

Über die Darstellung einer *o*-Aminothiophenolsulfosäure¹

Von

Jakob Pollak und Karl Deutscher

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Für synthetische Zwecke war ein einfaches Darstellungsverfahren einer *o*-Aminothiophenolsulfosäure erwünscht.

Drei *o*-Aminothiophenolsulfosäuren hat B. R a s s o w² bei der Spaltung von drei isomeren Benzthiazolsulfosäuren erhalten, wobei er die Stellung der Substituenten vollständig aufklären oder auf Grund der Substitutionsgesetzmäßigkeiten erschließen konnte. Für präparative Zwecke schien jedoch dieser Weg nicht sonderlich geeignet. Es wurde deshalb versucht, eine *o*-Aminothiophenolsulfosäure von einwandfrei festgelegter Stellung auf einfachem Wege herzustellen.

Die Sulfurierung der Abkömmlinge des *o*-Aminothiophenols gelang nicht. Es zeigte sich, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure weder das 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid noch das Phenylendiazosulfid angegriffen wurde. Sulfuriert man energischer, so wird das Disulfid zerstört; das Phenylendiazosulfid wird erst durch Chlorsulfonsäure, u. zw. bei einer Temperatur von 130° in einer noch nicht weiter untersuchten Richtung verändert.

Die Synthese der 2-Aminothiophenol-4-sulfosäure gelang erst durch Schwefelung der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure. Bei den zu diesem Behufe ausgeführten Versuchen zeigte es sich, daß der glatte Verlauf der Schwefelung der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure zu den entsprechenden schwefelhaltigen Derivaten von den Versuchsbedingungen sehr abhängig ist. So wirkt Natriumdisulfid in hochprozentigem Alkohol fast nur schwefelnd, in wässriger Lösung dagegen überwiegend reduzierend. Kaliumxanthogenat schwefelt auch in wässriger Lösung unter geeigneten Bedingungen in weitgehendem Maße, wenn auch nicht mit dem befriedigenden Ergebnis, das es bei den Halogennitrobenzolen aufweist. Natriumthiosulfat schwefelt nicht vollständig und nur langsam, reduziert dagegen fast gar nicht.

¹ Vorliegende Untersuchung war bereits vor längerer Zeit (1921) abgeschlossen und kommt lediglich aus äußeren Gründen erst jetzt zur Veröffentlichung.
² J. prakt. Chem. 93, 1916, S. 133.

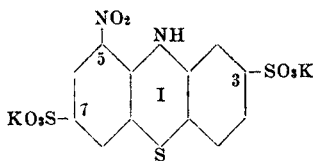
Bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat wurden Salze der Dinitrodiphenylsulfiddisulfosäure erhalten, welche sich auch bei der Umsetzung mit Natriumthio-sulfat bilden.

Bei der Reduktion der Dinitrodiphenylsulfiddisulfosäure erhält man die entsprechende Diaminodiphenylsulfid-disulfosäure, deren weitere Untersuchung beabsichtigt ist; bei der Oxydation des Nitrokörpers entsteht die Disulfosäure des entsprechenden Sulfons.

Schwefelt man mit Natriumdisulfid in alkoholischer Lösung, so entstehen anscheinend Salze der Dinitrodiphenyl-disulfiddisulfosäure, deren weitere Untersuchung jedoch unter-blieb, da inzwischen bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat in alkoholischer wie auch in wässriger Lösung ein Reaktions-produkt erhalten wurde, welches bei der Reduktion die ge-suchte Amino thiophenolsulfosäure gab.

Dieser Säure kommt auf Grund ihrer Darstellungsweise zweifellos die Formel einer 1-Merkapto-2-aminobenzol-4-sulfo-säure zu. Es ist dies eine der beiden Stellungen, die auf Grund der Rassowschen Darstellungsweise der dritten *o*-Aminothiophenolsulfosäure zukommen könnte, u. zw. ist es diejenige, die Rassow für die unwahrscheinliche hält. Dem-entsprechend ist auch die hier dargestellte Merkaptoaminobenzol-sulfosäure kristallwasserfrei, während die dritte Rassow-sche Säure 1 Molekül Kristallwasser enthält.

Die Auffindung der hier beschriebenen 1-Merkapto-2-aminobenzol-4-sulfosäure bildet also eine Bestätigung für die Rassow-sche Annahme, da jetzt alle vier möglichen *o*-Amino-thiophenolsulfosäuren bekannt sind. Durch Kondensation dieser Verbindung mit der 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfo-säure nach der Methode von F. Ullmann³, der aus der letzt-genannten Verbindung und *o*-Aminothiophenol bereits ein Thiazinderivat hergestellt hat, wurde das Kaliumsalz der 5-Nitrothiazin-3,7-disulfosäure (I) erhalten, wel-ches Wolle in saurem Bade mit dunkelroter Farbe anfärbt.



Versuchsteil.

Für die Darstellung einer Sulfosäure des *o*-Aminothiophenols kamen neben dem *o*-Aminothiophenol zunächst das entsprechende Disulfid und sein ungemein beständiges Di-

³ Liebigs Ann. 396, 1909, S. 109.

azotierungsprodukt, das Phenylendiazosulfid von P. Jacobson⁴ in Betracht.

Beim *o*-Aminothiophenol selbst wurden keine Sulfurierungsversuche angestellt, da die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Mercaptane bereits früher von anderer Seite untersucht wurde und hiebei keine Sulfoprodukte erhalten werden konnten⁵ und auch Ergebnisse von Versuchen, die R. Mathié⁶ im hiesigen Laboratorium angestellt hatte, gegen die Möglichkeit, freie Mercaptane zu sulfurieren, sprachen.

Versuche, das Oxydationsprodukt des *o*-Aminothiophenols, das 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid von A. W. v. Hoffmann⁷, das man leicht nach der Methode von K. A. Hofmann⁸ aus Anilin und Schwefel erhalten kann, zu sulfurieren, blieben erfolglos. Gewöhnliche Schwefelsäure greift es nicht an, und verwendet man rauchende Schwefelsäure von verschiedenem Anhydridgehalt und bei verschiedenen Temperaturen, so wird das 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid unter Schwefeldioxydentwicklung zerstört. Chlorsulfonsäure zerstört bereits bei -20° die Substanz.

