

368. Jul. Post: Ueber den Einfluss der Nitro- und der Amidogruppe auf eine in das Benzolmolekül neu eintretende Sulfogruppe.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Uebersicht. Nachdem ich die auffallende Erscheinung beobachtet hatte (diese Berichte VI, 397), dass bei der Sulfurirung sowohl von Ortho- wie von Paraamidophenol dieselbe Verbindung entsteht, als wenn man von den entsprechenden Nitroverbindungen ausgeht, diese sulfurirt und dann amidirt, war es interessant, die Untersuchung noch in anderer Richtung weiter zu verfolgen. Es wurde daher zunächst mit dem Orthobromnitro- bzw. Orthobromamidobenzol dasselbe Experiment und mit demselben Erfolge angestellt (diese Berichte VIII, 1557).

Bei den eben erwähnten Versuchsreihen befand sich neben der Nitro- bzw. Amidogruppe im ersten Fall eine Hydroxylgruppe, im zweiten Falle ein Bromatom. Es lag nun nahe, einmal die Art des Einflusses eines neben der Nitro- bzw. Amidogruppe befindlichen höchst positiven Bestandtheils zu prüfen. Ich habe daher gemeinschaftlich mit E. Hardtung versucht, mit Nitroamido- bzw. Diamidobenzol denselben Versuch auszuführen. Er glückte sowohl in der Meta- wie in der Orthoreihe. Die erzielten Verbindungen lassen sich leicht und sicher untersuchen, die auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Diamidobenzolsulfosäuren geben schön krystallisirende zum Vergleich sehr bequeme Salze. Schon jetzt scheint es zweifellos, dass auch hier Gleichheit und nicht Isomerie stattfindet, jedoch soll binnen Kurzem nach vollständigem Abschluss der bezüglichen Untersuchung darüber berichtet werden. — Die analogen Phenolverbindungen erwiesen sich seinerzeit nicht so geeignet zu einem scharfen Vergleich. In neuerer Zeit ist es mir jedoch gemeinschaftlich mit L. Holst gelungen, die in Rede stehenden Verbindungen in solche mit genau ausgeprägten und leicht und deutlich beobachtbaren Eigenschaften auszustatten überzuführen. Sowohl die benzoylirten Amidosulfophenole wie auch die Anilide der betreffenden Ausgangsverbindungen lassen in Eigenschaften, die zur Charakterisirung und Feststellung brauchbar sind, nichts zu wünschen übrig. Auch über diese Untersuchung soll, sobald dieselbe abgeschlossen ist, ausführlich berichtet werden.

H. Hübner hat zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinungen darauf hingewiesen, dass bei der Sulfurirung von Amidoverbindungen zunächst das schwefelsaure Salz des betreffenden Körpers entstehen müsse und dass durch die Aufnahme einer Gruppe $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ die Amidogruppe in Betreff ihres Einflusses auf eine neu, für Wasserstoff in das Molekül eintretende, der Nitrogruppe ähnlich werde, so dass sie unter Umständen dieser gleich wirken könnte. Zur Prüfung des Einflusses dieser sauren Ammoniumgruppen wurden die bezüglichen

Arbeiten von Meyer und Stüber (Ann. Chem. Pharm. 165, 165) und von Limpricht (Ann. Chem. Pharm. 177, 794) mit Rücksichtnahme auf die Mengenverhältnisse der entstehenden Verbindungen wiederholt, da diese bis dahin nicht genau festgestellt waren. Nach diesen Arbeiten des Letzteren entstehen bei der Sulfurirung sowohl von Nitrobenzol wie auch von Anilin alle drei möglichen isomeren Verbindungen, aber in beiden Fällen bildet sich eine Säure vorherrschend. Amidirt man die beim Sulfuriren von Nitrobenzol in grösster Menge entstehende Säure, so zeigt sie sich von der beim Sulfuriren von Anilin vorherrschend gebildeten, der Sulfanilsäure verschieden. Die Sulfanilsäure erhält man dagegen durch Amidirung der beim Sulfuriren von Nitrobenzol in verhältnissmässig kleiner Menge entstehenden, von Limpricht β -Nitrosulfobenzolsäure genannten Verbindung.

