

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf aromatische Amine

Von

Otto Lustig und Ernst Katscher

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1927)

Bisher sind in der Literatur noch keine Verbindungen beschrieben, welche einen Sulfochloridrest neben einer freien Aminogruppe enthalten. Das als Chlorierungsmittel von allgemeinsten Anwendung in Betracht kommende Phosphorpentachlorid versagt bei den Versuchen, Aminosulfosäuren oder deren Salze zu chlorieren. So haben bereits L. Glutz und L. Schrank¹ die Reaktion dieses Agens gegen Sulfanilsäure studiert, es aber unentschieden gelassen, ob sich ein Chlorid dieser Säure gebildet hat. Indessen konnte C. Laar,² der sich später mit der Untersuchung der gleichen Reaktion befaßte, darauf hinweisen, daß unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nur phosphorhaltige Verbindungen entstehen, denen nach den Ergebnissen der Elementaranalyse keine eindeutige Konstitutionsformel zugewiesen werden kann; er spricht sie als komplizierte Sulfanilsäure-Phosphorsäureester an.

Wird in der Sulfanilsäure die Aminogruppe durch den Dimethylaminorest ersetzt, so läßt sich das Sulfochlorid zwar noch nicht in Substanz fassen, wohl aber konnte Laar durch die Bildung des Äthylesters von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ nachweisen, daß im Reaktionsprodukt von Phosphorpentachlorid und Dimethylanilinsulfosäure das Sulfochlorid enthalten ist; F. Fichter und W. Tamm³ erhielten durch Mischung gleicher Teile Phosphorpentachlorid und *p*-dimethylanilinsulfosauren Natrons nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine breiartige gelbe Reaktionsmasse, welche nach der Behandlung mit Anilin das Sulfanilid, nach der Reduktion das Merkaptan des Dimethylanilins liefert. Ein wohldefiniertes Sulfochlorid konnten jedoch weder Laar noch Fichter und Tamm darstellen.

Nur dort führt die Anwendung des Phosphorpentachlorids zu dem gewünschten Resultat, d. h. zu Aminosulfochloriden, wo der

¹ J. f. pr. Ch. 2, 223 (1870).

² J. f. pr. Ch. 20, 260 (1879).

³ B. 43, 3037 (1918).

Einfluß der Aminogruppe durch Acetylierung derselben ausgeschaltet wird. G. Schroeter¹ bemerkt, daß »für die Darstellung der Chloride die von Phenolen, sowie von primären und sekundären Aminen derivierenden Sulfo- oder Carbonsäuren von Farbstoffen an sich ungeeignet sind, weil das als allgemeinstes Chlorierungsmittel in Betracht kommende Phosphorpentachlorid auch die phenolischen Hydroxyl- und Aminogruppen angreifen wird«. Dagegen gelingt die Herstellung des Acetylsulfanilsäurechlorids dem gleichen Autor in glatter Reaktion bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetylsulfanilsäure. In jenen Fällen, in welchen in der Literatur Reduktionsprodukte von Aminosulfochloriden beschrieben worden sind, wie Aminosulfinsäuren oder Aminomerkaptane, ist die Darstellung entweder von Acetylamino- oder Nitrosulfochloriden ausgegangen.²

Bemerkenswert erscheint noch die Darstellung des bereits von G. Schroeter³ beschriebenen Acetanilid-*p*-sulfochlorids durch zweistündige Einwirkung von fünf Molen Chlorsulfonsäure bei 60° durch J. Stewart.⁴

Im Anschluß an die Beobachtung des einen von uns,⁵ daß Chlorsulfonsäure beim *p*- und *m*-Xylol zwei Sulfochloridreste in einer Operation einführen kann, versuchten wir nun aromatische Amine mittels dieser Säure in Sulfochloridderivate überzuführen. Dabei stellte es sich heraus, daß man durch die Anwendung des Natriumsalzes der Chlorsulfonsäure weitaus bessere Ausbeuten erzielen konnte als mit der freien Säure.