Es wurde nun versucht, das Phenylendiazosulfid, bei welchem, wie dies P. Jacobson⁹ in der schon mehrfach zitierten Arbeit zeigte, die Spaltung des Heterozyklus schon bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erfolgt, zu sulfurieren. Dieses Ausgangsmaterial war um so verlockender, als es sich gegen Chlorsulfonsäure bei mäßiger Einwirkung als widerstandsfähig erwies und man Aussicht hatte, bei richtig gewählten Bedingungen sofort das entsprechende Sulfochlorid zu erhalten, das dann bei nachfolgender Reduktion ein Aminodimercaptobenzol liefern müßte.

Das für die Sulfurierungsversuche benötigte Phenylendiazosulfid wurde nach einem abgeänderten Verfahren rasch und mit ebenso guter Ausbeute (berechnet auf angewandtes Anilin) erhalten wie nach der Methode von P. Jacobson¹⁰.

Man erhitzt analog zur Vorschrift von K. A. Hofmann¹¹ 100 g Anilin mit 35 g Schwefelblume durch etwa 12–14 Stunden auf $170-180^{\circ}$, bis beim Erkalten des Reaktionsproduktes kein Schwefel mehr auskristallisiert. Dann bläst man mit Wasserdampf das überschüssige Anilin ab und kocht den Rückstand mit 400 cm³ 8%iger Salzsäure aus. Aus der filtrierten, erkalteten sauren Lösung scheiden sich beim Umrühren und Kratzen der Gefäßwände mit einem Glasstab Kristalle von *o*,*o*'-Diaminodiphenyldisulfidchlorhydrat aus. Ausbeute nach dem Trocknen zirka 60 g.

Getrocknetes Diaminodiphenyldisulfidchlorhydrat (10 g) wird in 300 cm³ Wasser und 25 cm³ konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze ge-

⁴ Liebigs Ann. 277, 1893, S. 218. ⁵ K. Fries u. W. Volk, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 1170; T. P. Hilditch, Journ. Chem. Soc. London 97, 1910, S. 2579; W. G. Prescott und S. Smiles, Journ. Chem. Soc. London 99, 1911, S. 640. ⁶ Dissertation, Wien 1921. ⁷ Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 2364. ⁸ Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 2808. ⁹ Liebigs Ann. 277, 1893, S. 224. ¹⁰ l. c. ¹¹ Ber. D. ch. G. 27, 1894, S. 2810.

löst und in die auf dem siedenden Wasserbade befindliche Lösung durch 2 Stunden ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom¹² eingeleitet; hierauf läßt man unter weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff erkalten. Dann wird langsam unter lebhaftem Umschütteln mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 25 cm³ Wasser diazotiert, auf dem Wasserbade angewärmt und so lange mit einem Wasserdampfstrom (zuletzt überhitzten) überdestilliert, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Nach dem Absaugen des erstarrten Destillats und Trocknen verbleiben zirka 3·5–4 g an kristallinischem, fast weißem Phenylendiazosulfid. Zur vollständigen Reinigung ist es am besten, wie schon Jacobson¹³ angibt, das Produkt im Vakuum zu destillieren. Es zeigt dann den bereits angegebenen Schmelzpunkt von 35·5–36°.

Zuerst wurde mit 25% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure 2 Stunden auf 160–170° erhitzt. Beim Eingießen in Wasser entstand eine milchige Trübung, aus der sich nach längerem Stehen das Phenylendiazosulfid unverändert wieder abschied, was durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial nachgewiesen wurde. Weitere Versuche mit 50% und 70% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure ergaben dasselbe Resultat. Auch Chlorsulfonsäure führte sowohl unter Kühlung als auch bei Zimmertemperatur sowie bei ca. 90° auf dem Wasserbad, selbst bei einer Einwirkungs-dauer von 24 Stunden, stets nur zum Ausgangsmaterial. Wurden 10 g Phenylendiazosulfid mit 100 g Chlorsulfonsäure durch 4 Stunden allmählich auf 130° (Temperatur im Ölbad) erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte, so erhielt man beim Zersetzen mit Eis eine bräunliche, zähe Masse, die ebenso wie die wässrige Flüssigkeit öfters mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten ätherischen Lösungen ergaben nach dem Trocknen und starkem Einengen beim Abkühlen eine goldgelbe kristallinische Abscheidung (ca. 3% des angewandten Phenylendiazosulfids) und daneben nach vollständigem Abdestillieren des Äthers eine zähe Masse. Letztere und die in sehr kleiner Menge entstandenen goldgelben Kristalle wurden nicht weiter untersucht.

Betreffs Versuche, aus Halogennitrobenzolsulfosäuren mit beweglichem Halogen durch doppelte Umsetzungen mit Schwefelungsmitteln zu den entsprechenden geschwefelten Derivaten zu gelangen, sei verwiesen auf O. Schmidt¹⁴, der durch Einwirkenlassen von Schwefelnatrium auf 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure und darauffolgende Reduktion die 4,4'-Diamino-2,2'-disulfosäure des Diphenylsulfids erhielt, ferner auf das D. R. P. 210.564¹⁵ der Badischen Anilin- und Sodafabrik, in welchem die Darstellung der Thioanilindisulfosäure durch Kondensation der 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfosäure mit 4-Nitrothiophenol-2-sulfosäure in alkalischer Lösung

¹² Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 2364. ¹³ Liebigs Ann. 277, 1893, S. 220. ¹⁴ Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 615. ¹⁵ Friedländer IX, S. 135; Chem. Centr. II, 1909, S. 163.

und darauffolgende Reduktion beschrieben wird. Hieher gehört auch das erst nach Abschluß der vorliegenden Versuche ausgelegte englische Patent 176.833 von Leopold Cassella & Co., G. m. b. H.¹⁶, in welchem die Darstellung von 1-Amino-2-thiophenol-4-sulfosäure aus 1-Chlor-2-nitrobenzol-5-sulfosäure durch Erwärmen mit Alkalisulfid und Schwefel in alkoholischer Lösung und nachherige Reduktion des gebildeten Disulfids beschrieben wird.

