

91. Alfr. Ekbom: Ueber die Para-Nitrobenzolsulfonsäure.

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Limprecht hat in Ann. d. Chem. 177, 60 seine Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf Benzol und die der Schwefelsäure auf Nitrobenzol publicirt. Dabei fand er, dass immer drei isomere Nitrobenzolsulfosäuren entstanden. Um diese von einander zu trennen, verwandelte er die Kaliumsalze in Chloride und diese in Amide. Durch fractionirte Krystallisation der Amide erhielt Limprecht auf diese Weise 95 pCt. Meta-Säure und 5 pCt. Ortho- und Para-Säure. Limprecht giebt an, dass das Para-Chlorid flüssig ist, dass das Amid bei 131° schmilzt, dass das Kaliumsalz wasserfrei ist u. s. w.

Dass das Chlorid flüssig ist, ist sehr eigenthümlich und deutet schon darauf hin, dass das Material nicht rein ist. Um diese Behauptung zu beweisen, habe ich wie Limprecht Benzol nitrit, dann sulfonirt und die Amide dargestellt. Das Amidgemisch wurde nach den Vorschriften Limpricht's behandelt. Auf diese Weise erhielt ich ein schwer lösliches Amid mit dem Schmp. 190—191° (Limprecht 186—188°). Die Mutterlaugen desselben enthielten die Amide der sämmtlichen drei Säuren. Viele Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Mischungen von Lösungsmitteln habe ich angestellt, um die Amide von einander zu trennen; nur eine Mischung von zwei Volumen Aether und 1 Volumen Alkohol gab bisweilen, als die Krystallisation nicht gestört wurde, ziemlich gute Resultate. Hierbei erhielt ich kleine Mengen eines Amides, das in kleinen Schuppen krystallisierte; ferner ein Amid, das entweder in Nadeln oder in massiven Schuppen oder in pyramidenförmigen Krystallen krystallisierte, sowie ein Amid, welches in prismatischen Krystallen krystallisierte. Durch Aussuchen und durch Umkrystallisiren der verschiedenen Krystalle aus Wasser ist es mir gelungen, die kleinen Schuppen als das Amid der *o*-Säure (Schmp. 190—191°) und die Nadeln als das Amid der *m*-Säure (Schmelzpunkt 163—164°, Limprecht 161°) zu identificiren. Die prismatischen Krystalle dagegen schmelzen scharf bei 177—178° und gehören, wie ich beweisen werde, der *p*-Säure an.

Die Krystalle, bei 107° getrocknet, gaben bei der Analyse:

0.1670 g Sbst.: 0.2197 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1721 g Sbst.: 20.8 ccm. N (20.8°, 764.9 mm). — 0.2186 g Sbst.: 0.2616 g BaSO₄.

C₆H₅NSO₄. Ber. C 35.64, H 2.97, N 13.86, S 15.84.
Gef. » 35.87, » 3.35, » 14.19, » 16.43.

Hr. C. Benedicks hat die Krystallform der analysirten Verbindung untersucht und mir darüber Folgendes mitgetheilt:

»Krystalsystem: monoklin.

$$a:b:c = 0.6501 : 1 : 0.5184.$$

$$\beta = 79^\circ 48'.$$

Beobachtete Formen:

(110), (120), (011), (101), (111).

Hellgelbe, durchsichtige Prismen, nach der c-Axe gestreckt (Fig. 1). Die Flächen spiegeln gut, und die verschiedenen Messungen weichen von einander nur wenig ab, mit Ausnahme von (120), die keine gut übereinstimmenden Werthe ergab. Zwillingsbildung und Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optisches Verhältniss: Plan der optischen Axen parallel 010; Bissectrix 7° gegen c-Axe nach hinten geneigt. Der innere (wirkliche) Axenwinkel beträgt ca. 59° .

Mittelwerthe der Messungen:

	Anzahl der Krystalle	Kanten	Beobachtet	Berechnet
*110 : 110	18	26	66° 3'	—
110 : 120	13	30	18° 46'	19° 24'
120 : 120	15	16	75° 59'	75° 8'
*011 : 011	8	8	54° 48 $\frac{1}{2}$ '	—
110 : 011	6	7	83° 19'	83° 10'
101 : 011	7	8	43° 0'	42° 59'
110 : 101	7	8	53° 52'	53° 51'
*110 : 011	5	8	67° 30'	—
111 : 111	2	2	47° 44'	48° 0'
011 : 111	2	4	38° 1'	38° 12'
110 : 111	3	5	51° 9'	50° 57'.

Für den Schmelzpunkt des Amids der *p*-Säure gab Limprecht 131° an. Der Unterschied zwischen meinen Angaben und deuenjenigen Limprecht's ist ziemlich leicht zu erklären, denn der Schmelzpunkt des Nitroamidgemisches liegt oft bei dieser Temperatur — doch schmilzt diese Mischung nicht scharf. Ich habe weiter die oben analysirte Verbindung aus Wasser und aus Alkohol umkristallisiert und immer den Schmp. $177-178^\circ$ gefunden. Wenn ich auch nicht die Verbindung habe spalten können, bin ich gewiss, dass dieselbe das Amid der *p*-Säure ist, was auch durch Folgendes bestätigt wird.