Bei Einwirkung des zwanzigfachen Überschusses an Natriumchlorsulfonat auf Anilin konnte nach der Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser in guter Ausbeute ein Sulfochlorid erhalten werden, das nach der Elementaranalyse und seinem sonstigen Verhalten als Amino-1-benzol-2,4,6-trisulfochlorid aufzufassen ist. Das Produkt liegt in Form von feinen weißen Nadeln vor, welche aus indifferenten Lösungsmitteln auskrystallisieren und einen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Es liefert nach dem Verseifen und Diazotieren mit β -Naphthol gekuppelt einen orangeroten Farbstoff. Zur weiteren Charakterisierung wurde es ins Sulfamid und Sulfanilid übergeführt. Das Rohprodukt ist durch eine blaugetärbte Verbindung, offenbar ein Oxydationsprodukt des Anilins, verunreinigt, welche nur durch häufiges Umkrystallisieren unter Anwendung von Tierkohle entfernt werden kann. Dies läßt sich vermeiden, wenn man statt vom Anilin, vom Acetanilid oder von der Sulfanilsäure ausgeht. Wendet man Chlorsulfonsäure an Stelle ihres Natriumsalzes

¹ B. 39, 1559 (1906).

² M. Claasz, A. 380, 309 (1910); Th. Zincke und J. Müller, B. 46, 777 (1913); Th. Zincke und H. Rollhäuser, B. 45, 1495 (1912).

³ l. c.

⁴ Journ. Chem. Soc. 121, 2555 (1922); C. 23, I, 514.

⁵ J. Pollak und O. Lustig, A. 433, 191 (1923).

an, so erhält man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen nach dem Ausgießen in Wasser nur geringe Mengen des Anilintrisulfchlorids. Wird das Filtrat stark eingedampft, so krystallisiert nach dem Erkalten die freie Anilintrisulfosäure aus, welche durch Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt werden kann. Sie stimmt in ihrem Verhalten vollständig mit der von S. C. J. Olivier¹ beschriebenen überein. Um darzulegen, daß dem mittels Natriumchlorsulfonat erhaltenen Chlorid dieselbe Trisulfonsäure zugrundeliegt, wurde es verseift, diazotiert, verkocht und mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das erhaltene Produkt wurde durch den Schmelzpunkt als das von S. C. J. Olivier aus der Trisulfanilsäure bereits erhaltene Chlor-1-benzol-2, 4, 6-trisulfochlorid erkannt. Um zu Chloriden der Sulfanilsäure und Disulfanilsäure zu gelangen, wurden Versuche mit geringeren Überschüssen an Chlorsulfonsäure, respektive ihrem Natriumsalz durchgeführt und Sulfanilsäure und Disulfanilsäure als Ausgangsmaterial verwendet, ohne jedoch bisher zum Ziele zu gelangen.

p-Toluidin gibt mit 20 Molen chlorsulfonsaurem Natrium ein Disulfochlorid von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Die ihm zugrundeliegende Disulfonsäure wurde zuerst von L. Richter² mit Chlorsulfonsäure aus *p*-Toluidinmonosulfonsäure dargestellt, ihre Konstitution von W. P. Wynne und J. Bruce³ aufgeklärt. Das Chlorid ist demnach als Methyl-1-amino-4-benzol-3, 5-disulfochlorid aufzufassen. Die Darstellung des Amides und des Anilides gelingt in glatter Reaktion.

Aus *m*-Phenylendiamin konnte durch die Einwirkung des Natriumchlorsulfonates ein Disulfochlorid, wenn auch nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten werden, welches ins Amid und Anilid übergeführt wurde. Dampft man das nach der Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser und Filtration vom ausgeschiedenen Chlorid erhaltene Filtrat ein, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle der freien Diaminobenzoldisulfonsäure ab. Ihre Eigenschaften stimmen sowohl mit der durch Verseifung aus dem Chlorid dargestellten, als auch mit der im D. R. P. Nr. 78834⁴ der B. A. S. F. beschriebenen Säure überein, weshalb ihr Chlorid als Diamino-1, 3-benzol-4, 6-disulfochlorid aufzufassen ist.

p-Phenylendiamin liefert mit weniger als der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure oder ihrem Natriumsalz kein wasserunlösliches Reaktionsprodukt. Mit der zwölffachen Menge Natriumchlorsulfonat bildet sich Tetrachlor-*p*-phenylendiamin in guter Ausbeute; unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Chlorsulfonsäure entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute Chloranil.