Zu den Schwefelungsversuchen kann man auch die Umsetzungen rechnen, die F. Ullmann¹⁷ mit der 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol-6-sulfosäure bzw. mit der 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure einerseits und mit *o*-Aminothiophenol andererseits durchführte, wobei er zu zwei isomeren Nitrothiazinmonosulfosäuren gelangte.

Bei den zu besprechenden Versuchen handelte es sich um das Studium der Wirkungsweise der einzelnen Schwefelungsmitteln auf die Salze der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure, wobei 2,2'-Dinitrodiphenyldisulfid-4,4'-disulfosäure bzw. *o*-Nitrothiophenolsulfosäure (in Form ihres Reduktionsproduktes) erhalten werden konnten.

Als Schwefelungsmittel wurden angewandt: Natriumdisulfid, Natriumsulfid, xanthogensaures Kalium, Natriumthiosulfat sowie Kaliumsulfhydrat. Als Lösungsmittel wurde zuerst Wasser benützt, dessen Anwendung bei Kaliumxanthogenat, Natriumthiosulfat und Kaliumsulfhydrat zu faßbaren Ergebnissen führte, ferner Alkohol in verschiedenen Verdünnungen, wodurch insbesondere auch bei Anwendung von Schwefelungsmitteln, die in wässriger Lösung nicht die gewünschten Reaktionsprodukte gegeben hatten, Erfolge auftraten. Kaliumsulfhydrat wurde in 85%igem Alkohol sowie in Wasser angewendet, wobei durch anschließende Reduktion die gesuchte *o*-Aminothiophenolsulfosäure in glatter Reaktion erhalten werden konnte.

Die Schwefelalkalien (Natriumdisulfid und Natriumsulfid) wirkten in wässriger Lösung fast nur reduzierend, in alkoholischer vorwiegend schwefelnd. Xanthogensaures Kali wirkte auch in wässriger Lösung unter bestimmten Bedingungen fast nur schwefelnd. Natriumthiosulfat schwefelte, auch im Überschuß verwendet, nur zum Teil und ließ einen Teil des Ausgangsmaterials chemisch unverändert; es reduzierte gar nicht.

Beim Behandeln des Baryum- bzw. Natriumsalzes der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure in wässriger Lösung bei Siedehitze mit einer klaren Lösung von kristallisiertem *Natriumsulfid* und der äquivalenten Menge *Schwefelblume* konnte neben Schwefel nur schwerlösliches Bariumsulfid bzw. Natriumsulfat gefaßt werden, die infolge der reduzierenden

¹⁶ Chem. Centr. IV, 1922, S. 166.

¹⁷ Liebigs Ann. 366, 1909, S. 109, 117.

Wirkung des Disulfids auf den organischen Nitrokörper als Oxydationsprodukte aus dem Sulfid entstanden waren.

Ließ man auf in 96%igem Alkohol suspendiertes, feinst gepulvertes chlornitrobenzolsulfosaures Kalium die berechnete Menge Natriumdisulfid, in 96%igem Alkohol gelöst, langsam einwirken, so schied sich unter heftigem Aufkochen sofort ein gelbes kristallinisches Salz ab, das sowohl im Wasser als auch im Alkohol nur unter Zersetzung löslich war. Das erhaltene rohe kristallinische gelbe Salz wurde durch Aufschlämmen in sehr viel Wasser von unverändertem Ausgangsmaterial und größeren Verunreinigungen befreit und nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit Schwefelkohlenstoff und dann mit Alkohol behandelt.

Die Analyse des so gereinigten Produktes ergab Werte, die mit den für die Formel $(C_6H_3(NO_2)SO_2K)_2$ eines Kaliumsalzes einer Dinitrodiphenyldisulfid-disulfosäure berechneten in naher Übereinstimmung standen. Die zu hohen Schwefelwerte und zu niedrigen Kaliumwerte sprachen dafür, daß zum Teil noch höher geschwefelte Verbindungen beigemischt sein dürften.

0·3305 g Substanz gaben 0·6203 g $BaSO_4$
 0·4854 g " " 0·8919 g $BaSO_4$
 0·4066 g " " 0·1219 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_{12}H_6O_{10}N_2S_4K_2$: S 23·56, K 14·36%.

Gef.: S 25·77, 25·24, K 13·45%.

Ber. für $C_{12}H_6O_{10}N_2S_2K_2$: S 27·81, K 13·56%.

Die Einwirkung von *Schwefelnatrium* auf die 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure in wässriger Lösung ergab neben einer geringen Schwefelabscheidung aus Schwefelnatrium durch Oxydation entstandenes Natriumsulfat. Da auf diesem Wege nur das entsprechende Diphenylsulfidderivat zu erwarten war, das, wie weiter unten gezeigt werden wird, durch xanthogensaures Kalium in wässriger Lösung erhalten wird, so wurde dieser Versuch mit Rücksicht auf die voraussichtliche Schwierigkeit der Aufarbeitung nicht weiter verfolgt.

C. Willgerodt¹⁸ hat behufs Schwefelung auf eine Lösung von Chlordinitrobenzol in Schwefelkohlenstoff Kaliumalkoholat einwirken gelassen, wobei nach J. J. Blanksma¹⁹ xanthogensaures Kalium das wirksame Agens war. Er bewies dies auch durch Versuche, die er mit Xanthogenat ausführte. Später haben dann D. Marron und Ch. Fox²⁰ xanthogensaures Kalium bei Gegenwart von Natriumazetat angewendet und dabei wie alle Vorgänger die entsprechenden Diphenylsulfidderivate neben ganz geringen Mengen von Diphenyldisulfidverbindungen erhalten. Siehe bezüglich des Reaktionsverlaufes ferner Blanksma, der die intermediäre Bildung eines Thiophenols annimmt.

¹⁸ Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 768.

¹⁹ Rec. trav. chim. 30, 1901, S. 399.

²⁰ Ber.

D. ch. G. 47, 1914, 2782.

Um nun aus 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure eine Diphenyldisulfidverbindung zu erhalten, wurde auf 1 Mol. desselben 1 Mol. *xanthogensaures Kalium* einwirken gelassen, in der Erwartung, daß die stark oxydierende Wirkung der Nitrobenzolsulfosäure zwei Molekel des intermediär gebildeten Thiophenols in das Disulfid überführen würde.

