

ein Maximum erreicht haben, mit steigender Concentration der Natronlauge (3 und 4 Mol. Natron) ein wenig zurückgehen, ist wohl auf negative Dissociationswärme zurückzuführen. Doch können diese calorimetrischen Messungen wegen der Zersetzlichkeit der Diazolösungen überhaupt nur als Annäherungswerthe betrachtet werden. Bei eventueller genauer Prüfung dieser Verhältnisse von anderer Seite, die sehr erwünscht wäre, ist auf die Gefahr des Manipulirens mit grossen Mengen von Diazoniumchlorid aufmerksam zu machen.

Man ersieht aber schon durch diese calorimetrischen Annäherungsversuche:

Das Hydrat $C_6H_5.N_2.OH$ entwickelt mit Natron eine »Neutralisationswärme«, ganz ähnlich wie eine Säure. Da nun aber Diazoniumchlorid eine starke Base ist, so kann das säureähnlich fungirende Hydrat nicht identisch mit Diazoniumhydrat sein — es muss also bei der Salzbildung das durch Umstellung erzeugte oximähnliche Syndiazohydrat reagirt haben.

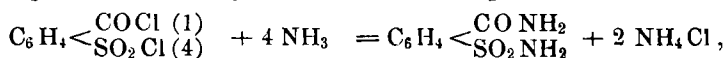
Ein erheblicher Theil dieser Versuche, namentlich die Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit und die calorimetrischen Messungen sind von dem Einen von uns (Davidson) in Ostwald's Laboratorium und unter specieller Mitwirkung des Hrn. Dr. Bredig ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle unser bester Dank abgestattet sei.

267. R. List und M. Stein: Ueber die isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure, ein interessanter Fall von Tautomerie.

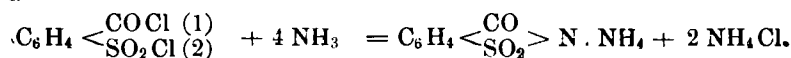
(Eingeg. am 13. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon vor längeren Jahren haben wir uns auf Veranlassung von C. Fahlberg mit dem näheren Studium des Patentes 35717 zur Darstellung des Benzoësäuresulfinides aus Sulfobenzoësäure beschäftigt. Nach diesem Verfahren erhält man durch Chloriren eines trocknen Gemisches der Alkalisalze der *o*- und *p*-Sulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid die Dichloride beider Säuren, die gegen trocknes Ammoniak ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

Während das *p*-Sulfobenzoësäuredichlorid glatt in das Diamid übergeführt wird, entsprechend der Gleichung:



gibt das *o*-Dichlorid das Ammonsalz des Benzoësäuresulfinids:



Das Paradiamid ist unlöslich in Wasser, das Ammoniumsalz des Sulfinids sehr leicht löslich. Durch Filtriren der wässrigen Lösung und Fällen des Filtrates mit Mineralsäuren erhält man mithin reines Benzoësauresulfinid.

Als wir zum näheren Studium dieser Reaction vom reinen *o*-sulfobenzoësauren Kalium ausgingen, zeigte es sich, dass die Ausbeute an Benzoësauresulfinid weit hinter der nach der Gleichung theoretisch möglichen zurückblieb. Sie bewegte sich beständig in den Grenzen von 30–40 pCt. der Theorie. Da nun das Chlorid selbst aus dem Kaliumsalz in guter Ausbeute entstand, so musste die Reaction des Chlorids mit Ammoniak noch in anderem Sinne, als es die Gleichung ausdrückt, verlaufen.

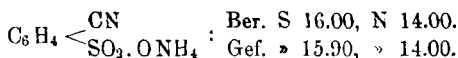
Wenn man ein Molekül saures *o*-sulfobenzoësaures Kalium mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid verreibt, so wirken beide sofort heftig auf einander ein unter Bildung von *o*-Dichlorid, Phosphoroxychlorid, Chlorkalium und Salzsäure. Das gebildete Chlorkalium und Phosphoroxychlorid werden durch Schütteln mit Eiswasser entfernt, wobei die Temperatur unter $+20^{\circ}$ zu halten ist, da das Dichlorid sehr empfindlich gegen Wasser ist, und das ölige Chlorid mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das Dichlorid stellt dann ein schweres, weingelbes Oel dar, vom spec. Gewicht 1.537 bei 15° , welches in starker Kältemischung allmählich fest wird, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmilzt.

Wird dieses Chlorid in ätherischer Lösung auf festes kohlen-saures Ammoniak gegossen, so tritt eine lebhafte Reaction ein. Verreibt man das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbad und nimmt die Masse mit wenig Wasser auf, so erhält man eine stark süsse, klare Lösung, aus der Salzsäure das Sulfinid in einer Ausbeute von 30–40 pCt. der Theorie ausfällt.

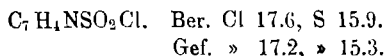
Um nun Aufschluss über das Reactionsproduct der fehlenden 60–70 pCt. zu erhalten wurde die vom Sulfinid abfiltrirte Lösung zur Entfernung des in derselben noch vorhandenen Sulfinids zunächst mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, und die freie Salzsäure durch Ammoniak neutralisirt. Das Chlorammonium wurde durch Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in die heisse Lösung zerstört, vom gebildeten Chlorsilber wurde abfiltrirt, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelammonium gefällt und die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft.

Aus der stark eingeeengten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt

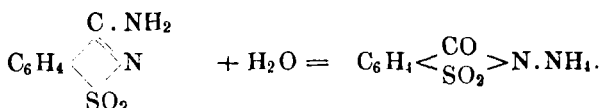
wurden. Die Analyse ergab, dass es das Ammoniumsalz der *o*-Cyanbenzolsulfonsäure war:



Beim Behandeln des Salzes mit Phosphorpentachlorid entstand ein festes Chlorid, das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid, welches, aus Aether umkrystallisirt, in grossen Krystallen vom Schmp. 69—70° erhalten wurde.



Das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid wurde bereits von Jesurun¹⁾ als Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Benzoësauresulfinid gewonnen. Der von uns erhaltene Körper stimmte mit dem Jesurun'schen vollkommen überein. Wie dieser gab er mit Ammoniak Pseudosaccharinamid²⁾, welches durch Kochen mit Soda quantitativ in Benzoësauresulfinid übergang:



Die Reactionsproducte von Ammoniak auf das ölige Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure sind demnach Benzoësauresulfinidammonium und *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium. Schliesst man aus beiden Producten auf die Constitution des Chlorides, so kommt man zu der Schlussfolgerung, dass das ölige *o*-Sulfobenzoësäurechlorid eine Mischung von zwei isomeren Chloriden ist, von denen das eine eine symmetrische Structur, entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COCl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array}$, das andere eine

unsymmetrische: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} : \text{Cl}_2 \\ \text{O} \\ \text{SO}_2 \end{array}$ besitzt. Das symmetrische Dichlorid

liefert intermediär ein Diamid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, welches sich sofort in das Ammoniumsalz des Benzoësauresulfinids umlagert, das unsym-

metrische Dichlorid ein unsymmetrisches Diamid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \text{O} \\ \text{SO}_2 \end{array}$,

das sogleich in *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium übergeht. Von dem symmetrischen Chlorid sind nach den Versuchen ca. 30—40 pCt., von dem unsymmetrischen 60—70 pCt. im Rohchlorid enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2288.

²⁾ ibid. 26, 2296.

Inzwischen sind von Remsen und seinen Schülern verschiedene Untersuchungen über die Chloride der Sulfobenzoësäure angestellt und veröffentlicht worden¹⁾. Es ist Remsen geglückt, direct aus dem Rohchlorid die beiden isomeren Chloride zu isoliren, von denen er dem einen, vom Schmp. 79°, die symmetrische, dem andern, vom Schmp. 21—22°, die unsymmetrische Constitution zuspricht.