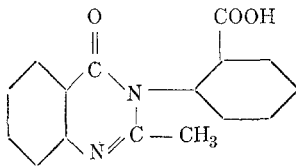
¹ Rec. trav. chim. Pays-Bas, 39, 149 (1920).

² A. 230, 313 (1885).

³ Journ. Chem. Soc., 73, 734 (1898).

⁴ Frdl. III, 43.

Schließlich wurde noch das Verhalten der Chlorsulfonsäure, respektive ihres Natriumsalzes gegen Anthranilsäure studiert. Die dem D. R. P. Nr. 146690¹ der B. A. S. F. zugrundeliegende Beobachtung, daß durch die Einwirkung von Natriumchlorsulfonat auf organische Carbonsäuren die Darstellung ihrer Chloride und Anhydride gelingt, ließ es nach dem oben geschilderten Reaktionsverlauf zwischen Chlorsulfonsäure, respektive ihrem Natriumsalz einerseits und den Aminen andererseits von Interesse erscheinen, das Verhalten dieses Reagens auch Aminosäuren gegenüber zu studieren. Dies erschien um so aussichtsreicher, als im D. R. P. Nr. 264786² von Fr. Bayer & Co. die Darstellung von Sulfochloriden allerdings nur aus Phenol-*o*-carbonsäuren und deren Derivaten mit Chlorsulfonsäure beschrieben wurde. Die mit Anthranilsäure angestellten Versuche führten trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen vorläufig in keinem Fall zu wasserunlöslichen Reaktionsprodukten. Wurden aber gleiche Gewichtsmengen acetanthranilsaures und chlorsulfonsaures Natrium durch drei Stunden bei 200° zur Reaktion gebracht, so konnte ein Körper erhalten werden, dessen Analysenzahlen, sowie sein Verhalten bei der Verseifung und die sonstigen physikalischen Konstanten, wie Schmelzpunkt, Lösungsverhältnis, auf ein Produkt hinweisen, welches bereits von Kowalski und St. Niementowski³ hergestellt worden war und von diesen Autoren als Anhydrid der Äthenyldianthranilsäure angesprochen wurde. Anschütz⁴ hatte dann dasselbe Kondensationsprodukt auf anderem Wege ebenfalls erhalten und als *o*-Carboxyphenyl-oxo-methylphenylenmiazin erkannt.



Versuchsteil.⁵

Versuche mit Anilin.

10 g Anilin werden in etwa 200 g Chlorsulfonsäure (das sind 15 Mole) eingetragen, wobei sofort eine Blaufärbung auftritt, die von einem Oxydationsprodukt des Anilins herzurühren scheint. Hierauf werden 100 g Kochsalz allmählich dem Reaktionsgemisch unter Beobachtung der nötigen Vorsicht hinzugefügt, da sonst die Chlorwasserstoffentwicklung in der immer zäher werdenden Masse

¹ Frdl. VII, 28.

² Frdl. XI, 214.

³ B. 30, 1187 (1897).

⁴ B. 35, 3474 (1902).

⁵ Mitbearbeitet von H. Lustig-Morel.

ein Überschäumen verursacht. Aus diesem Grunde führt man diese Operation in einem Weithalskolben von 500 cm^3 am zweckmäßigsten aus. Die Reaktionsmasse wird nun allmählich im Ölbad erhitzt, zwei Stunden auf einer Außentemperatur von 150° bis 160° erhalten und nach dem Erkalten mit viel Wasser zersetzt, wobei die Temperatur 50° nicht überschreiten soll. Das in Wasser unlösliche Sulfochlorid scheidet sich in Form eines blaugefärbten Niederschlages aus und wiegt gut abgepreßt 43 g . Nach oftmaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Substanz in feinen weißen Nadeln, deren konstanter Schmelzpunkt bei 175° liegt. Sie löst sich schwer in Ligroin und Äther, leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die freie Säure gewinnt man durch Verkochen mit 1:1 verdünntem Alkohol und mehrmaliges Abdampfen unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade zur Vertreibung der gebildeten Salzsäure. Sie läßt sich diazotieren und liefert mit β -Naphthol gekuppelt einen orangefarbenen Farbstoff, der sich aus-salzen läßt.

