

463. E. Nietzki und G. Helbach: Ueber die Einwirkung von Alkalisulfit auf *m*-Dinitrobenzol.

(Eingeg. am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Schon im Jahre 1851 zeigte Piria, dass bei der Einwirkung von Ammoniumsulfit auf α -Nitronaphthalin letzteres zum grössten Theil in Naphthionsäure umgewandelt wird. Aehnliche Reactionen sind seitdem in der Naphtalinreihe wiederholt beobachtet worden, bisher jedoch nicht an Nitrokörpern der Benzolreihe. Vor einiger Zeit beobachtete der Eine von uns, dass *m*-Dinitrobenzol sich durch Behandlung mit einer Lösung von neutralem Natriumsulfit ziemlich glatt in eine Sulfosäure des *m*-Nitranilins umwandeln lässt.

800 ccm einer Lösung von neutralem Natriumsulfit, welche 250 g im Liter enthält, werden mit 85 g *m*-Dinitrobenzol bis zum Schmelzen des Letzteren erhitzt und mittels einer Röhrturbine lebhaft gerührt.

Unter lebhafter Reaction geht nach und nach alles Dinitrobenzol in Lösung und beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt die neue Nitranilinsulfosäure in Form eines schwach bräualich gefärbten Krystallpulvers aus.

Der Umstand, dass die Abscheidung der Säure am besten durch nachträgliches Aufkochen der sauren Flüssigkeit gelingt und dass bei allmählichem Ansäuern der erkalteten Lösung nur wenig davon erhalten wird, lässt auf die Bildung von Zwischenproducten, vielleicht einer Sulfaminsäure, schliessen, doch ist es bisher nicht gelungen, eines solchen habhaft zu werden. Die Sulfosäure bildet ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Sie kann durch Auflösen in Sodalösung und Fällen mit Säure rein erhalten werden und bildet dann fast farblose mikroskopische Nadeln. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° wird sie ziemlich glatt in Schwefelsäure und *m*-Nitranilin gespalten. Durch salpetrige Säure wird sie in eine fast unlösliche Diazoverbindung übergeführt. Das Kaliumsalz der Nitranilinsulfosäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben quadratischen Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2SO_5$.

Procente: N 12.83, S 14.67.

Gef. » » 13.33, » 14.45.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_2SO_5K$.

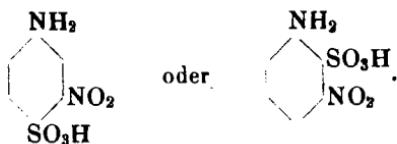
Procente: K 15.27.

Gef. » » 15.03.

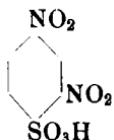
Zur Feststellung der Constitution obiger Säure versuchten wir zunächst die Amidogruppe durch die Griess'sche Reaction zu entfernen. Die schwer lösliche Diazoverbindung wurde bis zur völligen Lösung und zum Aufhören der Stickstoffentwicklung mit Alkohol gekocht. Da die Abscheidung und Reindarstellung der gebildeten Nitrobenzol-

sulfosäure einige Schwierigkeiten bereitete, wurde dieselbe durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Amidosäure verwandelt. Die erhaltene Säure unterschied sich wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit, sowie durch ihren Krystallhabitus von der Sulfanilsäure und konnte schliesslich als *o*-Amidobenzolsulfosäure identifiziert werden.

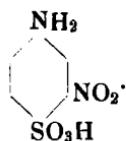
Für eine *m*-Nitranilinsulfosäure, welche beim Entfernen der Amido-gruppe in *o*-Nitrobenzolsulfosäure übergeht, sind zwei Constitutions-formeln möglich:



E. und W. Erdmann¹⁾ erhielten aus dem unsymmetrischen Dinitrochlorbenzol, durch Austausch des Chloratoms gegen eine Sulfo-gruppe, eine Dinitrobenzolsulfosäure, deren Constitution ohne Zweifel der Formel:



entspricht. Wir haben diese Säure der partiellen Reduction unterworfen und erhielten dadurch eine Nitranilinsulfosäure, welche zweifellos mit der unsrigen identisch war. Mit Berücksichtigung der Ortho-stellung zwischen Sulfo- und Nitro-Gruppe muss daher die nachstehende Constitutionsformel für dieselbe als erwiesen angesehen werden:



Die Nitranilinsulfosäure sollte eigentlich mit der von Pohl und Hartung²⁾ beschriebenen identisch sein, denn es ist ziemlich wahrscheinlich, dass beim Behandeln von Metanitranilin mit Pyroschwefelsäure die Sulfo-gruppe in Parastellung zur Amidogruppe tritt. Ge-nannte Chemiker beschreiben jedoch ihre Säure als in Wasser leicht löslich, während die vorliegende fast unlöslich ist.

Uebrigens geht die Einwirkung, selbst der stärksten rauchenden Schwefelsäure, auf Metanitranilin so schwierig vor sich, dass dieselbe kaum ein glatte sein dürfte.

Durch Reduction geht die Nitranilinsulfosäure in die entsprechende *m*-Phenyldiaminsulfosäure über. Dieselbe krystallisiert aus Wasser

¹⁾ D. R. P. 65244.

²⁾ Ann. d. Chem. 205, 102.

in farblosen rhombischen Tafeln, welche sich in der Luft allmählich bräunen. Durch salpetrige Säure wird dieselbe in einen Farbstoff der Phenylenbraunreihe umgewandelt.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_2SO_3$.

Procente: N 14.89, S 17.02.

Gef. » » 15.10, » 16.84.

Auch eine Nitrohydrazinsulfosäure konnte aus der Nitranilinsulfosäure dargestellt werden. Dieselbe verbindet sich mit Salzsäure zu einem Chlorhydrat von der Formel $HSO_3C_6H_3<^{NO_2}_{\text{NH}}\cdot NH_2HCl$.

Analyse: Ber. Procente: N 15.58, S 11.87, Cl 13.17.

Gef. » » 15.80, » 11.36, » 12.69.

Durch Kochen der Diazonitrobenzolsulfosäure mit Wasser konnte ferner die Nitrophenolsulfosäure von der Stellung: $\overset{1}{\text{O}}\text{H}, \overset{3}{\text{NO}_2}, \overset{4}{\text{SO}_3}\text{H}$ erhalten werden. Das saure Kaliumsalz derselben krystallisiert aus heissem Weingeist in gelben Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4NSO_3K$.

Procente: K 15.21, S 12.45, N 5.44.

Gef. » » 15.40, » 12.10, » 5.79.

Basel. Organisches Laboratorium von Prof. Nietzki.

464. J. H. Coste: Grüner Schiefer von Llanberis.

(Eingegangen am 19. October.)

Der Schiefer von Nord-Wales wird für Bauzwecke sowohl in England als auch auf dem Continent hoch geschätzt. Grosse Mengen davon werden von Bangor aus eingeschiff und in dem Snowdon-District gebrochen, wo ganze Berge daraus bestehen. Das Gestein wird in Terrassen durch Sprengen mit Schiesspulver abgebaut. In den grösseren Steinbrüchen werden diese Sprengungen ständig vorgenommen. Da der Schiefer in diesen Gegenden in Masse zur Verfügung steht, so wird er zum Pflastern und sowohl für allgemeine Bauzwecke als auch für seinen haupsächlichsten Zweck, nämlich zum Dachdecken, benutzt.

In Llanberis hat man sogar eine Brücke über einen kleinen Fluss geschlagen, welche aus einer einzigen Schieferplatte besteht. Man kennt zwei gut unterscheidbare Varietäten dieses Schiefers, den gewöhnlichen blauen Schiefer und eine härtere grüne Art; dieser letztere gilt für werthvoller.

Farren und andere harte Pflanzen wachsen frei auf der nackten Oberfläche des Schiefers, indem sie sich einfach mit ihren Wurzeln festhalten. In solchen Fällen muss der Stickstoff aus der Atmosphäre entnommen werden.