Wie wir festgestellt haben, hat Remsen nur das Chlorid vom Schmp. 79° im Zustande völliger Reinheit in den Händen gehabt, während sein unsymmetrisches Chlorid ein Gemenge von symmetrischem und unsymmetrischem gewesen ist. Der Schmelzpunkt des reinen unsymmetrischen Chlorids liegt bei 40°. Die Schlussfolgerungen, die Remsen aus den Reactionen seines niedrig schmelzenden Chlorides zieht, sind daher falsch. Da die Untersuchungen Remsen's ausserdem viele Unrichtigkeiten enthalten, der Forscher aber selbst in seiner letzten Untersuchung aus dem Jahre 1896 die Richtigkeit seiner früheren Beobachtungen versichert, so sehen wir uns veranlasst, unsere Versuchsergebnisse, die zum grössten Theil vor den Publicationen Remsen's und seiner Schüler fertig abgeschlossen waren²⁾, hiermit zu veröffentlichen. Ehe wir auf die näheren Reactionen beider Chloride eingehen, möchten wir vorausschicken, dass wir in den beiden physikalisch durchaus verschiedenen Chloriden ein hochinteressantes Beispiel tautomerer Verbindungen haben. Jedes einzelne Chlorid reagirt bald im Sinne der symmetrischen Structur, $\begin{matrix} \cdot \text{COCl} \\ \cdot \text{SO}_2\text{Cl} \end{matrix}$, bald im

Sinne der unsymmetrischen $\begin{matrix} \text{C}:\text{Cl}_2 \\ \text{SO}_2 > \text{O} \end{matrix}$. Aehnliche merkwürdige Fälle von Tautomerie sind neuerdings für die Chloride gewisser zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäure und Phtalsäure, festgestellt worden³⁾. Ihrer Art nach sind diese Fälle analog den Tautomerieerscheinungen beim o-Phtalaldehyd, welches sich leicht in Phtalid umlagert, oder den Tautomerieen der o-Phtalaldehydsäuren, die bald als Aldehyde, bald als Oxylactone⁴⁾ reagiren.

W. Wislicenus hat für diese analogen Tautomerieerscheinungen den Namen »Lactontautomerie« vorgeschlagen⁵⁾. Während jedoch bei der Phtalsäure und Bernsteinsäure nur eine Chloridform existenzfähig ist, die im tautomeren Sinne reagirt, sind bei der o-Sulfobenzoësäure beide desmotrope Formen vorhanden. Da jedoch jedes Chlorid

¹⁾ Americ. chem. Journ. 17, 308; 18, 790.

²⁾ Noch schwebende Patentanmeldung F 8527 VI 112 b vom 24. April 1895.

³⁾ Diese Berichte 21, Ref. 610; 24, Ref. 319.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2030.

⁵⁾ F. Ahrens, Sammlung chemischer Vorträge. Wislicenus, Ueber Tautomerie.

tautomer, d. h. bald im Sinne der symmetrischen, bald im Sinne der unsymmetrischen Formel reagirt, ist es nicht möglich, die Constitution jedes Chlorides mit Hülfe der chemischen Umsetzungen sicher zu stellen.

Trotzdem beide Chloride sich durch ihre Reactionen als Atomgruppierungen kennzeichnen, die durch einen intramolekularen Bindungswechsel leicht in einander übergehen, ist es uns bisher nicht geglückt, die beiden Chloride direct in einander überzuführen. Die von Remsen aufgestellte Behauptung, dass das unsymmetrische Chlorid beim Behandeln mit Ammoniak symmetrisches Chlorid gäbe, sich darin umlagere, ist, wie wir später näher darlegen werden, unrichtig. Die beiden desmotropen Formen des Sulfobenzoësäurechlorides weichen in dieser Hinsicht wesentlich ab von den desmotropen Enol- und Keto-Formen der Acetessigsäureester und Acetbernsteinsäureester, von denen sich erstere nach Schiff bei Gegenwart geringer Mengen gewisser Substanzen¹⁾, letztere nach Knorr in Lösung oder im Schmelzfluss²⁾, leicht in einander überführen lassen.

In einem Punkte unterscheiden sich beide Chloride scharf in ihrer Reactionsfähigkeit. Das bei 79° schmelzende Chlorid zeigt in seinem Verhalten zu anderen Reagentien eine gewisse Reactionsträgheit, das bei 40° schmelzende Chlorid reagirt ausserordentlich lebhaft mit anderen Agentien, gleichsam als ob es Bindungen im Zustand starker Spannung enthielte. Wir wollen deshalb die Bezeichnung symmetrisches und unsymmetrisches Chlorid fallen lassen und an Stelle dessen das bei 79° schmelzende Chlorid als »stabiles«, das bei 40° schmelzende als »labiles« bezeichnen.

Darstellung des stabilen Chlorides der *o*-Sulfobenzoësäure.

Remsen und seine Schüler vermochten durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation des Rohchlorides aus Petroläther oder Chloroform bei starker Kälte das Chloridgemenge allmählich in zwei verschiedene Krystallformen aufzulösen, die durch Auslese und Umkrystallisiren gereinigt werden konnten. Es gelang ihnen so, die stabile Form rein zu erhalten. Einen besseren Weg fand Remsen in dem verschiedenen Verhalten der Chloride gegen Ammoniak. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak geht die labile Form sofort in *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium über, die stabile hingegen wird sehr langsam zersetzt und in Benzoësäuresulfonidammonium übergeführt. Wird daher eine chloroformische oder ätherische, stark gekühlte Lösung des Rohchlorides nur kurze Zeit mit verdünntem wässrigem Ammoniak geschüttelt, bis die wässrige Lösung eben süß zu schmecken beginnt,

¹⁾ Diese Berichte 31, 602.

²⁾ Diese Berichte 30, 2389.

die ätherische Schicht dann rasch mit Salzsäure geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und verdunsten gelassen, so krystallisiren daraus grosse Krystalle mit hohlen, unvollständig ausgebildeten Flächen, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 79° schmelzen. Der Schmelzpunkt ändert sich beim weiteren Umkrystallisiren aus Petroläther oder nochmaliger Behandlung der ätherischen Lösung nicht mehr. In Aether und Chloroform ist das Chlorid sehr leicht löslich, in heissem Petroläther schwer löslich und krystallisirt daraus beim raschen Erkalten in Nadeln, beim langsamen Verdunsten in grösseren, tafelfartigen Krystallen. Die Krystalle verwittern allmählich an der Luft und gehen unter Salzsäureabgabe in *o*-Sulfobenzoëssäure über.

Auch das verschiedene Verhalten beider Chloride gegen Alkohol in der Kälte bietet, wie wir später sehen werden, ein Mittel, aus dem Rohchlorid das reine stabile Chlorid darzustellen.

Darstellung des labilen Chlorides der *o*-Sulfobenzoëssäure.

Der Weg zur Isolirung der reinen Chloride durch fractionirte Krystallisation des Rohchlorides aus Petroläther in der Kälte führt wohl zur reinen stabilen Form, nicht aber zur reinen labilen. Man erhält sie immer nur in Büscheln von Nadelchen vom Schmp. $21-22^{\circ}$, der sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht ändert. Das so erhaltene unsymmetrische Chlorid Remsen's stellt ein constantes Gemenge von stabiler und labiler Form dar.

Zur Gewinnung der reinen labilen Form führte uns das verschiedene Verhalten beider Chloride bei höherer Temperatur unter vermindertem Druck. Bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, zerfallen beide Chloride glatt in *o*-Chlorbenzoylchlorid und schweflige Säure. Dieselbe Zersetzung erleidet das stabile Chlorid auch beim Erhitzen unter vermindertem Druck, während die labile Form unter diesen Verhältnissen unzersetzt destillirt.

Das ölige Rohchlorid wurde bei 20—30 mm Druck im Paraffinbad destillirt. Die Vorlage enthielt ein schwach gelb gefärbtes Oel, das in der Hauptsache aus labilem Chlorid und *o*-Chlorbenzoylchlorid bestand. Beim Abkühlen des Destillats in einer Kältemischung schied sich das labile Chlorid in prächtigen Krystallen von tafelfartigem Habitus ab. Dieselben wurden durch Absaugen und Abpressen getrennt und aus Aether oder viel Petroläther umkrystallisirt. Das labile Chlorid schmilzt bei 40° . Der Schmelzpunkt bleibt auch bei mehrfachem Umkrystallisiren constant.

$C_7H_4SO_3Cl_2$. Ber. Cl 29.7, S 13.4.

Gef. » 29.6, • 13.5.

Zum Nachweise des aus dem stabilen Chlorid entstandenen *o*-Chlorbenzoylchlorids wurde ein Theil des Destillates mit Wasser gekocht. Hierbei schied sich *o*-Chlorbenzoëssäure in charakteristischen

Nadeln vom Schmp. 137^0 aus. Mit wässrigem Ammoniak gab das Destillat *o*-Chlorbenzamid (Schmp. 139^0).

Noch auf andere Weise ist es uns geglückt, die labile Form des Chlorides zu erhalten. Werden neutrales *o*-sulfobenzoësaures Kalium und Phosphoroxychlorid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte gemischt und im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 130^0 erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen weder Druck, noch Geruch nach schwefliger Säure und Chlorbenzoylchlorid. Der Rohrinhalt, mit Eiswasser aufgenommen, hinterlässt ein festes Chlorid, das, aus Petroläther umkrystallisirt, die bekannten Krystalle des labilen Chlorides vom Schmp. 40^0 zeigt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie, wenn man den Process nach der Gleichung verlaufend annimmt: $C_7H_4SO_5K_2 + POCl_3 = C_7H_4SO_3Cl_2 + KPO_3 + KCl$.