Wurden 15 g 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Barium in der Hitze in 150 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 g xanthogensaurem Kalium in 50 cm³ Wasser versetzt, so trat unter heftigem Aufkochen und tief rotbrauner Verfärbung Reaktion ein, wobei ein sehr unangenehm riechendes Produkt entwich, das mit Wasserdämpfen flüchtig war und sich im Steigrohr zu schweren Öltropfen kondensierte. Es wurde noch 2 Stunden bis zur Aufhellung gekocht, dann filtriert, eingeeengt und über Nacht stehengelassen, wobei eine kristallinische Abscheidung auftrat. Durch öfteres Umkristallisieren derselben aus viel Wasser konnten schöne, zu Büscheln vereinigte breite Nadeln gefaßt werden, die bei zirka 95° zu einem orange gelben Pulver zerfielen, in dem sich zunächst noch geringe Mengen Nebenprodukte durch doppelbrechende Kristallflächen bemerkbar machten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein von diesen Verunreinigungen befreites Präparat erhalten, das, auf Filtrierpapier getrocknet, bei der Kristallwasserbestimmung einen mit dem für die Formel C₁₂H₆O₁₀N₂S₃Ba · 5 H₂O berechneten gut übereinstimmenden Wert gab.

5·9312 g Salz bei 120° 0·8267 g Gewichtsverlust.

Ber. für C₁₂H₆O₁₀N₂S₃Ba · 5 H₂O: H₂O 13·61%.

Gef.: H₂O 13·94%.

Die weitere Analyse wurde mit dem bei 120° getrockneten Salz vorgenommen und ergab Werte, die mit dem für die Formel C₁₂H₆O₁₀N₂S₃Ba eines Bariumsalzes der Dinitrodiphenylsulfiddisulfosäure berechneten gut übereinstimmen.

0·3650 g Substanz gaben 0·4542 g BaSO₄ (Carius)

0·3142 g " " 0·1275 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₆O₁₀N₂S₃Ba: S 16·83, Ba 24·03%.

Gef.: S 17·09, Ba 23·88%.

Der Rest des nach der Abscheidung eines Teiles des Bariumsalzes zurückgebliebenen Salzgemisches wurde mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt. Das Chlorid war in der Hitze in Benzol leicht, in Chloroform schwerer löslich. Nach öfterem Umkristallisieren aus Benzol schied es sich in schönen Nadeln aus, die sich als kristallbenzolhaltig erwiesen.

Der Gewichtsverlust durch Erwärmen auf 95° stimmte mit dem nach der Formel C₁₂H₆O₈N₂S₃Cl₂ · 0·5 C₆H₆ für ein Dinitrodiphenylsulfiddisulfochlorid berechneten gut überein.

2·1181 g Substanz gaben 0·1618 g Gewichtsverlust.

Ber. für C₁₂H₆O₈N₂S₃Cl₂ · 0·5 C₆H₆: C₆H₆ 7·69%.

Gef.: C₆H₆ 7·64%.

Aus Chloroform wurden orangegelbe Kristallkörner erhalten, die die Farbe des vom Kristallbenzol befreiten Chlorides zeigten, welches bei 195° schmilzt. Zur weiteren Analyse wurde das aus Benzol umkristallisierte, im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknete Chlorid verwendet. Die erhaltenen Werte stimmten mit den für die Formel $C_{12}H_6O_8N_2S_3Cl_2 \cdot 0.5 C_6H_6$ berechneten überein.

0.3063 g Substanz gaben 0.0381 g H_2O , 0.3952 g CO_2 ,
 0.3055 g " " 0.0365 g H_2O , 0.3915 g CO_2 ,
 0.1474 g " " 0.0869 g $AgCl$, 0.2046 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_6O_8N_2S_3Cl_2 \cdot 0.5 C_6H_6$: C 35.14, H 1.77, Cl 13.85, S 18.78%.
 Gef.: C 35.19, 34.95; H 1.39, 1.34; Cl 14.58; S 19.06%.

Das bei 95° getrocknete, gewichtskonstante Chlorid gab bei der Verbrennung folgende Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_6O_8N_2S_3Cl_2$ berechneten übereinstimmen.

0.3031 g Substanz gaben 0.0312 g H_2O , 0.3355 g CO_2 .

Ber. für $C_{12}H_6O_8N_2S_3Cl_2$: C 30.44, H 1.28%.
 Gef.: C 30.19, H 1.15%.

Zur genaueren Bestimmung der bei der Einwirkung von xanthogensaurem Kali auf die 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure entstehenden Nebenprodukte, um daraus den Verlauf der Reaktion zu ermitteln, wurde in folgender Weise verfahren:

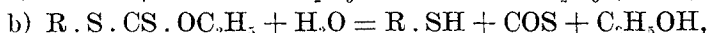
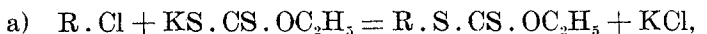
60 g Bariumsulfat wurden in 250 cm^3 Wasser heiß gelöst, eine Lösung von 32 g xanthogensaurem Kalium in 150 cm^3 Wasser hinzugesetzt und so lange am absteigenden Kühler erhitzt, bis keine Öltropfen mehr übergingen. Nach zirka 2 Stunden war die Reaktion beendet. Hierauf wurde heiß filtriert, das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat eingengt und das nach dem Erkalten sich ausscheidende gelbe rohe Salzgemisch nach dem Absaugen und Trocknen mit Phosphorpentachlorid in das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid verwandelt. Nach öfterem Umkristallisieren aus Benzol wurden 24 g (etwa 50% der Theorie) an reinem Sulfochlorid erhalten.

Die Benzollaugen des Chlorids gaben nach dem Abdestillieren des Benzols und Aufnehmen in Äther eine geringe Menge eines sehr dunkel gefärbten Öles, das nicht in ein Amid übergeführt werden konnte.

