridgruppe zum überwiegenden Teil verestert. Die Proben sind deshalb mit einem genügenden Überschuß an Lauge zu verseifen, wonach der Verbrauch für Schwefel ein Drittel des Gesamtverbrauchs beträgt.

8. Darstellung des o-Vanillinsulfosäuremethylesters

1,8 g Sulfochlorid werden in 50 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit einer Alkohollösung von 0,4 g Natrium in 15 ml Methanol unter Umschütteln versetzt. Nach einer Stunde wird mit Salzsäure angesäuert, worauf 200 ml Wasser zugegeben werden. Es tritt Trübung ein; allmählich scheidet sich der Ester ab.

Ausbeute: 1,28 g = 72,4% d. Th.

Der Ester ließ sich aus Methanol umkristallisieren; Fp. 125°. Mit Eisenchlorid gibt er eine intensive Rotfärbung.

$C_9H_{10}O_6S$ M = 246,3 Verseifungszahl ber. 227,9; gef. 226,8.

9. Darstellung des o-Vanillinsulfosäureäthylesters

2 g Sulfochlorid werden in 50 ml abs. Alkohol gelöst, worauf eine Äthylatlösung aus 0,4 g Natrium in 15 ml abs. Alkohol nach und nach zugesetzt wird. Hierbei scheidet sich allmählich Natriumchlorid aus. Nach einer Stunde Stehen wird so lange Wasser hinzugefügt, bis alles NaCl gelöst ist und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei flockt bereits Ester aus. Es wurde noch Wasser hinzugesetzt, um den Ester völlig zu fällen und abfiltriert. Der Ester fällt sehr rein an. Durch Umkristallisieren aus Äthanol ändert sich der Schmelzpunkt von 123° nicht. Mit Eisenchlorid gibt der Äthylester in alkoholischer Lösung, ebenso wie der Methylester, Rotfärbung.

Ausbeute: 1,5 g = 72,2% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_6S$ M = 260,3 Verseifungszahl ber. 215,6; gef. 217,6.

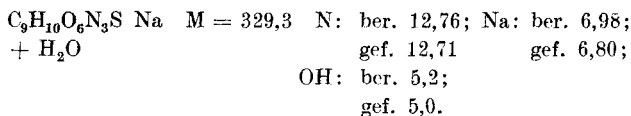
10. Darstellung der Kondensationsverbindungen

Die SCHIFFSchen Basen der Aminhydrosulfonate konnten durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Ausgangsstoffe erhalten werden, wobei Amin im geringen Überschuß angewendet wird.

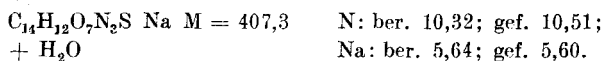
Aminkomponente	Fp.	Farbe	Formel	Mol-Gew.	% N	
					ber.	gef.
p-Toluidin	255°	gelb-orange	$C_{22}H_{24}O_5N_2S$	428,5	6,54	6,30
α -Naphthylamin	223°	bräunlich-gelb	$C_{28}H_{24}O_5N_2S$	500,6	5,60	5,40
β -Naphthylamin	238°	dkl.-gelb	$C_{28}H_{24}O_5N_2S$	500,6	5,60	5,37
p-Nitrophenylhydrazin	254°	gelb	$C_{20}H_{20}O_9N_6S$ + 3 H ₂ O	574,5	14,63	14,51

Die Verbindungen lassen sich aus Alkohol-Wasser umkristallisieren. Mit Eisenchlorid geben sie eine violette Färbung.

Semicarbazon des Natriumsulfonates. Es läßt sich aus der Sulfosäure und Semicarbazidhydrochlorid in mit Natriumacetat abgepufferter Lösung gewinnen, da letzteres aussalzend wirkt. Die Substanz fällt als farbloses Pulver an.



p-Nitrophenylhydrazon des Natriumsulfonates. Die Natriumsulfonatlösung wird mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 50proz. Essigsäure geschüttelt. Es fällt als orangegelber Niederschlag aus, der gut mit Essigsäure und Wasser gewaschen wird.



11. Konstitutionsbeweis der o-Vanillinsulfosäure(-5)

Eine wäßrige Lösung von o-Vanillinsulfosäure wird tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, wobei Erwärmung eintritt und sich nitrose Gase entwickeln. Bereits kurz nach Beginn der Reaktion fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Substanz ist schwefelfrei und stickstoffhaltig. Sie schmilzt bei 140°. Ein Mischschmelzpunkt mit 5-Nitro-o-vanillin zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Der Schmelzpunkt des 5-Nitro-o-vanillins wird mit 140–141° angegeben.

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1959.