Wir erwarteten, auch aus dem Anhydrid der *o*-Sulfobenzoëssäure, $C_6H_4<\overset{CO}{SO_2}>O^1$), durch mässiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid ausschliesslich zur labilen Chloridform zu gelangen. Der Versuch belehrte uns jedoch, dass gleichzeitig beide Chloride entstanden. P. Fritsch²⁾ glaubt beim Erhitzen des Anhydrides mit Pentachlorid auf 170^0 und Destillation im Vacuum ausser *o*-Chlorbenzoylchlorid die stabile Form erhalten zu haben. Nach obigen Versuchen ist es aber zweifellos, dass nach dieser Art der Darstellung nur die labile Form entstehen kann und das gebildete *o*-Chlorbenzoylchlorid nur auf die Zersetzung der stabilen Form zurückzuführen ist.

Das labile Chlorid ist sehr leicht löslich in Aether und Chloroform, leichter löslich als das stabile in heissem Petroläther, woraus es in centimeterlangen, prismatisch tafelfartigen Krystallen beim Abkühlen und allmählichen Verdunsten der gesättigten Lösung auskrystallisirt.

An der Luft zerfallen die Krystalle rasch unter Bildung von Salzsäure und Sulfobenzoëssäure.

Krystallformen beider Chloride. Hr. Zirngiebl, Assistent des Hrn. Prof. Groth in München, hatte die Güte, beide Chloride krystallographisch und optisch eingehend zu untersuchen. Er kennzeichnet dieselben also:

Labiles Chlorid (Schmp. 40^0). Krystallform: rhombisch.
a : b : c = 1.8103 : 1 : 2.0997.

Beobachtete Formen: a(100); c(001); m(110); s(101); t(102); u(103).

Die Krystalle sind nach a(100) tafelfartig und erreichen eine Grösse von 1 qcm bei einer Dicke von 2 mm. Die Reflexe sind gut.

¹⁾ Diese Berichte 22, 758.

²⁾ Diese Berichte 29, 2299.

Weder das Pinakoid (010), noch Pyramidenflächen wurden beobachtet.

Spaltbarkeit nach c (001) ziemlich vollkommen; Ebene der optischen Axen a (100); Axenwinkel $60^{\circ} 57'$ in Luft. Spitze Bisectrix $c = \text{Axe}$. Doppelbrechung sehr stark, negativ $r > \varrho$.

Stabiles Chlorid (Schmp. 79°). Krystallsystem: monoklin. $a:b:c = 1.8521:1:2.0057$. $\beta = 89^{\circ} 28'$.

Beobachtete Formen: a (100); b (010); c (001); m (110); n (210); s (101); t (102); v ($\bar{1}01$); p ($\bar{1}22$).

Die Krystalle gleichen den vorigen in manchen Exemplaren vollständig im Habitus. Kleine Krystalle sind aber gewöhnlich nach dem vorderen und hinteren Hemidoma keilförmig ausgebildet und zeigen dann die Symmetrieebene b (010) und die hintere Hemipyramide p ($\bar{1}22$) sehr schön, während die Basis fast vollständig fehlt. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene um 1° gegen die c -Axe geneigt im stumpfen Winkel β , Axenwinkel $60^{\circ} 10'$ in Luft. Spitze Bisectrix $b = \text{Axe}$. Doppelbrechung sehr stark, positiv $r > \varrho$.

Vergleichende Winkeltabelle:

	Labiles Chlorid			Stabiles Chlorid		
	Kanten	Gemessen	Berechnet	Kanten	Gemessen	Berechnet
$a:m$	(100):(110)	* $61^{\circ} 5'$	—	(100):(110)	* $61^{\circ} 38'$	—
$a:s$	(100):(101)	* $40^{\circ} 46'$	—	(100):(101)	* $42^{\circ} 31'$	—
$a:v$	—	—	—	(100):($\bar{1}01$)	* $43^{\circ} 1'$	—
$a:t$	(100):(102)	$59^{\circ} 52'$	$59^{\circ} 53'$	(100):(102)	61°	$61^{\circ} 8'$

* Die Werthe wurden zur Berechnung benutzt.

Somit zeigen die Krystallformen beider Chloride eine ganz überraschende Aehnlichkeit. Die Krystalle des monoklin krystallisirenden stabilen Chlorides nähern sich in ihren Symmetrieverhältnissen, sowohl in rein geometrischer, als optischer Beziehung, ganz auffallend den Krystallen des rhombisch krystallisirenden, labilen Chlorides.

Versuche zur Ueberführung der Chloride in einander. Bei der ausserordentlichen Annäherung der krystallographischen Formen sollte man erwarten, durch Locken mit Krystallen der einen Form in der Lösung der anderen einen richtenden Einfluss auszuüben. Alle nach dieser Richtung unternommenen Versuche waren erfolglos. Wirft man die Krystalle der einen Form in die Lösung der anderen, so krystallisirt ein Mischproduct aus, dessen Schmelzpunkt zwischen beiden Chloriden liegt. Mischt man die reinen Chloride trocken im Verhältniss, wie sie im Rohchloride vorhanden

sind, so verflüssigt sich die Masse unter schwacher Wärmeabgabe, und es entsteht ein Oel von den Eigenschaften des ursprünglichen Rohchlorids. Auch durch Erhitzen auf höhere Temperatur ist es nicht möglich, beide Chloride in einander überzuführen.

Ebenso wenig vermögen chemische Eingriffe: Zufügung von geringen Mengen von Reagentien, wie Wasser, Alkohol und Ammoniak, die eine Reaction im Sinne einer bestimmten Constitution begünstigen, auf die Lösung jedes Chlorides einen bestimmenden Einfluss auszuüben. Nach dem Verdunsten krystallisirt immer das gelöste Chlorid unverändert in seinen Eigenschaften heraus. Nach der früher erwähnten Darstellung für die labile Form erschien es nicht ausgeschlossen, dass die stabile Form durch längeres Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in die labile überginge. Das stabile Chlorid wurde jedoch durch Phosphoroxychlorid garnicht verändert.

Verhalten der Chloride gegen Wasser: Beide Chloride zersetzen sich allmählich mit kaltem Wasser in *o*-Sulfobenzoësäure und Salzsäure, die labile Form bei weitem schneller, als die stabile; in kochendem Wasser geht diese Zersetzung beim labilen explosionsartig, beim stabilen rasch vor sich.

Verhalten gegen Ammoniak: Das stabile Chlorid zersetzt sich in der Kälte mit wässrigem Ammoniak sehr langsam. Erst beim Kochen damit liefert es quantitativ das Ammoniumsalz des Benzoësäuresulfonids. Die labile Form zersetzt sich sofort, schon in der Kälte, explosionsartig, mit starkem Zischen und grosser Wärmeabgabe. Hierbei entsteht in der Hauptsache *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium neben geringen Mengen Benzoësäuresulfonidammonium. Auch Remsen hat die Bildung beider Producte beobachtet. Er hat ferner gefunden, dass sein niedrig schmelzendes Chlorid (Schmp. 21—22°), in Aether gelöst, kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, in der ätherischen Lösung ein Chlorid zurückliess, welches beim Verdunsten des Aethers Krystalle vom Schmp. 78—79°, also die stabile Chloridform, gab. Aus diesen Beobachtungen folgert Remsen¹⁾, dass sich die »labile« Form durch Ammoniak in die »stabile« umwandle. Für uns ist diese Reaction der beste Beweis, dass Remsen's niedrig schmelzendes Chlorid ein Gemenge von labiler und stabiler Form war. Das reine labile Chlorid vom Schmp. 40° vermag sich nicht in die stabile Form mit Ammoniak umzulagern. Allerdings reagirt es mit Ammoniak in tautomerem Sinne. Man erhält neben dem Hauptproduct, *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium, ca. 7—8 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Benzoësäuresulfonidammonium. Zerstört man aber in einer ätherischen Lösung des reinen labilen Chlorids durch ganz kurzes Schütteln mit Ammoniak das Chlorid partiell, so

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 18, 806.

erhält man durch Verdunsten der ätherischen Lösung immer wieder die charakteristischen Krystalle der labilen Form vom Schmp. 40° , keine Spur des stabilen Chlorides, wie folgender Versuch beweist:

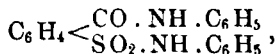
10 g labiles Chlorid (Schmp. 40°) wurden in Aether gelöst und die stark durch Eis gekühlte ätherische Lösung erst mit stark verdünntem wässrigem Ammoniak, darauf mit Salzsäure geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieben 3.48 g Chlorid vom Schmp. 40° , die durch Umkrystallisiren aus Petroläther 1.98 g der charakteristischen Krystalle der labilen Form gaben. Die wässrige Lösung gab, eingedampft und gefällt, 0.31 g Sulfid = 7.3 pCt. der Theorie. Das so gewonnene labile Chlorid lieferte in gleicher Weise mit Ammoniak geschüttelt 0.12 g Sulfid = 8 pCt. der Theorie, die übrige Menge labilen Chlorids war völlig in *o*-cyanbenzolsulfosaures Ammonium übergeführt. Man könnte den Einwand machen, dass die labile Form vom Schmp. 40° ein constantes Gemenge beider Chloride mit, obigen Versuchen entsprechend, 8 pCt. stabilem Chlorid sei. Dieser Einwand wird aber dadurch widerlegt, dass beim partiellen Zersetzen des labilen Chlorids mit Ammoniak sich der Schmelzpunkt nicht ändert. Bei der ausserordentlichen Reactionsverschiedenheit der Chloride gegen Ammoniak hätte sich unbedingt die stabile Form, wenn sie vorhanden wäre, anreichern und der Schmelzpunkt ändern müssen.

Das aus Alkohol in Nadeln krystallisirende *o*-cyanbenzolsulfosaure Ammonium, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} < \text{SO}_2 \cdot \text{ONH}_4$, lässt sich nach unseren Versuchen aus den ammoniakalischen Mutterlaugen von der Herstellung des stabilen Chlorids leicht rein erhalten, wenn man diese zur Trockne verdampft und den Trockenrückstand aus 90-procentigem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Wir erklärten uns die Entstehung von Benzoë-säuresulfid neben der Cyanbenzolsulfosäure aus dem labilen Chlorid anfänglich so, dass die *o*-Cyanbenzolsulfosäure selbst leicht in Benzoë-säuresulfid überginge, ähnlich, wie sich nach Hoogewerff und van Dorp¹⁾ *o*-Cyanbenzoëssäure in Phtalimid umwandeln lässt. Die in dieser Richtung angestellten Versuche, durch Erhitzen auf höhere Temperatur und unter Druck die *o*-Cyanbenzolsulfosäure in Benzoë-säuresulfid überzuführen, hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg.

Verhalten gegen Anilin. Reagirt schon die labile Form des Chlorids gegen Ammoniak im zweifachen Sinne, so treten im Verhalten gegen Anilin die Erscheinungen der Tautomerie bei beiden Formen auf. Nach Remsen's Untersuchungen entstehen bei der Einwirkung von Anilin auf die Chloride die Körper:

¹⁾ Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas 11, 84.

1. ein symmetrisches Anilinproduct der Constitution

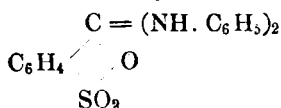


das eigentliche *o*-Sulfobenzoësäureanilid vom Schmp. 195°. Es ist in Alkohol und Aether und wässrigen Aetzalkalien leicht löslich, in Wasser unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in Nadeln;

2. das um ein Anilinmolekül ärmere *o*-Sulfobenzoësäureanil

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, der Phenyläther des Benzoësäurenulfinids; krystallisirt aus Alkohol und Aether in Nadeln vom Schmp. 189–190°, ist in kochendem Wasser und wässrigen Alkalien vollkommen unlöslich;

3. ein unsymmetrisches Anilinproduct der Constitution



Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 270–280°, ist löslich in Alkohol und Aether, daraus in prismatischen Krystallen krystallisirend, löslich in wässrigen Alkalien und kochendem Wasser. Aus Wasser krystallisirt es in würfelförmigen Formen.

Die Constitution der drei Anilinproducte ist eingehend von Remsen begründet worden. Durch eine höchst interessante Reaction ist es ihm gelungen, das symmetrische Anilinproduct in das unsymmetrische überzuführen und dadurch die Beziehung beider Anilide klarzulegen. Beide Anilinproducte gehen beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in



dasselbe Dianil der Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \end{array}$ vom Schmp.

189.5° über, welches durch anhaltendes Kochen mit Eisessig in das unsymmetrische Anilinproduct umgewandelt wird¹⁾.

Hinsichtlich der Darstellung der Anilinproducte haben wir uns genau an Remsen's Vorschrift gehalten, haben aber im Gegensatz zu ihm gefunden, dass sowohl die stabile, als auch die labile Chloridform alle drei Anilinproducte giebt. Nach Remsen entsteht aus dem stabilen Chlorid nur das symmetrische Anilinproduct. Wir erhitzen 10 g des in Aether gelösten, reinen, stabilen Chlorids mit 18 g Anilin auf dem Wasserbad. Die Reaction trat erst allmählich ein, nachdem aller Aether verdunstet war. Die Masse wurde fest. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins wurde sie mit Salzsäure-haltigem Wasser gewaschen, abgesaugt und der noch feuchte Rückstand in Alkohol

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 18, 809.

gelöst. Die concentrirte alkoholische Lösung gab beim Erkalten zwei verschiedene Krystallformen, die leicht mechanisch zu trennen waren: in der Hauptsache compacte Krystalle, die sich durch weiteres Umkrystallisiren als symmetrisches Anilinproduct vom Schmp. 195° erwiesen, ferner leichte Nadelchen und Blättchen vom Schmp. $189-190^{\circ}$, unlöslich in kalter Natronlauge, das *o*-Sulfobenzoësäureanil, und endlich, aus den Mutterlaugen durch weiteres Einengen, weisse, in Natronlauge lösliche Warzen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren die charakteristischen Formen des unsymmetrischen Anilids gaben. Die drei Anilinproducte entstanden in folgenden Mengen:

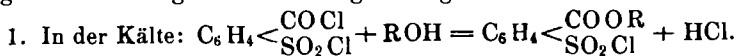
10 g stabiles Chlorid gaben 4.96 g symmetrisches Anilid, 1.98 g Sulfobenzoësäureanil, 3.39 g unsymmetrisches Anilid.

Das labile Chlorid reagirt ausserordentlich heftig mit Anilin, sodass es geboten erscheint, das Chlorid in viel Aether zu lösen und das Anilin allmählich in die stark gekühlte, ätherische Chloridlösung einzutragen. Bei der Reaction scheiden sich die Anilinproducte sofort aus. Im Uebrigen war die Behandlung wie beim stabilen Chlorid. Das Mengenverhältniss der entstehenden drei Anilinproducte stellt sich beim labilen Chlorid wie folgt:

Aus 10 g labilem Chlorid wurden erhalten: 5.42 g symmetrisches Anilid, 1.34 g Sulfobenzoësäureanil, 6.31 g unsymmetrisches Anilid.

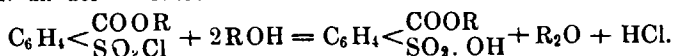
Die Versuche wurden vielfach wiederholt, ohne andere Resultate zu geben. Remsen führt die Bildung des symmetrischen und unsymmetrischen Anilids aus der labilen Form bei der Einwirkung von Anilin, ähnlich wie bei der Reaction mit Ammoniak, auf die Umwandlung des labilen in das stabile Chlorid zurück. Diese Schlussfolgerung erscheint uns nicht richtig. Das Verhalten beider Chloride gegen Anilin ist analog dem Verhalten gegen Ammoniak. Das stärkere Hervortreten der tautomeren Erscheinungen bei der Einwirkung von Anilin auf beide Chloride ist eine Folge der geringeren Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Ammoniak, sobald diese durch Phenylgruppen vertreten sind.

Verhalten gegen Alkohol: Die Einwirkung von Alkohol auf das Rohchlorid ist von Remsen und Dohme¹⁾ näher studirt worden. Sie geben dafür folgende Reaktionsgleichungen:



Es bildet sich das Estersulfochlorid. Bei längerem Kochen mit überschüssigem Alkohol schreitet die Reaction weiter. Es entsteht die Estersulfosäure.

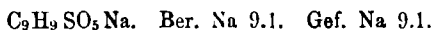
2. In der Wärme:



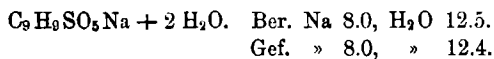
¹⁾ Americ. Chem. Journ. 11, 341.