Das schmelzpunktconstante Produkt wurde über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht und lieferte bei der Analyse Werte, welche mit den für ein Amino-1-benzol-2,4,6-trisulfochlorid berechneten gut übereinstimmen:

$0\cdot2427\text{ g}$ Substanz	gaben	$0\cdot0235\text{ g}$ H_2O ,	$0\cdot1642\text{ g}$ CO_2 ;
$0\cdot1943\text{ g}$	»	» $0\cdot0191\text{ g}$ H_2O ,	$0\cdot1318\text{ g}$ CO_2 ;
$0\cdot2070\text{ g}$	»	» $0\cdot2276\text{ g}$ AgCl ,	$0\cdot3742\text{ g}$ BaSO_4 ;
$0\cdot1836\text{ g}$	»	» $0\cdot2028\text{ g}$ AgCl ,	$0\cdot3323\text{ g}$ BaSO_4 ;
$0\cdot1718\text{ g}$	»	» $5\cdot70\text{ cm}^3$ N (19° ,	744 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_3\text{Cl}_3$ ber.: C $18\cdot53$; H $1\cdot04$; N $3\cdot60$; S $24\cdot76$; Cl $27\cdot37$;

gef.: C $18\cdot45$, $18\cdot50$; H $1\cdot08$, $1\cdot10$; N $3\cdot80$; S $24\cdot83$, $24\cdot86$; Cl $27\cdot20$, $27\cdot32$.

Verwendet man Chlorsulfonsäure an Stelle ihres Natriumsalzes, so erhält man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen nach dem Ausgießen in Wasser nur geringe Mengen des Sulfochlorides. Filtriert man von diesem ab und dampft das Filtrat stark ein, so krystallisiert nach dem Erkalten die freie Trisulfanilsäure, durch die Verunreinigung blau gefärbt, aus, welche durch Auflösen in heißem Wasser und Fällen durch konzentrierte Salzsäure, eventuell unter Tierkohlezusatz, gereinigt werden kann. Sie ist mit der aus dem Chlorid durch Verseifung erhaltenen Säure identisch.

Die Konstitution des Anilintrisulfochlorides ergibt sich durch Überführung desselben in das bereits aus Phenoltrisulfonsäure von J. Pollak und L. v. Fiedler,¹ sowie aus Trisulfanilsäure von S. C. J. Olivier² erhaltene Chlor-1-benzol-2,4,6-trisulfochlorid. Zu diesem Zwecke werden 2 g reines Anilintrisulfochlorid in der früher

¹ M. 39, 179, 1918.

² Rec. trav. chim. Pays-Bas, 39, 194 (1920).

beschriebenen Weise mit Alkohol verseift; die Lösung, welche nunmehr etwa 1·5 g Anilintrisulfosäure enthält, wird unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert und eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, wobei kräftige Stickstoffentwicklung eintritt, die überschüssige Säure mit Soda abgestumpft und am Wasserbade zur Staubtrockene eingedampft. Der Abdampfrückstand, der durch anorganische Salze verunreinigt war, wog 3·5 g. Durch Erhitzen mit der dreifachen Menge Phosphorpentachlorid wird er im Ölbad bei einer Außentemperatur von 120° bis 140° in das Chlorbenzoltrisulfochlorid übergeführt, welches sich beim Ausgießen in Wasser als schwach rosa gefärbtes Öl abscheidet. Es erstarrt nach kurzer Zeit zu einer in Benzol und Chloroform leicht löslichen Krystallmasse, welche aus einem Gemisch von Chloroform und Benzin (40° bis 60°) umkrystallisiert wurde und konstant bei 170° bis 171°¹ schmilzt.