Einmal schieden sich aus den letzten Mutterlaugen der Kaliumsalze massive, sphärolitisch gruppierte, lange Nadeln ab, die ein ganz anderes Aussehen als das Kaliumsalz der *m*-Säure und dasjenige der *o*-Säure hatten. Dieselben wurden ausgesucht und aus Wasser umkristallisiert. Das offenbar einheitliche Product wurde mit Phosphor-

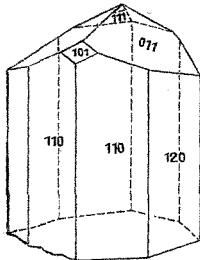
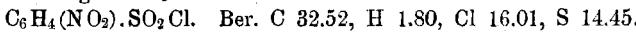


Fig. 1.

pentachlorid behandelt und das so erhaltene feste Robproduct aus Petroläther umkristallisiert. Aus der Petrolätherlösung schieden sich schöne, gelbliche Nadeln mit dem Schmp. $79.5 - 80.5^{\circ}$ aus. Noch einmal aus Petroläther umkristallisiert, zeigte die Verbindung denselben Schmelzpunkt.

Ueber Schwefelsäure zum constanten Gewichte getrocknetes Material gab bei der Analyse:

0.3206 g Sbst.: 0.3829 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 0.1007 g AgCl; 0.1574 g BaSO₄.



Gef. » 32.57, » 2.19, » 16.13, » 13.98.

Es liegt also ein Nitrobenzolsulfonsäurechlorid vor.

Hr. C. Benedicks hat die Krystallform des Chlorides untersucht und theilt darüber Folgendes mit:

» Krystalsystem: monoklin.

$$a:b:c = 1.3042:1:1.1369, \beta = 74^{\circ} 21'.$$

Beobachtete Formen:

(001), (100), (011), (011̄), (021̄), (211), (111) ?

Hellgelbe, winzige Krystalle von variirendem Habitus, jedoch gewöhnlich wie Fig. 2 ausgebildet. (Aus concentrirter Lösung wurden dünne Tafeln nach 001 gewonnen.) Die Flächen geben gute Bilder mit Ausnahme von (211), die matt war und keine Messungen erlaubte (Indices aus der Lage festgestellt). Die Krystalle sind oft zu dreien zusammengewachsen, mit der Fläche (001) gemeinsam.

und 120° zwischen den Symmetrieebenen.
Tafeln nach 001 gewonnen.) Die Flächen geben gute Bilder mit Ausnahme von (211), die matt war und keine Messungen erlaubte (Indices aus der Lage festgestellt). Die Krystalle sind oft zu dreien zusammengewachsen, mit der Fläche (001) gemeinsam und 120° zwischen den Symmetrieebenen.

Optisches Verhältniss: Plan der optischen Axenformel 010. Bissectrix 33.6° gegen die c-Achse nach vorn geneigt. Axenwinkel in Luft ca. 65° . Optisch negativ.

Mittelwerthe der Messungen:

	Anzahl der Krystalle	Kanten	Beobachtet	Berechnet
{ *001 : 100	8	11	105° 39'	—
	4	5	74° 23'	74° 21'
{ *100 : 101	4	7	40° 9'	—
	3	5	34° 12'	34° 12'
{ *001 : 011	13	20	48° 40'	—
	2	2	82° 28'	82° 40'
{ 001 : 011̄	9	9	131° 19 1/2'	131° 20'
	2	3	113° 35'	113° 44'
{ 011 : 021̄	3	4	17° 47'	17° 36'
	2	2	79° 49'	79° 44'
{ 100 : 011	9	9	100° 9'	100° 16'
	1	3	49° 13'	48° 51'.

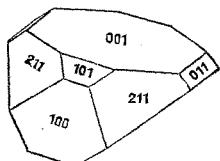


Fig. 2.

Als dann dieses Chlorid mit concentrirter Ammoniaklösung versetzt wurde, erhielt ich ein Amid, welches bei 177—178° schmolz, also denselben Schmelzpunkt wie oben. Aus 2 g Chlorid wurden 1.7 g reines Amid erhalten (ber. 1.8 g). Das Chlorid mit dem Schmp. 79.5—80.5° muss also der *p*-Säure zugehören.