Dohme hat so einige Estersulfochloride und Estersäuren, sowie deren Salze dargestellt und beschrieben. Für uns kommt nur die Frage in Betracht, ob sich beide Chloride verschieden gegen Alkohol verhalten. Im Allgemeinen gelten für beide Formen obige Gleichungen. Nur reagirt das labile Chlorid mit Alkohol ungleich heftiger, als das stabile. Es bildet sich aus ersterem sofort unter starker Erwärmung das Estersulfochlorid. Das Sulfochlorid ist ziemlich empfindlich gegen Alkohol und Wasser und geht damit schon nach geringem Erwärmen oder längerem Stehen in der Kälte in die Estersulfosäure über.

Bei der geringen Reactionsfähigkeit des stabilen Chlorids gegen Alkohol, gelingt es deshalb nicht, das intermediär gebildete Estersulfochlorid zu fassen. Löst man das reine stabile Chlorid in Alkohol, so geht es ohne Erwärmen in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser den grösseren Theil des Chlorids unverändert zurück, während das Estersulfochlorid aus dem in Reaction getretenen Theile schon in die Estersulfosäure umgewandelt ist, die in Wasser leicht löslich ist. Erhitzt man hingegen die alkoholische Lösung des stabilen Chlorids kurze Zeit, so schreitet die Reaction immer gleich bis zur Bildung der Estersulfosäure fort. Aus der nur in Form eines stark sauren Syrups erhältlichen Estersulfosäure lässt sich leicht das schön krystallisirende Natriumsalz gewinnen. Neutralisirt man die bei der Einwirkung von Alkohol auf die Chloride erhaltenen Lösungen, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, mit Soda, bringt die Lösungen zur Trockne, extrahirt den Trockenrückstand mit Alkohol und versetzt die alkoholischen Lösungen mit Aether bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich seidenglänzende Nadelchen von *o*-äthylsulfobenzoësaurem Natrium vom Schmp. 206—207° aus.



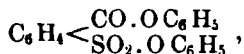
In Wasser ist das Natriumsalz ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt daraus mit 2 Molekülen Krystallwasser:



Das Esternatriumsalz lässt sich rasch aus beiden Chloriden erhalten, wenn man die alkoholische Lösung derselben mit alkoholischem Natron versetzt. Beim labilen Chlorid scheidet sich sofort, beim stabilen erst bei längerem Erwärmen Kochsalz ab. Das Filtrat davon giebt, mit Aether versetzt, die bekannten Nadelchen des Natriumsalzes. Das Esternatriumsalz giebt beim Chloriren mit Phosphorpentachlorid dasselbe Estersulfochlorid, welches aus dem labilen Chlorid mit Alkohol erhalten wird. Das Estersulfochlorid wird durch trocknes Ammoniak in den von uns schon früher beschriebenen *o*-Sulfamin-

benzoësäureester¹⁾ übergeführt, der, mit kohlensauen Alkalien gekocht, glatt in das Alkalisalz des Benzoësäuresulfinids umgewandelt wird. Man kann daher aus dem Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoësäure durch auf einander folgende Behandlung mit Alkohol und trockenem gasförmigem resp. kohlensaurem Ammoniak und Kochen des erhaltenen Zwischenproductes mit Soda, sowie Fällen der Lösung mit Salzsäure Benzoësäuresulfinid in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Das verschiedene Verhalten beider Chloride gegen Alkohol bietet ein bequemes Mittel, aus dem Rohchlorid rasch zum reinen stabilen Chlorid zu gelangen.

Verhalten gegen Phenol: Entsprechend wie mit Alkohol, so reagiren die Chloride auch mit Phenol. Auch diese Reaction ist schon von Remsen studirt worden; wir sind aber zu anderen Endproducten gelangt. Remsen behandelt das Reactionsproduct der Chloride mit Phenol mit Ammoniak und isolirt schliesslich bei beiden Chloriden die gleichen Körper: 1. den *o*-Sulfobenzoësäurediphenylester,



und 2. den *o*-Sulfaminbenzoësäurephenylester $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

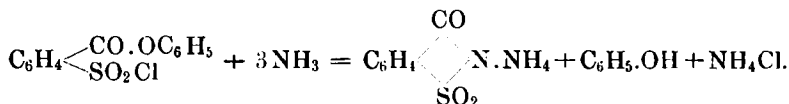
Ersterer krystallisirt in Nadeln und Blättchen vom Schmp. 117–118°, letzterer in Nadeln vom Schmp. 131–132°. Remsen schliesst hieraus, dass beide Chloride mit Phenol dasselbe Phenylesterchlorid geben: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} \end{smallmatrix}$, welches, mit Phenol weiter reagirend, partiell in den Diphenylester umgewandelt wird. Remsen vermochte nicht das primär gebildete Chlorid zu isoliren, wohl aber durch Behandeln mit Ammoniak das Amid, aus dessen Bildung er auf die Existenz des Chlorides schliesst.

In der That verläuft die Reaction bei beiden Chloriden in dem von Remsen vermutheten Sinne. Jedoch gelingt es leicht, sowohl das ziemlich beständige Phenylesterchlorid als auch den Diphenylester rein zu erhalten. Die beiden Chloride unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Phenol nur darin, dass die labile Form wiederum viel reactionsfähiger ist, und man bei den von Remsen vorgeschriebenen Bedingungen aus der labilen Form vorwiegend das Phenylesterchlorid neben geringen Mengen Diphenylester, bei der ziemlich reactionsträgen, stabilen Form vorwiegend Diphenylester und wenig Chlorid enthält. Wie wir gefunden haben, reagirt das einmal fertig gebildete Phenylesterchlorid erst bei höherer Temperatur (140–150°) mit Phenol unter Bildung des Diphenylesters. Wir haben die von Remsen vorgeschriebene Temperatur (40–45°) für das

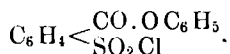
¹⁾ Diese Berichte 20, 1601.

Erhitzen von Phenol und Sulfobenzoësäurechlorid innegehalten. Es war daher natürlich, dass das aus dem labilen Chlorid entstehende Phenylesterchlorid sich kaum noch mit dem vorhandenen überschüssigen Phenol umsetzte.

Hingegen haben wir uns trotz der sorgfältigsten Versuche vergeblich bemüht, den von Remsen dargestellten *o*-Sulfaminbenzoësäurephenylester zu fassen. Nach unseren Versuchen scheint der Ester überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Wir erhielten ihn weder, als wir genau nach der Vorschrift Remsen's das Reactionsproduct von Phenol und Chlorid mit wässrigem Ammoniak behandelten, noch beim Zusammenbringen des reinen Phenylesterchlorides mit Ammoniakwasser. In der Kälte, wie man auch immer verfährt, tritt keine Reaction zwischen Esterchlorid und Ammoniak ein. Bei der geringsten Erwärmung aber findet Abspaltung der Phenolgruppe statt, und man erhält das Ammoniumsalz des Benzoësäuresulfinids:



Die Darstellung der Phenolproducte geschah auf folgendem Wege. Ein Molekül Chlorid wurde mit zwei Molekülen Phenol einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Bei dem labilen Chlorid entweichen sofort Ströme von Salzsäure, beim stabilen allmählich. Die Masse färbte sich dunkelrothgelb. Das flüssige Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, worin es sehr bald erstarrte. Der in geringen Mengen bei der Reaction gebildete Farbstoff, der, in Alkalien mit carminrother Farbe löslich, wahrscheinlich das dem Phenolphthaleïn entsprechende Sulfobenzoësäurederivat darstellt, wurde durch Decantiren mit heissem Wasser entfernt. Der blassgelbe Rückstand löst sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig in zwei verschiedene Krystallformen auf. Das in schweren, prismatischen Krystallen krystallisirende Phenylesterchlorid lässt sich durch Abschlämmen sehr leicht von dem in Nadelchen und Blättchen krystallisirenden Diphenylester trennen. Das *o*-Phenylsulfobenzoësäurechlorid:



krystallisirt aus Eisessig in farblosen, grossen, prismatischen, unsymmetrischen Formen vom Schmp. 103—104°:

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{SO}_4\text{Cl}$. Ber. Cl 11.9, S 10.8.

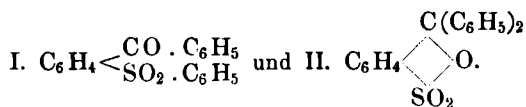
Gef. » 11.9, » 10.5.