Zur Herstellung des Amides wird das Anilintrisulfochlorid mit der zehnfachen Menge Ammoncarbonat verrieben und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches auf dem Wasserbade erhitzt. Es löst sich in Wasser, Alkohol und wässrigem Ammoniak und kann aus diesen Flüssigkeiten umkrystallisiert werden; der konstante Schmelzpunkt liegt bei 291°. Die Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrockneten Produktes ergab folgende Werte, welche mit den für Amino-1-benzol-2,4,6-trisulfamid berechneten übereinstimmen:

0·1643 g Substanz gaben 24·30 cm³ N (17°, 748 mm);
 0·2003 g » » 29·65 cm³ N (18°, 745 mm).

C₆H₁₀O₆N₄S₃ ber.: N 16·97;
 gef.: N 17·13, 17·02.

Das Anilintrisulfanilid wird hergestellt, indem man das Sulfochlorid (Rohprodukt) in Äther löst und mit einer ätherischen Lösung der sechsfachen Menge Anilin versetzt. Nach Ablauf der anfangs lebhaften Reaktion wird noch etwa eine Stunde am Wasserbad erhitzt, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert, wobei sich das Anilid als schwarzes, dickes Öl abscheidet und nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird die Schmelzpunktkonstanz bei 240° bis 241° der jetzt kleine weiße Aggregate bildenden Substanz erreicht. Über konzentrierter Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht lieferte das Produkt bei der Analyse mit den für ein Amino-1-benzol-2,4,6-trisulfanilid berechneten übereinstimmende Werte:

¹ Pollak und Fiedler: 170° bis 171°, Olivier: 171° bis 171·5°.

0·1058 g	Substanz	gaben	0·2001 g CO ₂ ,	0·0397 g H ₂ O;
0·1894 g	»	»	0·3572 g CO ₂ ,	0·0664 g H ₂ O;
0·1212 g	»	»	10·6 cm ³ N (18°, 748 mm);	
0·1762 g	»	»	15·5 cm ³ N (18°, 747 mm);	
0·1387 g	»	»	0·1759 g BaSO ₄ .	

C₂₄H₂₂O₆N₄S₃ ber.: C 51·57; H 3·97; N 10·03; S 17·23;

gef.: C 51·58, 51·44; H 4·20, 3·92; N 10·10, 10·14; S 17·42.

Im theoretischen Teil wurde auf die vergeblichen Versuche hingewiesen, die unternommen wurden, um zu niedrigeren Sulfochloridderivaten des Anilins zu gelangen. Sowohl Acetanilid als auch Sulfanil- und Disulfanilsäure wurden unter analogen Bedingungen wie das Anilin der Einwirkung von 2, 5, 10 und 15 Molen chlorsulfonsaurem Natrium unterworfen. Bei diesen Versuchen bildete sich proportional der angewandten Menge an Chlor-sulfonat stets das Anilintrisulfochlorid. Als Nebenprodukt entstand bei den mit weniger als mit 10 Molen unternommenen Versuchen ein in allen Lösungsmitteln unlösliches und unschmelzbares Produkt, welches durch weitere Behandlung mit Natriumchlorsulfonat in Anilintrisulfochlorid übergeführt werden konnte. Es dürfte sich um ein durch intermolekulare Chlorwasserstoffabspaltung entstandenes, den Sulfonylidenderivaten der Phenole analoges Produkt handeln. Es sei jedoch bemerkt, daß bei der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf diese drei Anilinderivate das Auftreten der blauen Verunreinigung nicht beobachtet wurde und man deshalb für die Darstellung des Anilintrisulfochlorides zweckmäßig Acetanilid oder Sulfanilsäure als Ausgangsmaterial verwendet, da die so erhaltenen Rohprodukte leichter in reinem Zustand erhalten werden können.

Versuche mit *p*-Toluidin.