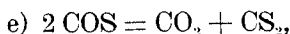
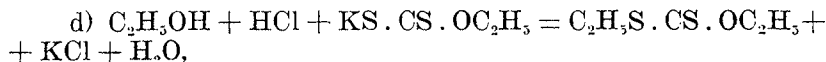
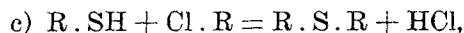
Der beim Filtrieren des Reaktionsproduktes hinterbliebene Rückstand wurde einige Male mit Wasser ausgekocht und ergab zirka 7 g Bariumkarbonat. Das Destillat (siehe oben) bestand aus einer geringen Menge eines gelblichen, unangenehm riechenden Öles und einer wässrigen Schichte. Diese wurde über einen Rektifizieraufsatz zweimal redestilliert, wobei zuletzt 5 g unterhalb 85° übergingen, die als Äthylalkohol erkannt wurden. Das schwere gelbe Öl gab bei der Rektifikation bis 45° zirka 1 g Schwefelkohlenstoff. Der Rest von zirka 4.5 g ging zwischen 195 und 200° über; dieser Anteil für sich noch einmal destilliert, gab zwischen 198 und 200° (unkorr.) 4 g schwach gelbliches Destillat, dem der unangenehme, knoblauchartige Geruch eigen war, der bei der Schwefelung mit xanthogensaurem Kalium bemerkt wurde. Es dürfte Xanthogensäureäthylester sein ($C_2H_5S \cdot CS \cdot OC_2H_5$), der den Siedepunkt von 200° (korr.) hat und dessen Entstehung durch das Reaktionsschema leicht erklärt werden kann.

Bei dieser Reaktion konnten also folgende Produkte gefaßt werden: 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid-4,4'-disulfosäure (als Chlorid isoliert), Bariumkarbonat, Alkohol, Xanthogensäureäthylester und Schwefelkohlenstoff; in den Laugen wurden außerdem noch Chlorionen gefunden. Um alle diese Produkte zu erklären, mußte das Reaktionsschema von *Blanksma*, das in den Haupttatsachen auch für diesen Fall zutrifft, etwas modifiziert bzw. ergänzt werden. Dem verfolgbaren Teile der Reaktionen dürfte nachstehendes Schema gerecht werden, wobei *R* in diesem Falle $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H}$ bedeutet:

In Übereinstimmung mit *Blanksma*:



dann:



Bei den bis jetzt besprochenen Versuchen war das Verhältnis von Kaliumxanthogenat zur Chlornitrobenzolsulfosäure 1 Molekel zu 1 Molekel (berechnet für die Entstehung eines Disulfids). Hiebei wurde aber trotzdem nur das Monosulfidderivat als Hauptprodukt erhalten, was seine Erklärung in obigem Schema finden könnte. Es wurde nun eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Mengen xanthogensaurem Kalium durchgeführt, um den Einfluß auf die Ausbeute an Monosulfid zu konstatieren. Hiebei erwies es sich am vorteilhaftesten, 2 Molekel 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Kalium in der zehnfachen Menge Wasser in der Siedehitze aufzulösen und dann eine Lösung von 1·7 Molekel Kaliumxanthogenat in der vierfachen Menge Wasser hinzuzufügen. Die Aufarbeitung ist analog wie beim ersten Versuch und man erhält bei Mitberücksichtigung der Mutterlaugen eine Gesamtausbeute von zirka 60—65% der Theorie an reinem, zweimal umkristallisiertem Bariumsalz.

Da xanthogensaures Kalium ebenso wie die Schwefelalkalien, wenn auch in geringerem Maße, als alkalisches Reduktionsmittel wirkt, so wurde, um die Alkalität zu paralysieren und vielleicht dadurch die Diphenylsulfidverbindung zu erhalten, bei einem weiteren Versuche Ammonazetat zugesetzt. Hiebei bildete sich anscheinend kein Bariumkarbonat. Das entstandene Salzgemisch gab bei der Chlorierung neben geringen Mengen an Dinitrodiphenylsulfiddisulfochlorid vom F.P. 195° ein in Äther lösliches Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war und kein faßbares Amid gab. Mit Zinn und Salzsäure reduziert, entstand aus demselben nicht vollständig reines Chloraminothiophenolchlorhydrat. Das aus diesem abgeschiedene freie 1-Chlor-2-amino-4-mercaptobenzol zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther einen F.P. von 139 bis 140°. *R. Allert*²¹ und *Paul Fischer*²² beobachteten den F.P. von

²¹ Ber. D. ch. G. 14, 1881, S. 1434.

²² Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 3186.

130°. Der Mischschmelzpunkt des obigen Produktes mit einem nach den Angaben von Paul Fischer aus 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaurem Kalium dargestellten Präparat einerseits und mit einem auf anderem Wege von Richard Michel²³ im hiesigen Laboratorium erhaltenen Produkte andererseits lag bei 138—139° bzw. bei 139—139.5°.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß die Gegenwart von Ammonazetat die Wirkungsweise des xanthogen-sauren Kaliums abändert. Es entsteht nur wenig Diphenylsulfidderivat, während ein großer Teil des Ausgangsmaterials erhalten bleibt, bzw. es entstehen aus demselben Produkte, die sich bei der nachträglichen Behandlung mit Phosphorpentachlorid wieder in Chlornitrobenzolsulfochlorid rückverwandeln, welches dann bei der Reduktion Chloraminothiophenol liefert. Eine derartige Reaktion hat übrigens bereits Richard Michel²⁴ im hiesigen Laboratorium beobachtet, der fand, daß in der 2-Nitrobenzol-1,4-disulfosäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Sulfogruppe in der Stellung 1 teilweise gegen Chlor ausgetauscht wird.

Da die bei den eben besprochenen Versuchen erhaltene Dinitrodiphenylsulfiddisulfosäure noch nicht bekannt war, wurden zu ihrer Charakterisierung aus dem Säurechlorid vom F.P. 195° bzw. aus dem Bariumsalz noch einige Oxydations- bzw. Reduktionsprodukte dargestellt.

Wurde ein Teil des Sulfochlorids mit 10 Teilen rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung gekocht, dann so oft unter erneuertem Zusetzen von Wasser eingedampft, bis keine Salpeter- und Salzsäuredämpfe mehr wahrzunehmen waren, so schied sich aus der hierauf entsprechend eingeeengten Lösung beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure eine kristallinische, an der Luft rasch zerfließende Säure aus. Diese wurde in Wasser gelöst, in der Siedehitze mit Bleikarbonat neutralisiert, dann filtriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt. Beim Stehen über Schwefelsäure kristallisierte ein weißes Salz in mikroskopisch kleinen Prismen aus, das beim Liegen an der Luft verwitterte.