In Wasser ist das Chlorid unlöslich und wird selbst beim längeren Kochen damit nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit wässrigen Aetzalkalien wird daraus ziemlich leicht, mit alkoholischen Alkalien sofort die Phenylgruppe abgespalten, was sich durch den Ge-

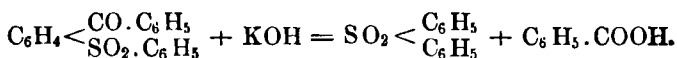
ruch und die Reaction mit Brom leicht nachweisen lässt. In Folge dessen gelingt es nicht, die freie Carboxyphenylbenzolsulfosäure zu isoliren.

Aus gleichem Grunde ist es unmöglich, das Amid dieser Säure darzustellen. Sowohl beim Kochen des Phenylesterchlorids mit Alkalien, als auch mit Ammoniak bilden sich immer geringe Mengen des oben erwähnten Farbstoffs.

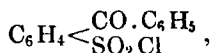
Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. Bei dieser, ebenfalls schon von Remsen studirten Reaction erschien es von vorn herein wahrscheinlich, dass ein symmetrisches und ein unsymmetrisches Condensationsproduct entstehen würden.



Auch bei dieser Reaction zeigt sich der eigenartig tautomere Charakter beider Chloridformen. Im Allgemeinen liefert sowohl das stabile als auch das labile Chlorid nur ein Condensationsproduct, und zwar das symmetrische $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, einen in Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 183—184°. Durch das Verhalten gegen schmelzendes Alkali hat Remsen unzweifelhaft die symmetrische Constitution dieser Verbindung bewiesen. Sie zerfällt, mit Kali geschmolzen, in Diphenylsulfon und Benzoëssäure:



Für die symmetrische Structur spricht ferner der Umstand, dass das primäre Condensationsproduct beider Chloride mit Benzol und Aluminiumchlorid das bei 96—97° schmelzende Monochlorid,



ist, welches bei weiterer Condensation mit Benzol erst das symmetrische Diphenylproduct giebt.

Nur einmal hat Remsen bei der Condensation des labilen Chlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid Krystalle anderer Form vom Schmp. 161—162° erhalten, die er nach der Analyse und auf Grund einer Farbenreaction mit schmelzendem Kali als unsymmetrisches Condensationsproduct, nach Formel II constituirt, ansieht. In seiner letzten Abhandlung stellt er die Bildung eines unsymmetrischen Körpers in Abrede. Inzwischen hat auch Fritsch¹⁾, der sich ebenfalls mit der Condensation des *o*-Sulfobenzoësäurechlorids mit Benzol und

¹⁾ Diese Berichte 29, 2298.

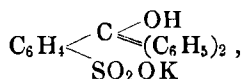
Aluminiumchlorid beschäftigt hat, sowohl den bei 183 — 184° schmelzenden, als auch den bei 162° schmelzenden Körper erhalten.

Wie wir gefunden haben, entsteht das unsymmetrische Condensationsproduct immer nur in sehr geringer Menge, neben dem hauptsächlich gebildeten, symmetrischen Condensationsproduct, ausschliesslich aus dem labilen Chlorid, aber unter Bedingungen, deren nähere Verhältnisse sich vorläufig völlig unserer Controlle entziehen. Am leichtesten zu erhalten ist es, wenn man direct vom Rohchlorid ausgeht. Wird das Rohchlorid, d. i. die Mischung beider Chloride, in der fünf- bis sechs-fachen Menge wasserfreien Benzols gelöst und in die von Aussen gekühlte Lösung die gleiche Menge Aluminiumchlorid eingetragen, so beginnt sich langsam Salzsäure zu entwickeln. Remsen erhitzt hierauf das Reaktionsgemisch kurze Zeit im Wasserbade. Wir haben nun beobachtet, dass, wenn man diese Erhitzung erst nach mehrtägigem Stehen vornimmt, man beide Condensationsproducte isoliren kann.

Nach beendigter Reaction trägt man alles in Salzsäure ein, dunstet das Benzol ab und krystallisirt den festen Rückstand aus Eisessig um. Zunächst krystallisirt das symmetrische Condensationsproduct aus, aus den letzten Mutterlaugen aber in prismatischen Tafelchen das unsymmetrische, welches scharf bei 162° schmilzt:

$C_{19}H_{14}SO_3$. Ber. S 9.9. Gef. S 9.8.

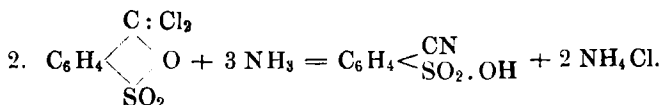
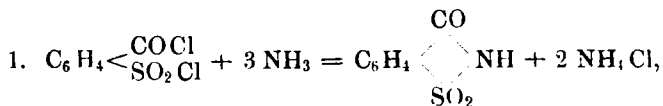
Der Körper ist in Lösungsmitteln wie Benzol, Aether, Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich, als das symmetrische Condensationsproduct. Kocht man ihn mit alkoholischem Kali, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Alkohols und Aufnehmen mit Wasser nichts aus; erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt das ursprüngliche Product als ölige, zu Nadeln erstarrende Masse aus. Durch das Kochen mit alkoholischem Kali wird wahrscheinlich die Lactonbindung gelöst, und es entsteht das Kaliumsalz der Oxyssäure,



welches beim Ansäuern das ursprüngliche Lacton giebt. Analog verhält sich gegen Kali das Diphenylphtalid. Wir beabsichtigen, diese Reaction noch weiter zu studiren und hoffen durch gleichzeitige Reduction mit Zinkstaub zur Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_6H_5)_2 \\ SO_2.OH \end{matrix}$ zu gelangen.

Reduction beider Chloride. Das Vermögen der Chloride, bald im Sinne einer symmetrischen, bald im Sinne einer unsymmetrischen Constitution zu reagiren, tritt am auffälligsten hervor, wenn man das Verhalten derselben gegen Ammoniak mit dem Verhalten bei der Reduction vergleicht. Die im Wesentlichen eindeutig verlau-

fende Reaction mit Ammoniak veranlasste Remsen, für die stabile Form (Schmp. 78—79°) die symmetrische, für die labile Form (Schmp. 21—22°, in Wahrheit 40°) die unsymmetrische Constitution anzunehmen und diese Reaction durch folgende Gleichungen auszudrücken:



Bei der Reduction liefert nun das »symmetrische« Chlorid ausschliesslich einen Körper, der nach allen seinen Reactionen als »Sulfo-

benzid«, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{SO}_2 \end{array}$, anzusprechen ist, das »unsymmetrische« Chlorid

ausschliesslich Thiosalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$. Man hätte das Umgekehrte erwarten sollen: aus dem »unsymmetrischen« Chlorid auch das »unsymmetrische« Reductionsproduct, aus dem »symmetrischen« das »symmetrische«.

Die Reduction verläuft vollständig einheitlich für jedes Chlorid; aus der stabilen Form entsteht nur ein Körper, Sulfobenzid, aus der labilen nur Thiosalicylsäure, gleichviel ob man die Reduction in saurer Lösung (Zink mit Salzsäure oder Essigsäure), neutraler Lösung (Aluminiumamalgam) oder direct elektrolytisch ausführt. Bei der Reduction in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) giebt das labile Chlorid: Thiosalicylsäure, resp. Dithiosalicylsäure, bei dem stabilen Chlorid geht die Reduction weiter und führt, unter Abspaltung der Sulfogruppe, bis zur Benzoëssäure.

Schon im Jahre 1889 hat Deslisle¹⁾ die Reduction des *o*-Sulfo-benzoëssäurechlorids studirt und hierbei ein weisses Pulver von säureartigem Charakter erhalten, welches er auf Grund der Analyse seines Silbersalzes als Thiosalicylsäure bezeichnet.

Auch W. Jones²⁾, ein Schüler Remsen's, hat das Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoëssäure mit Natriumhydrosulfid und Zink und Salzsäure reducirt und in beiden Fällen einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper vom Schmp. 288—290° erhalten, dessen Constitution er jedoch noch offen lässt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2206.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 16, 366.

Ueber die Thiosalicylsäure ist durch die Arbeiten von Gräbe¹⁾ und seinem Schüler Aulich²⁾ Licht verbreitet worden. Gräbe stellte zunächst Dithiosalicylsäure, $S_2(C_6H_4 \cdot COOH)_2$, dar. Er erhielt sie aus der Anthranilsäure durch Diazotirung und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Hierbei bildete sich zunächst ein orangerotes Zwischenproduct, welches durch Alkalien ziemlich glatt unter Stickstoffentbindung in Dithiosalicylsäure überging. Durch Einschliessen derselben mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure und Erhitzen im Rohr auf $115-120^\circ$ erhielt er daraus die Thiosalicylsäure, eine in schwefelgelben Krystallen krystallisirende Substanz vom Schmp. 165° .