10 g *p*-Toluidin werden in 100 cm³ Chlorsulfonsäure (20 Mole) eingetragen; wobei eine grünliche Verfärbung auftritt, dann allmählich 85 g Kochsalz unter beständigem Umrühren hinzugefügt, langsam auf 150° angeheizt und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wird mit Wasser zersetzt und der Niederschlag filtriert. Das so erhaltene Rohprodukt wiegt 27·5 g, ist ein gelbes, körniges Pulver, das aus Ligroin (80° bis 100°), dann aus Chloroform umkristallisiert wird. Die Substanz bildet in reinem Zustand derbe, zitronengelbe Prismen vom konstanten Schmelzpunkt 156°, ist schwer löslich in Ligroin, leichter in Benzol, Äther und Chloroform. Das im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachte Produkt gab bei der Analyse Werte, die mit den für Methyl-1-amino-4-benzol-3,5-disulfochlorid berechneten gut übereinstimmen.

0·1444 g	Substanz	gaben	0·1458 g	CO ₂ ,	0·0309 g	H ₂ O;
0·1600 g	»	»	0·1614 g	CO ₂ ,	0·0343 g	H ₂ O;
0·1186 g	»	»	0·1838 g	BaSO ₄ ,	0·1121 g	AgCl;
0·1531 g	»	»	0·2358 g	BaSO ₄ ,	0·1448 g	AgCl;
0·1842 g	»	»	7·65 cm ³	N (17°, 742 mm);		
0·1596 g	»	»	6·65 cm ³	N (16°, 740 mm).		

C₇H₇O₄NS₂Cl₂ ber.: C 27·62; H 2·32; N 4·61; S 21·09; Cl 23·32;

gef.: C 27·54, 27·51; H 2·39, 2·40; N 4·77, 4·79; S 21·29, 21·15;
Cl 23·38, 23·40.

Zur Darstellung des Amides wurden 2 g der reinen Substanz mit 20 g Ammoncarbonat am Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt. Das so erhaltene weiße Pulver wurde aus Wasser umkrystallisiert, es bildet in reinem Zustand mikroskopische Nadelchen und schmilzt konstant bei 257°. Die Substanz löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton. Die Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Produktes lieferte einen für Methyl-1-amino-4-benzol-3,5-disulfamid gut stimmenden Wert.

0·1568 g Substanz gaben 21·5 cm³ N (16°, 746 mm);

C₇H₁₁O₄N₃S₂ ber.: N 15·84;

gef.: N 15·90.

Zur Darstellung des Anilids löst man einen Teil des Sulfochlorids in drei Teilen Anilin, wozu nur geringe Erwärmung nötig ist, und gießt dann in verdünnte Salzsäure aus; es scheidet sich zunächst ölig, dann zum Krystallkuchen erstarrend das Anilid aus, das am vorteilhaftesten auf folgende Weise gereinigt wird: Man löst in wenig Alkohol, kocht unter Zusatz von Tierkohle, erhitzt neuerdings zum Sieden, versetzt mit kochendem Wasser bis zur bleibenden Trübung und läßt nun langsam erkalten. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man das Anilid in Form glänzender Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 196° bis 197°. Die Analysenwerte des im Vakuumexsiccator zur Gewichtskonstanz gebrachten Produktes stimmen mit den für das Methyl-1-amino-4-benzol-3,5-disulfanilid berechneten überein:

0·1468 g Substanz gaben 0·2934 g CO₂, 0·0614 g H₂O;

0·1587 g » » 0·1771 g BaSO₄.

C₁₉H₁₉O₄N₃S₂ ber.: C 54·63; H 4·59; S 15·37;

gef.: C 54·51; H 4·68; S 15·32.

Versuche mit *m*-Phenylendiamin.