Die Kristallwasserbestimmung des frisch umkristallisierten, zwischen Filtrierpapier gut getrockneten Salzes gab einen Gewichtsverlust beim Trocknen bei 120°, der mit dem nach der Formel $C_{12}H_6O_{12}N_2S_3Pb + 3H_2O$ berechneten gut übereinstimmte.

0.3024 g Salz bei 120° 0.0223 g Gewichtsverlust.

Ber. für $C_{12}H_6O_{12}N_2S_3Pb + 3H_2O$: 7.43%.

Gef.: 7.37%.

Die Bleibestimmung des bei 120° getrockneten Salzes gab einen Wert, der mit dem für die Formel $C_{12}H_6O_{12}N_2S_3Pb$ eines Bleisalzes der 2,2'-Dinitrodiphenylsulfon-4,4'-disulfosäure berechneten gut übereinstimmte.

²³ Dissertation Wien 1921.

²⁴ l. c.

0·2801 g Substanz gaben 0·1251 g PbSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Pb}$: Pb 30·76%.

Gef.: Pb 30·51.

1 Teil des Bariumsalzes der 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid-4,4'-disulfosäure wurde mit 10 Teilen rauchender Salpetersäure analog behandelt, wie vorher beim Chlorid beschrieben. Aus der entsprechend eingeeengten Lösung schieden sich beim Erkalten feine, zu Büscheln vereinigte gelbliche Nadeln aus. Diese waren in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer aber als das früher besprochene Bleisalz: sie waren auch luftbeständiger als dieses.

Die Kristallwasserbestimmung ergab einen mit dem für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ in guter Übereinstimmung stehenden Wert.

2·8203 g lufttrockener Substanz bei 120° 0·2395 g Gewichtsverlust.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$: H_2O 8·22%.

Gef.: H_2O 8·49%.

Die Bariumbestimmung des entwässerten Salzes gab einen Wert, der mit dem für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Ba}$ des Bariumsalzes der 2,2'-Dinitrodiphenylsulfon-4,4'-disulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung steht.

0·3199 g Substanz gaben 0·1244 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{Ba}$: Ba 22·76%.

Gef.: Ba 22·88%.

Die Reduktion des Bariumsalzes der 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid-4,4'-disulfosäure mit Zinn und Salzsäure führt zur Isolierung einer Diaminodiphenylsulfiddisulfosäure. Hierzu trug man in ein heißes Gemisch von 20 g Zinn und 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure langsam das Bariumsalz ein, wobei die nächste Partie immer erst nach Eintritt der Entfärbung hinzugefügt wurde. Nach dem Eintragen von 30 g Bariumsalz war das Zinn verbraucht. Man verdünnte dann mit zirka 2 l Wasser, erwärmte und fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Die entzinnnten und filtrierten Lösungen verdampfte man in einem Vakuumverdampfer auf ein kleines Volumen. Nach dem Stehen über Nacht erhielt man eine kristallinische Abscheidung. Möglichster Luftabschluß und rasches Verdampfen waren notwendig, weil die saure Lösung beim normalen Verdampfen sich rasch dunkelgrün färbte und in eine dunkle Schmiere überging. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus wenig Wasser umkristallisiert, wobei man sechseckige, dünne Blättchen erhielt, die an der Luft bald verwitterten. Beim Stehen an der Luft färbte sich die wässrige Lösung in einigen Tagen intensiv indigoblau.

Die Kristallwasserbestimmung der zwischen Filtrierpapier gut getrockneten Kristalle durch Erhitzen auf 120° gab einen Gewichtsverlust, der mit dem für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ berechneten gut übereinstimmte.

2·0478 g Substanz bei 120° 0·2573 g Gewichtsverlust.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_6N_2S_3 + 3H_2O$: H_2O 12·56%.
 Gef.: H_2O 12·56%.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Produktes gab Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_{12}O_6N_2S_3$ einer 2, 2'-Diaminodiphenylsulfid-4, 4'-disulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·1645 g Substanz gaben 0·0494 g H_2O , 0·2330 g CO_2
 5·255 mg " " 0·363 cm^3 N (752 mm, 25°)
 2·580 mg " " 0·172 cm^3 N (752 mm, 27°)
 0·1412 g " " 0·2650 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_6N_2S_3$: C 38·27, H 3·21, N 7·45, S 25·57%.
 Gef.: C 38·63; H 3·36; N 7·83, 7·50; S 25·78%.

Die Säure ließ sich diazotieren und gab dann, mit einer alkalischen β -Naphthollösung gekuppelt, einen roten, die tierische Faser färbenden Disazofarbstoff.

Ließ man eine wässrige Lösung der Diaminodiphenylsulfiddisulfosäure zirka 14 Tage an der Luft stehen, so wurde sie sehr intensiv dunkelblau. Diese Verfärbung konnte durch Einleiten von Sauerstoff beschleunigt werden. Die dann an der Luft verdampfte Lösung hinterließ einen dunkelblauen Rückstand, der beim Wiederaufnehmen mit sehr wenig Wasser den färbenden Anteil der Hauptsache nach an das Wasser abgab, wobei der ungelöste Rest nur mehr wenig gefärbt blieb und unverändertes Ausgangsmaterial darstellte. Die blaue Lösung ließ sich durch Alkoholzusatz bis zu einer grünlichen Färbung von der in amorphen Flocken ausfallenden blauen Verbindung befreien. Man filtrierte ab, löste den Niederschlag am Filter in wenig Wasser auf und fällte noch einmal mit Alkohol. Zur Fällung von 100 cm^3 Lösung waren zirka 1·5 l Alkohol notwendig. Das abgeschiedene blaue, an der Luft zerfließende Produkt färbte ungemain intensiv und ließ sich aus der wässrigen Lösung mit Bleiazetat in dunkelblauen amorphen Flocken fällen. Die wässrige blaue Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff rasch und vollständig unter Schwefelabscheidung entfärbt.

Ließ man eine salzsaure Lösung der Diaminodiphenylsulfiddisulfosäure an der Luft stehen, so erhielt man eine grüne Lösung. Machte man diese grüne Lösung alkalisch, so trat Farbumschlag in Rot ein, der an Intensität rasch zunahm. Beim neuerlichen Ansäuern kehrte die grüne Farbe zurück.