Deslisle sowohl als Jones haben zweifellos nur die Dithiosalicylsäure in den Händen gehabt³⁾. Die bei der Reduction primär entstehende Thiosalicylsäure ist äusserst empfindlich gegen Sauerstoff; schon bei kurzem Stehen ihrer Lösungen an der Luft geht sie in Dithiosalicylsäure über.

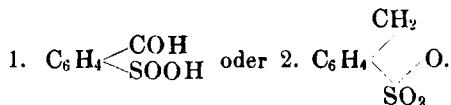
Die Reduction bewerkstelligt man am besten folgendermaassen: Das Chlorid wird in der zehnfachen Menge Aether gelöst und etwa die dreifache Menge Zinkstaub zugesetzt. In die so erhaltene, durch Eis stark gekühlte Lösung lässt man langsam tropfenweise concentrirte Salzsäure einfließen. Die Reaction verläuft im Anfang äusserst stürmisch. Allmählich kann man den Säurezufluss verstärken und die Reduction bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen. Bei der ätherischen Lösung des labilen Chlorides scheidet sich nach und nach eine gelbe Masse aus. Nach zweitägigem Stehen ist alles Chlorid reducirt. Die ausgeschiedene Masse und das noch unzersetzte Zink werden abfiltrirt, der Rückstand und das wässrig-ätherische Filtrat erschöpfend mit Aether extrahirt.

Reduction des stabilen Chlorids: Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, die sich in heissem Alkohol leicht löst und beim Erkalten daraus in spießförmigen Blättchen vom Schmp. $112-113^\circ$ krystallisirt.

$C_7H_6SO_3$. Ber. C 49.4, H 3.5, S 18.8.

Gef. » 49.0, » 3.6, » 18.7.

Seiner Formel nach könnte der Körper constituirt sein:

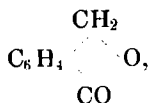


¹⁾ D. R.-P. 69073.

²⁾ P. Aulich, Recherches sur l'acide thiosalicyclique, Dissertation 1893, Genf.

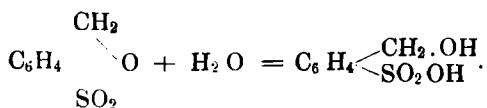
³⁾ Vergl. D. R.-P. 80713.

Im ersteren Falle wäre er der Aldehyd der *o*-Sulfinbenzoesäure, im letzteren das innere Anhydrid der Oxymethylbenzolsulfonsäure, welches seiner Constitution nach vollkommen dem Phtalid



entspräche. Sein Verhalten rechtfertigt nur die Formel 2. Er zeigt keine Aldehydreactionen, besitzt keinen Säurecharakter und entspricht in seinen Reactionen vollkommen dem Phtalid. Wir wollen ihn deshalb »Sulfobenzid« nennen.

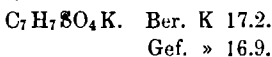
Das »Sulfobenzid« ist in kaltem Wasser unlöslich, aus heissem krystallisirt es in Nadeln, in Alkohol, Aether und Eisessig ist es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich, sodass es durch Umkrystallisiren daraus gereinigt werden kann. Durch längeres Kochen mit Wasser, rascher durch Erhitzen mit kohlensauen Alkalien und Aetzkalkalien wird es gleich dem Phtalid aufgespalten und geht in die entsprechende Oxyssäure resp. deren Salze über:



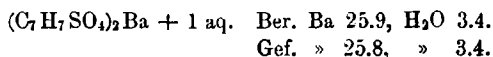
Die freie Oxymethylbenzolsulfonsäure lässt sich direct titriren. 6 g Sulfobenzid, mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, verbrauchten 70.5 ccm $\frac{1}{2}$ -Norm.-Kalilauge, ber. 70.6 ccm.

Es gelang nicht, die freie Säure selbst krystallisirt zu erhalten. Durch Kochen des Anhydrides mit Wasser und Verdampfen der wässrigen Lösung lässt sie sich nur in Form einer stark sauren, syrupösen Masse gewinnen.

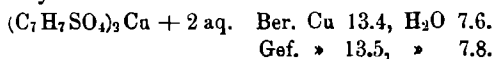
Die Salze der Säure sind alle sehr leicht löslich. Sie lassen sich leicht erhalten durch Erhitzen des Sulfobenzids in wässriger Lösung mit den berechneten Mengen des Oxydes oder kohlensauen Metallsalzes. Es wurden so dargestellt: das Kaliumsalz, welches in grossen Tafeln ohne Krystallwasser krystallisirt:



Das Baryumsalz krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser:



Das Kupfersalz, hellblaue, rosettenförmig gruppirte Nadelchen mit 2 Molekülen Krystallwasser:



Das Silbersalz, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem durch Aether in Nadelchen fällbar, wasserfrei:

$C_7H_7SO_4Ag$. Ber. Ag 36.6. Gef. Ag 36.2.

Wird das Sulfobenzid in der Wärme mit Aetzkalki gelöst und die Lösung mit Permanganat oxydirt, so geht die Oxydation in der Wärme ziemlich rasch vor sich, und man erhält beim Ansäuern der vom Braunstein abfiltrirten und eingeeengten Lösung die charakteristischen Krystalle des sauren orthosulfobenzoösauren Kaliums.

Noch auf anderem Wege haben wir das Sulfobenzid erhalten. Nach Patent 94948 entsteht beim Chloriren von *o*-benzaldehydsulfonsaurem Natrium mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, dem nach

CHCl

seinen Reactionen die Constitution C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ O zukommt. Dieses

SO₂

schön krystallisirende Chlorid vom Schmp. 114⁰ giebt mit Zink und Salzsäure reducirt Sulfobenzid. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, analog den Versuchen von Racine ¹⁾ beim Phtalid, durch Einleiten von Brom und Ammoniak bei höherer Temperatur ein Brom- und Amido-Substitutionsproduct des Sulfobenzids zu gewinnen. Alle Versuche waren erfolglos. Ebenso vergeblich waren die Bemühungen, das Sulfobenzid direct aus der *o*-Toluolsulfosäure durch Einleiten von Bromdampf bei höherer Temperatur zu isoliren, entsprechend den Versuchen von Hjelt ²⁾, dem es auf diesem Wege gelang, aus *o*-Toluylsäure Phtalid zu erhalten.

Reduction des labilen Chlorids: Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbe krystallinische Masse von eigenthümlich mercaptanartigem Geruch, welche sich in Sodalösung mit grüngelber Farbe unter Kohlensäureentwicklung löst. Salzsäure fällt daraus die Thiosalicylsäure in feinen Nadelchen aus. Durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig oder Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, lässt sich die Säure in schwefelgelben verzwilligten Tafelchen oder auch in Nadeln erhalten. Im Gegensatz zu Aulich haben wir gefunden, dass die Säure keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt, vielmehr bei 158⁰ zu erweichen beginnt und bei 163—164⁰ schmilzt.

$C_7H_6SO_2$. Ber. C 54.5, H 3.9, S 20.8.

Gef. » 54.3, » 4.0, » 20.7.

In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heissem wenig löslich. Alle ihre Lösungen oxydiren sich rasch durch den Sauerstoff der Luft, und es scheidet sich, neben der Thiosalicylsäure, die Dithiosalicylsäure aus. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung der Thiosalicylsäure eine rasch vorübergehende Blaufärbung, es entsteht

¹⁾ Diese Berichte 19, 778.

²⁾ Diese Berichte 19, 412.

hierbei ebenfalls die Dithiosäure. Eine Spur der Säure, in Schwefelsäure gelöst, giebt beim Erhitzen eine carminrothe Färbung. Sie ist sublimirbar. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind ausserordentlich leicht löslich. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt sie amorphe Fällungen, die eingehend schon von Aulich beschrieben sind. Da Aulich's Beobachtungen jedoch nicht in die Literatur übergegangen sind, so wollen wir die ganz besonders bemerkenswerthen Reactionen hervorheben. Charakteristisch ist die Fällung mit Silbernitrat, ein orangegelber amorpher Niederschlag von sehr wechselnder Zusammensetzung, und die Fällung der alkoholischen Lösung der Säure mit Quecksilberchlorid, die in weissen Nadelchen krystallisirt, denen nach Aulich die Constitution $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} S HgCl \\ COOH \end{smallmatrix}$ zukommt.

Mit Phosphorpentachlorid giebt die Thiosalicylsäure eine heftige Reaction. Es gelang jedoch nicht, ein Chlorid zu fassen. In alkalischer Lösung wird sie durch Permanganat schon in der Kälte oxydirt und giebt *o*-Sulfobenzoësäure.