10 g salzsaures *m*-Phenylendiamin werden in kleinen Portionen in 190 cm³ Chlorsulfonsäure, d. s. 40 Mole, eingetragen, dann

150 g Kochsalz unter beständigem Umrühren nach und nach hinzugefügt. Nachdem die violettgefärbte Masse erstarrt ist, erhitzt man anderthalb Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 160°. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt, filtriert, gewaschen und am Tonteller getrocknet. Die Rohausbeute des durch ein Nebenprodukt violett gefärbten, körnigen Produktes beträgt 13 g. Die Substanz löst sich schwer in Benzol, Benzin und Chloroform, leichter in Äther. Sie wird am besten aus Benzol umkrystallisiert und zwar so oft, bis jede Färbung verschwunden ist und die Substanz feine weiße Nadeln bildet. Diese verfärben sich am Sonnenlicht und nehmen einen rosavioletten Stich an. Der Körper zersetzt sich in reinem Zustand bei 274° bis 275° nach vorherigem Sintern. Das reine Produkt wurde im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht und der Analyse unterworfen, welche Werte lieferte, die mit den für ein Diamino-1,3-benzol-4,6-disulfochlorid berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·1765 g Substanz gaben 0·1520 g CO₂, 0·0336 g H₂O;
 0·1448 g » » 0·1253 g CO₂, 0·0273 g H₂O;
 0·1990 g » » 16·1 cm³ N (14°, 740 mm);
 0·2031 g » » 16·3 cm³ N (16°, 743 mm);
 0·1337 g » » 0·2059 g BaSO₄, 0·1263 g AgCl;
 0·1911 g » » 0·2948 g BaSO₄, 0·1809 g AgCl.

C₆H₆O₄N₂S₂Cl₂ ber.: C 23·60; H 1·98; N 9·18; S 21·02; Cl 23·24;
 gef.: C 23·49, 23·60; H 2·13, 2·11; N 9·37, 9·27; S 21·15, 21·19;
 Cl 23·37, 23·42.

Das Amid wurde mit der zehnfachen Menge Ammoncarbonat bereitet. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aceton sehr leicht löslich. Aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert wird es in Form weißer Nadeln erhalten, welche konstant bei 187° schmelzen. Die Analysenwerte des über Schwefelsäure gewichtskonstanten Produktes stimmen auf ein Diamino-1,3-benzol-4,6-disulfamid.

0·1400 g Substanz gaben 25·4 cm³ N (17°, 748 mm);

C₆H₁₀O₄N₄S₂ ber.: N 21·05;
 gef.: N 21·02.

Um das Anilid darzustellen, wird 1 g *m*-Phenylendiamindisulfochlorid mit 6 g Anilin übergossen, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung Lösung eintritt. Es wird noch einige Minuten über offener Flamme zum Sieden erhitzt und dann in verdünnte Salzsäure ausgegossen. Das Anilid scheidet sich in Form feiner voluminöser Nadeln ab, die aus 1:1 verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und konstant bei 236° schmelzen. Die Analyse des über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Diamino-1,3-benzol-4,6-disulfanilides lieferte mit den berechneten übereinstimmende Werte.

0·2163 g Substanz gaben 0·3813 g CO₂, 0·0794 g H₂O;
 0·1767 g » » 0·1866 g BaSO₄;
 0·1589 g » » 21·6 cm³ N (18°, 750 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₄S₂ ber.: C 48·18; H 4·04; N 15·62; S 14·31;
 gef.: C 48·08; H 4·11; N 15·74; S 14·50.

Versuche mit *p*-Phenylendiamin.

Werden 10 g *p*-Phenylendiamin in 120 cm³ Chlorsulfonsäure, das sind etwa 20 Mole, langsam eingetragen, so löst sich die Substanz unter Erwärmung auf und das Reaktionsgemisch färbt sich wie beim analogen Versuch mit Anilin blau. Nach dem Abkühlen wird in kleinen Partien die berechnete Menge Kochsalz hinzugefügt und nach dem Erstarren des Reaktionsgemisches durch fünf Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 150° bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser zersetzt und das sich hierbei abscheidende Produkt filtriert. Die Ausbeute beträgt zirka 29 g. Die qualitative Prüfung auf Schwefel war negativ. Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisiert; sie bildet feine weiße Nadeln, die sich beim Stehenlassen leicht bläulich verfärben und schmilzt bei 219° bis 220°. Sowohl die Analyse des über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Produktes als auch der Schmelz- und Mischschmelzpunkt¹ weisen darauf hin, daß ein Tetrachlor-*p*-phenylendiamin vorliegt.