Es wurden hiebei die Beobachtungen von Meyer und Stüber sowie von Limpricht bestätigt gefunden. Beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstanden 78.6 pCt. einer Säure, deren Amid und Bariumsalz genau übereinstimmend mit der von Limpricht α -Nitrosulfobenzolsäure bezeichneten Verbindung gefunden wurde. Durch Amidirung dieser Säure entsteht eine von der Sulfanilsäure verschiedene. Bei der Sulfurirung von Anilin wurden dagegen 55.2 pCt. Sulfanilsäure erhalten. Wenn diese Thatsachen auch auf den ersten Blick die Hübner'sche Ansicht zu widerlegen scheinen, insofern bei der Sulfurirung von Nitro- und Amidobenzol vorherrschend Verbindungen entstehen, in denen die Sulfogruppe nicht dasselbe Wasserstoffatom substituirt hat, während dies in den zahlreichen von mir beobachteten Beispielen von disubstituirten Benzolen statthat, so soll damit der Annahme, dass ein an das Stickstoffatom der Amidogruppe gebundener Schwefelsäurerest diese gleichsam negativ stimme, und dass sich dadurch das abweichende Verhalten erklären lasse, nicht widersprochen werden. Weitere Versuche werden diese Verhältnisse klar zu stellen haben.

Nitrosulfobenzolsäuren. 30 g reinen Nitrobenzols wurden durch längeres Erhitzen mit 100 g rauchender Schwefelsäure (50 g Anhydrid enthaltend) sulfurirt. Das Natriumsalz der erhaltenen Sulfisäure liess sich in bekannter Weise durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Ammoniak in das Amid überführen. Da nicht die ganze Menge des Nitrobenzols sulfurirt war, erhielt ich nur 22 g des Gemisches der isomeren Amide (etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute), welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Entfärben mittelst Thierkohle gereinigt wurde. Durch fractionirte Krystallisation liessen sich 17.3 g des reinen, bei 161° C. schmelzenden Nitrobenzolsulfamids abscheiden. Dies entspricht einer Ausbeute von 78.6 pCt. Das bei 161° C. schmelzende Nitrobenzolsulfamid wurde dann noch durch zehnstündiges Erhitzen mit Salzsäure

im zugeschmolzenen Rohre in das Ammoniumsalz der Sulfisäure übergeführt, dieses darauf durch Kochen mit Aetzbaryt in das Bariumsalz, welches in schwach citronengelben, glänzenden Blättchen mit 1 Mol. Wasser auskrystallisirte.

Amidosulfobenzolsäuren. 30 g Anilin wurden nach dem von Schmitt¹⁾ angegebenen Verfahren mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt. Eine zunächst versuchte Trennung des Gemisches der Bariumsalze scheiterte an der geringen Löslichkeitsverschiedenheit der Salze. Es konnten bei fortgesetzter, fractionirter Krystallisation nur 44 pCt. sulfanilsaures Barium erhalten werden. Besser gelang die Trennung der Säuren. Ich löste daher das erhaltene Krystallgemisch der Amidosulfobenzolsäuren in viel Wasser und brachte die Lösung durch vorsichtiges Eindampfen zur Krystallisation. Die sich aus der noch sehr verdünnten Lösung ausscheidenden Krystalle wurden, da sie fast frei von Sulfanilsäure waren, beseitigt und die darauf in grossen Blättern krystallisirende Sulfanilsäure mittelst Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt, hierdurch gelang es zugleich das in geringer Menge noch beigemengte Anilinsulfat zu zersetzen und zu entfernen.

Die Gesamtmenge der aus den verschiedenen Krystallisationen der Amidosulfobenzolsäuren zum Zweck der Ausbeuteberechnung dargestellten Bariumsalze betrug 31 g (nicht ganz die Hälfte der theoretischen Ausbeute, es war nicht die gesammte Anilinmenge sulfurirt). An reinem, sulfanilsaurem Barium wurden erhalten 17.1 g, entsprechend 55.2 pCt.

Ich bin bei diesen Versuchen durch Hrn. F. Witting freundlichst unterstützt worden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

369. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit Phenolen und tertiären aromatischen Basen.

II. Mittheilung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVI; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Vor einem Jahre²⁾ habe ich über die bemerkenswerthen Umwandlungen berichtet, welche das durch die eminente Fähigkeit der Farbstoffbildung ausgezeichnete Benzotrichlorid bei seiner Einwirkung auf Phenole und tertiäre aromatische Basen veranlasst. Die wissenschaftliche Bearbeitung des umfangreichen, hier vorliegenden Untersuchungsgebietes musste zunächst das Ziel im Auge haben, aus der Gesamtsumme des Materials die typischen Repräsentanten der beiden Gruppen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 163.

²⁾ Diese Berichte XI, 1236.