Wasserstoffsperoxyd färbte die wässrige Lösung auch beim Kochen nicht; setzte man aber eine Spur Eisensalz zu, so trat sofort die blaue Farbe auf, die über Rot, Rotbraun, Braungelb in Gelb überging.

Die Einwirkung von *Natriumthiosulfat* auf Pikrylchlorid, 1-Chlor-2, 4-dinitrobenzol und 1-Brom-2, 4-dinitrobenzol studierte D. F. Twiss²⁵, der hiebei die entsprechenden Sulfide erhielt und feststellte, daß mit einem Überschuß an Thiosulfat auch noch Disulfide erhalten werden können. (Pikrylchlorid wird dabei allerdings zu tiefgefärbten Produkten reduziert.)

²⁵ Journ. Chem. Soc. London 105, 1914, S, 1672.

Eine weitere Anwendung zur Schwefelung hat Natriumthiosulfat auch im D.R.P. 219.839²⁶ von Georg Kraenzlein gefunden, der aus Chlornitrobenzaldehyden auf diese Weise die entsprechenden Diphenylsulfidverbindungen darstellte.

Kochte man molare Mengen von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaurem Natrium und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung eine Stunde, chlorierte das nach vorherigem Einengen abgeschiedene gelbe Salz mit Phosphorpentachlorid, so erhielt man das in Äther unlösliche, 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid-4,4'-disulfochlorid vom F. P. 195°, das durch Schmelzpunkt sowie Mischschmelzpunkt mit dem bereits beschriebenen identifiziert werden konnte.

Der in Äther lösliche Anteil des Rohchlorides konnte in das Amid der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure vom F. P. 175 bis 177° übergeführt werden, was auf noch unverändertes Ausgangsmaterial hinwies.

Bei einem Versuch 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Kalium mit Thiosulfat zu schwefeln (eventuell unverändert verbleibendes Ausgangsmaterial hätte in diesem Falle wegen seiner Schwerlöslichkeit in den zuerst sich ausscheidenden Anteilen vorgefunden werden können), erhielt man zunächst ein *gelbes* Salz, das einige Male, zuletzt aus viel Wasser, umkristallisiert, nach tagelangem Stehen sich in Form *orangeroter* harter Krusten abschied. Dieses war halogenhaltig und stellte auf Grund der Analyse des bei 120° getrockneten Salzes offenbar 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Kalium dar. (Ob es sich um eine Modifikation handelt, konnte nicht einwandfrei festgestellt werden.)

0·1791 g	Substanz	gaben	0·0541 g	K ₂ SO ₄
0·1981 g	"	"	0·0614 g	K ₂ SO ₄
0·2080 g	"	"	0·1794 g	BaSO ₄ , 0·1060 g AgCl
0·2207 g	"	"	0·1926 g	BaSO ₄ , 0·1130 g AgCl.

Ber. für C₆H₃O₃NCISK: Cl 12·86, S 11·63, K 14·18%.
Gef.: Cl 12·61, 12·67; S 12·05, 11·99; K 13·55, 13·91%.

Aus den Filtraten ließ sich nach dem Einengen ein gelbes Salz abscheiden, das nach öfterem Umkristallisieren aus ungenügenden Mengen Wasser von dem schwerer löslichen Ausgangsmaterial vollständig befreit wurde und sich dann in kleinen, aus Säulen zusammengesetzten Drusen abschied.

Die Kristallwasserbestimmung gab Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₆O₁₀N₂S₃Na₂ + 3 H₂O berechneten gut übereinstimmten.

2·8481 g lufttrockenes Salz bei 120° 0·2690 g Gewichtsverlust.

Ber. für C₁₂H₆O₁₀N₂S₃Na₂ + 3 H₂O: H₂O 10·12%.
Gef.: H₂O 9·45%.

²⁶ Friedländer X, S. 161; Chem. Centr. I, 1910, S. 1073.

Die weitere Analyse mit dem so entwässerten Salz ergab Zahlen, die mit den für die Formel $C_{12}H_6O_{10}N_2S_3Na_2$ des Natriumsalzes der 2,2'-Dinitrodiphenylsulfid-4,4'-disulfosäure berechneten gut übereinstimmen.

0·1898 g Substanz gaben 0·2752 g $BaSO_4$
 0·2697 g " " 0·0792 g Na_2SO_4
 0·3896 g " " 0·1148 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{12}H_6O_{10}N_2S_3Na_2$: S 20·02, Na 9·58%.
 Gef.: S 19·91; Na 9·51, 9·54%.

Zuletzt wurde unter Benützung der bei den früheren Schwefelungsversuchen gesammelten Erfahrungen *Kaliumsulfhydrat* als Schwefelungsmittel verwendet.

Nach mehreren Vorversuchen, bei denen es sich gezeigt hatte, daß in alkoholischer Lösung Austausch des Chlors gegen die Sulfhydrylgruppe eintritt und daß es am vorteilhaftesten ist, das entstehende Bis-(nitrophenylsulfosäure)-disulfid enthaltende Salzgemenge direkt zu reduzieren, erwies es sich als günstiger, in wässriger Lösung zu arbeiten.