0·1911 g Substanz gaben 0·2059 g CO₂, 0·0311 g H₂O;
 0·1580 g » » 0·3695 g AgCl;
 0·1659 g » » 16·4 cm³ N (15°, 743 mm);

C₆H₄N₂Cl₄ ber.: C 29·28; H 1·64; N 11·40; Cl 57·68;
 gef.: C 29·39; H 1·82; N 11·46; Cl 57·85.

Läßt man an Stelle des Natriumsalzes die freie Chlorsulfonsäure auf das *p*-Phenylendiamin zur Einwirkung gelangen — etwa auf 10 g Diamin 120 cm³ Chlorsulfonsäure — so bildet sich nach fünfständigem Erhitzen in nahezu theoretischer Ausbeute Chloranil, welches als solches durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt und durch Überführen in Chloranilsäure charakterisiert werden konnte.

Versuche mit Anthranilsäure.

Bisher konnte weder durch Chlorsulfonsäure noch durch ihr Natriumsalz aus Anthranilsäure ein Carbon- oder Sulfosäurechlorid erhalten werden.

Wurden gleiche Gewichtsmengen von Natriumchlorsulfonat und dem Natriumsalz der Acetantranilsäure durch drei Stunden

¹ A. Krause, B. 12, 51 (1879), Fp. 218°.

auf 200° erhitzt — erst bei dieser Temperatur trat unter Braunfärbung des Gemisches Reaktion ein — so schied sich nach dem Zersetzen mit Wasser ein lichtgelb gefärbtes, krystallinisches Produkt ab, welches filtriert und mit Wasser gewaschen wurde. Es wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert und die Schmelzpunktskonstanz bei 246° erreicht. Die ausgeführten Analysen sowie das Verhalten bei der Verseifung des in Form weißer Krystalle mit einem gelblichen Stich vorliegenden Körpers bewiesen das Vorliegen eines *o*-Carboxyphenyl-oxo-methylphenylenmiazins.

0·1488 *g* Substanz gaben 0·3747 *g* CO₂, 0·0598 *g* H₂O;

0·1491 *g* » » 13·2 *cm*³ N (23°, 750 *mm*);

C₁₆H₁₂N₂O₃ ber.: C 68·54; H 4·32; N 10·00;

gef.: C 68·68; H 4·49; N 10·07.

Bei dem Studium der Verseifung dieses Körpers wurde die Beobachtung gemacht, daß dieselbe stufenweise vor sich geht. Die Säurezahl entsprach, wie nach der Formel zu erwarten war, dem Verbrauch von einem Mol Kaliumhydroxyd, was darauf hinwies, daß in diesem Stadium das Salz einer freien Carbonsäure vorliegt.

0·1683 *g* Substanz 7·29 *cm*³ KOH (1 *cm*³ 0·005059 *g* KOH).

C₁₆H₁₂O₃N₂ ber.: Sz. 200·3;

gef.: Sz. 219·1.

Bei der Verseifung des Körpers mit alkoholischer Kalilauge wurde nach vier Stunden der Verbrauch von zwei Molen Kaliumhydroxyd beobachtet.

0·2010 *g* Substanz 13·10 *cm*³ KOH (1 *cm*³ 0·006306 *g* KOH).

C₁₆H₁₂O₃N₂ ber.: Vz. 400·6;

gef.: Vz. 411·0.

Aus diesem Ergebnis kann man schließen, daß in dem Zeitpunkte unter Öffnung des Ringgebildes die Aufnahme von einem Molekül Kaliumhydroxyd erfolgt war, während das andere Molekül selbstverständlich zur Neutralisation des Carbonsäurerestes geeignet hatte.

Bei der Behandlung des Reaktionsproduktes während 30 Stunden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge wurde der Verbrauch von drei Molen Kaliumhydroxyd beobachtet, entsprechend einer vollständigen Ringspaltung.

0·1309 *g* Substanz 12·86 *cm*³ KOH (1 *cm*³ 0·006239 *g* KOH).

C₁₆H₁₂O₃N₂ ber.: Vz. 600·9;

gef.: Vz. 617·9.