Die schon durch Stehen an der Luft sich bildende Dithiosalicylsäure wird aus ihren Lösungen in Alkalien oder kohlensauren Alkalien als weisser, sehr voluminöser, amorpher Niederschlag gefällt, welcher getrocknet beim Zerreiben im Mörser ausserordentlich stark elektrisch wird. Aus siedendem Alkohol, worin die Säure sehr schwer löslich ist, lässt sie sich durch langsames Erkalten der Lösung in stark diamantglänzenden Kryställchen erhalten. Ein derartig dargestelltes Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$S_2(C_6H_4.COOH)_2$. Ber. C 54.9, H 3.3, S 20.9.
Gef. » 54.6, » 3.4, » 20.7.

Aus der Diazoverbindung der Anthranilsäure ist sie nicht leicht rein zu erhalten. Man gewinnt sie in Form eines bräunlichen amorphen Niederschlags, der durch wiederholtes Auflösen in Alkalien und fractionirtes Füllen der verdünnten Lösungen schliesslich weiss wird.

Von Salzen ist besonders das Ammoniumsalz charakteristisch, welches beim langsamen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in flächenreichen unsymmetrischen Krystallen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, krystallisirt.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 + 2 aq$. Ber. S 17.0, N 7.4.
Gef. » 16.9, » 7.9.

Aulich beschreibt das krystallinische Calciumsalz, welches mit 3 Molekülen Krystallwasser krystallisirt, sowie die amorphen Fällungen mit Schwermetallsalzen.

Durch Verreiben der Dithiosalicylsäure mit Phosphorpentachlorid erhält man das Chlorid, welches aus Benzol in grossen Prismen vom Schmp. 153—154° krystallisirt.

$C_{14}H_8S_2O_2Cl_2$. Ber. S 18.6, Cl 20.7.

Gef. » 18.5, » 20.5.

Das gegen Wasser und wässrige Alkalien sehr beständige Chlorid liefert beim Kochen mit Aethylalkohol und Methylalkohol den Aethylester und Methylester der Säure. Beide sind in Wasser unlöslich; aus heissem Alkohol krystallisiren sie in Nadelchen.

Aethylester (Schmp. 119—120°), $C_{18}H_{18}S_2O_4$. Ber. S 17.7. Gef. S 17.7.

Der von Aulich aus der freien Säure durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung gewonnene Methylester erwies sich identisch mit dem aus dem Chlorid hergestellten. Der Methylester schmilzt bei 130.5°.

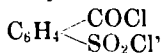
Nach dem Deutschen Reichspatent 80713 lässt sich das Chlorid der Dithiosalicylsäure durch Erhitzen mit kohlensaurem Ammonium leicht in das Amid überführen, welches bei der Oxydation mit Permanganat Benzoösäuresulfinid giebt.

Die Thiosalicylsäure bildet sich bei der Reduction des labilen Chlorides in fast theoretischer Ausbeute.

Zum Schluss sei es uns gestattet, die Resultate unserer Untersuchung kurz zu wiederholen.

Das Rohchlorid der *o*-Sulfobenzoösäure, wie es beim Chloriren von *o*-sulfobenzoösäuren Salzen mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, ist eine Mischung von zwei isomeren Chloriden, die 30—40 pCt. eines Chlorides vom Schmp. 79° und 60—70 pCt. eines Chlorides vom Schmp. 40° enthält.

Beide Chloride besitzen die Eigenschaft in zweifachem Sinne zu reagiren, bald im Sinne einer symmetrischen Constitution,



bald im Sinne einer unsymmetrischen, $C_6H_4 \begin{cases} C : Cl_2 \\ O \\ SO_2 \end{cases}$

Wegen dieser Tautomerieerscheinungen erscheint die Aufstellung eines festen Formelbildes und die Bezeichnung »symmetrisches« und »unsymmetrisches« Chlorid, wie es Remsen vorgeschlagen hat, unzulässig.

Das Chlorid vom Schmp. 79° reagirt gegen alle Agentien viel langsamer und träger, als das Chlorid vom Schmp. 40°. Diese verschiedene Reactionsfähigkeit veranlasst uns, das Chlorid vom Schmp. 79° als »stabiles«, das bei 40° schmelzende Chlorid als »labiles« Chlorid zu bezeichnen.

Das stabile Chlorid lässt sich aus dem Rohchlorid durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniak, welches das labile Chlorid rasch zersetzt, rein darstellen.

Das labile Chlorid lässt sich aus dem Rohchlorid isoliren, indem man letzteres unter vermindertem Druck destillirt, wobei die labile Form unzersetzt überdestillirt, die stabile Form hingegen in schweflige Säure und *o*-Chlorbenzoylchlorid zerfällt. Das labile Chlorid entsteht auch durch directes Chloriren ausschliesslich, wenn neutrales sulfobenzoësaures Kalium mit Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt wird.

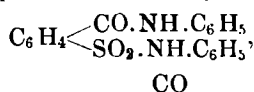
Das stabile Chlorid krystallisirt monoklin, das labile rhombisch. Die Krystallformen beider Chloride zeigen sowohl in mathematischer, als auch in optischer Beziehung grosse Aehnlichkeit.

Eine Ueberführung des einen Chlorids in das andere ist uns nicht gelungen.

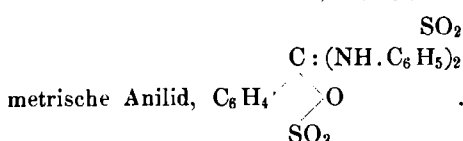
Mit Wasser zersetzen sich beide Chloride in *o*-Sulfobenzoëssäure und Salzsäure.

Mit Ammoniak liefert das stabile Chlorid langsam Benzoësauresulfonid, das labile hauptsächlich *o*-Cyanbenzolsulfonsäure neben geringen Mengen Benzoësauresulfonid.

Anilin wirkt auf beide Chloride im gleichen Sinne. Aus beiden bilden sich drei Anilinproducte: 1. das symmetrische Anilid,



2. das Sulfobenzoëssäureanil, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \end{cases}$, und 3. das unsym-

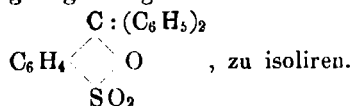


Mit Alkohol geben beide Chloride die *o*-Aethylsulfobenzoëssäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{.OH} \end{cases}$, aus dem labilen Chlorid entsteht primär das Chlorid dieser Säure.

Auch Phenol liefert mit beiden Chloriden gleiche Producte: das Phenylestersulfobenzoëssäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.OC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{cases}$, und den Diphenylsulfobenzoëssäureester, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.OC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{.OC}_6\text{H}_5 \end{cases}$.

Mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, führen beide Chloride im Wesentlichen zu demselben, symmetrisch constituirten Condensationsproduct, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{.C}_6\text{H}_5 \end{cases}$. In einigen Fällen gelang

es, aus dem Rohchlorid, sowie aus dem labilen Chlorid daneben geringe Mengen des isomeren unsymmetrischen Condensationsproductes,



Bei der Reduction bildet sich aus dem stabilen Chlorid ausschliesslich »Sulfobenzid«, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array}$, aus dem labilen Chlorid ausschliesslich Thiosalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$, welche sich leicht zu Dithiosalicylsäure oxydirt.

Salbke-Westerhusen, Mai 1898. Laboratorium der Saccharinfabrik Fahlberg, List & Co.

268. Richard Willstätter: Ueber Tropinpinakon.

(XI. Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Durch Reduction des aus Tropin gewonnenen Ketons Tropinon mit Hülfe von Natrium oder Natriumamalgam wurde unter verschiedenartigen Bedingungen das Alkamin ψ -Tropin¹⁾ erhalten, welches sich als identisch erwies mit dem von C. Liebermann²⁾ untersuchten Spaltungsproduct des Tropacocaïns.

Bei der Gewinnung des ψ -Tropins in grösserem Maassstabe ist es nun der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt gelungen, das Auftreten eines in sehr geringer Menge entstehenden Nebenproductes zu beobachten; die wissenschaftliche Untersuchung desselben wurde mir von Seiten der Fabrik in der liebenswürdigsten Weise eingeräumt und durch Ueberlassung des erforderlichen Materials ermöglicht, wofür ich der Firma E. Merck auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Das Nebenproduct der Reduction des Tropinons ist eine wohlkrystallisirte Base von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$; dieselbe ist als das Pinakon des Tropins und als ein Analogon des Campher-

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 936.

²⁾ Diese Berichte 24, 2336, 2587; 25, 927.