Man löst 3 Moleküle Ätzkali in der 15fachen Menge Wasser auf, sättigt mit Schwefelwasserstoff, bis die Lösung auch nach längerem Stehen deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Hierauf trägt man 1 Molekel fein gepulvertes 1-chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosaures Kalium ein und erhitzt dieses Gemisch unter Rückflußkühlung durch 1½—2 Stunden zum gelinden Sieden. Die anfangs farblose Lösung wird beim Kochen allmählich dunkelrotbraun. Nach der angegebenen Zeit verdampft man zur Trockene. Das getrocknete, fein pulverisierte Produkt trägt man langsam in ein zum Sieden erhitztes Gemisch von Zinn und Salzsäure ein und gibt von Zeit zu Zeit kleine Mengen Zinn und Salzsäure zu, bis das anfangs gelbe Salz fast farblos geworden ist. Hierauf filtriert man von dem abgeschiedenen Chlorkalium über Glaswolle ab, wäscht mit konzentrierter Salzsäure nach, prüft den Rückstand auf *o*-Aminothiophenolsulfosäure mit Hilfe der Ligninreaktion²⁷ (im positiven Falle kocht man diesen Rückstand noch einmal mit konzentrierter Salzsäure und etwas Zinn, filtriert und vereinigt beide Filtrate), verdünnt die Filtrate sehr stark mit Wasser, entzinkt mit Schwefelwasserstoff, verdampft das Filtrat im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation und läßt im Vakuum erkalten. Das abgeschiedene Produkt stellt fast reine 2-Aminothiophenol-4-sulfosäure dar, die, aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert, beim raschen Abkühlen feine kleine Nadelchen, bei langsamerem Erkalten etwas verdünnterer Lösungen große, fast halbzentimeterlange vierkantige Säulen liefert. Die Kristalle sind kristallwasserfrei und bleiben an trockener Luft farblos. Die Mutterlauge sind gelblich gefärbt und aus der eingeeengten gelben Lösung erhält man gelblich gefärbte, zum Teil mit Kaliumchlorid verunreinigte Kristalle.

²⁷ Die salzsaure Lösung der *o*-Aminothiophenolsulfosäure färbt ligninhaltiges Papier intensiv rotorange, ebenso wie das *o*-Aminothiophenolchlorhydrat selbst, welche Eigenschaft man als empfindliches Reagens benützen kann. Die Fähigkeit aromatischer Aminoverbindungen, in saurer Lösung ligninhaltige Stoffe gelb bis orange zu färben, ist eine schon längst bekannte Tatsache. Nur war bis jetzt eine so intensiv rote Färbung, besonders bei so einfach zusammengesetzten Körpern wie die *o*-Aminothiophenole, nicht bekannt.

Zur Analyse wurde das bei 120° getrocknete Produkt verwendet. Die erhaltenen Werte stehen mit den nach der Formel $C_6H_5O_3NS_2$ für eine 2-Aminothiophenol-4-sulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung.

6·920 mg Substanz gaben 2·08 mg H_2O , 8·95 mg CO_2 ,
 7·755 mg " " 2·55 mg H_2O , 10·00 mg CO_2 ,
 0·1732 g " " 0·3960 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_5O_3NS_2$: C 35·09, H 3·44, S 31·26%.

Gef.: C 35·27, 35·17; H 3·36, 3·68; S 31·40%.

Gesamtausbeute an umkristallisierter 2-Aminothiophenol-4-sulfosäure 75% der Theorie.

Läßt man auf die wässrige Lösung der *o*-Aminothiophenolsulfosäure Natriumnitrit einwirken, so erhält man eine gelbbraune Lösung, die mit alkalischem β -Naphthol keinen Farbstoff gibt. Es dürfte also eine Phenylendiazosulfidsulfosäure bzw. deren Natriumsalz vorliegen, die bis jetzt nicht gefaßt werden konnte. Verdampft man die Lösung vorsichtig, so erhält man ein bräunliches, sehr hygroskopisches Salz, das in Wasser ungemein leicht löslich ist.

Analog der Vorschrift von F. Ullmann²⁸ wurden 1 Mol. 1-chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosaures Kalium und 1 Mol. 2-Amino-1-merkaptobenzol-4-sulfosäure²⁹ in 6l Wasser aufgelöst und dann 2 Mol. Natriumazetat hinzugefügt. Die anfangs farblose Lösung färbte sich über Hellrot beim Kochen allmählich dunkelrot. Sobald die Intensität der Färbung ein Maximum erreicht hatte, wurde eine konzentrierte Lösung von 5 Mol. Kaliumhydroxyd langsam zufließen gelassen und zirka 10 Minuten lang weiter erhitzt. Hierbei trat zuerst eine violette, dann beim weiteren Erhitzen eine dunkelbraune Färbung auf. Nach dem Erkalten schieden sich nahezu schwarz gefärbte Kristalle ab, die sich im Wasser mit roter Farbe sehr leicht, in Alkohol schwerer auflösten. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit rotbrauner, in Alkali in der Hitze mit blauer Farbe. Im letzteren Falle schieden sich beim Erkalten wieder Kristalle ab. Um die Substanz analysenrein zu erhalten, mußte sie mehrmals aus einem Gemisch von 4 Teilen Alkohol und 1 Teil Wasser umkristallisiert werden.

Die so erhaltenen Kristalle wurden zwischen Filtrierpapier getrocknet und gaben bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_8O_8N_2S_3K_2 + 2H_2O$ berechneten übereinstimmten.

0·1990 g Substanz gaben 0·0674 g K_2SO_4 ,
 0·2752 g " " 0·0936 g K_2SO_4 ,
 1·0129 g " bei 150° 0·0686 g Gewichtsverlust.

Ber. für $C_{12}H_8O_8N_2S_3K_2 + 2H_2O$: K 15·14, H_2O 6·98%.

Gef.: K 15·20, 15·27; H_2O 6·77%.

Die Analysenwerte der bei 140—150° getrockneten Substanz standen in guter Übereinstimmung mit den für die

²⁸ Liebigs Ann. 366, 1909, S. 109.

²⁹ Versuche zum Teil von Karl Ü b e r r a c k.

Formel $C_{12}H_6O_8N_2S_3K_2$ eines Kaliumsalzes der 5-Nitrothiazin-3,7-disulfosäure berechnet.

0·1271 g	Substanz	gaben	0·0205 g	H ₂ O,	0·1397 g	CO ₂
0·1025 g	"	"	0·0154 g	H ₂ O,	0·1138 g	CO ₂
0·2065 g	"	"	10·6 cm ³	N (13°, 736 mm)		
0·1363 g	"	"	0·2029 g	BaSO ₄		
0·2039 g	"	"	0·0735 g	K ₂ SO ₄		
0·1113 g	"	"	0·0398 g	K ₂ SO ₄		

Ber. für $C_{12}H_6O_8N_2S_3K_2$: C 29·97, H 1·26, N 5·83, S 20·02, K 16·28%.
 Gef.: C 29·98, 30·28; H 1·81, 1·68; N 5·93; S 20·45; K 16·18, 16·05%.

Der beim Ausfärben auf Wolle erhaltene Farbton war dunkler als beim Ullmannschen Produkte.