Dieses alles sind jedoch nur indirecte Beweise. Directe Beweise sind erforderlich. Das *p*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in *p*-Aminobenzolsulfonsäure und diese in *p*-Dichlorbenzol überzuführen, wäre eine mühsame Operation, bei welcher man immer ziemlich viel Material verliert. Die entstandene Sulfanilsäure zu untersuchen, ist auch nicht überzeugend, denn sämmtliche Aminobenzolsulfosäuren sind ja einander in verschiedenen Hinsichten ähnlich. Das Nitrobenzolsulfosäurechlorid durch Destillation mit Phosphorpentachlorid in *p*-Dichlorbenzol zu verwandeln, habe ich versucht, aber als die Mischung in einer Retorte erhitzt wurde, explodirte der Inhalt, zu derselben Zeit destillirte nur eine kleine Menge *p*-Nitrobenzolsulfosäurechlorid über.

Ich war daher gezwungen, directe Beweise auf einem anderen Wege zu erhalten. Willgerodt¹⁾ hat durch Oxydation von *p*-Nitrothiophenol *p*-Dinitrodiphenyldisulfid mit dem Schmp. 181° erhalten. Später erhielt Leuckart²⁾ auch durch Oxydation von *p*-Nitrothiophenol, wie er behauptet, *p*-Dinitrodiphenyldisulfid, ein Disulfid, welches »in schönen, kleinen Krystalleu vom Schmp. 168—170°« krystallisierte. Um nun diese Schmelzpunktfrage zu entscheiden, habe ich das Experiment Leuckart's wiederholt. Dabei erhielt ich eine kleine Menge³⁾ einer Substanz, die aus Alkohol im mikroskopischen Schuppen vom Schmp. 180—181° krystallisierte. Diese, über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse:

0.1176 g Sbst.: 0.2017 g CO₂ (die Wasserstoffbestimmung verunglückte).
 $(NO_2C_6H_4)_2S_2$. Ber. C 46.75. Gef. C 46.78.

Cleve⁴⁾ hat gezeigt, dass die Sulfosäurechloride beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Disulfide übergehen; als ich nun das Chlorid vom Schmp. 79.5—80.5° mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) kochte und im Uebrigen verfuhr, wie Cleve angegeben hat, erhielt ich eine krystallinische Masse, die aus Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 18, 332 [1885].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 179.

³⁾ Ich diazotirte 2 g *p*-Nitranilin mit 4 g Chlorwasserstoffsäure (37 pCt.) und 1.2 g Natriumnitrit, in 2 g Wasser gelöst. Die Diazolösung wurde dann mit einer Lösung von 2.3 g xanthogensaurem Kalium versetzt u. s. w.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 1534 [1887], und 21, 1099 [1888].

umkristallisiert wurde. Aus der Alkohollösung kristallisierten schöne, mikroskopische Schuppen, die bei 181° schmolzen.

Diese, über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1235 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.0394 g H₂O.

(NO₂C₆H₄)₂S₂. Ber. C 46.75, H 2.60.

Gef. » 46.77, » 3.48.

Damit habe ich völlig bewiesen, dass die *p*-Nitrobenzolsulfonsäure Limpicht's eine Mischung ist. Es folgt auch aus dieser Untersuchung, dass das Chlorid mit dem Schmp. 79.5—80.5° und das Amid mit dem Schmp. 177—178° der *p*-Nitrobenzolsulfonsäure zugehören.

Endlich habe ich das Kaliumsalz der *p*-Nitrobenzolsulfonsäure hergestellt. Ich zersetzte das Chlorid mit Wasser, dampfte den Chlorwasserstoff ab und neutralisierte die freie Säure mit Kaliumcarbonat. Das Kaliumsalz schoss beim Concentriren der Lösung in prismatischen gelben Schuppen an.

Mit aus Wasser umkristallisiertem und über Schwefelsäure getrocknetem Salz wurden folgende Analysen ausgeführt.

0.2918 g Sbst. verlor bei 115° während 4 Stdn. 0.0208 g. — 0.2654 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.0971 g K₂SO₄.

NO₂.C₆H₄.SO₃K + H₂O. Ber. H₂O 6.95. Gef. H₂O 7.13.

NO₂.C₆H₄.SO₃K. Ber. K 16.29. Gef. K 16.24.

Das Kaliumsalz der *p*-Nitrobenzolsulfonsäure hat also die Zusammensetzung p-NO₂.C₆H₄.SO₃K + H₂O (Limpicht p-NO₂.C₆H₄.SO₃K).

Nachschrift.

Diese Arbeit¹⁾, welche im Mai 1900 abgeschlossen war, wurde im Mai 1901 der königlichen schwedischen Academie der Wissenschaften eingesandt und den 12. Juni d. J. in der Academie mitgetheilt. Aus dem chemischen Centralblatt vom 26. Juni 1901 ersehe ich, dass Blanksma²⁾ *p*-Nitrobenzolsulfonsäure durch Oxydation von *p*-Dinitrodiphenyldisulfid (Schmp. 170°) (er erhielt diese Verbindung aus *p*-Nitrochlorbenzol und Na₂S₂) mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) dargestellt hat. Er hat auch das Chlorid und das Amid dargestellt; sein Chlorid schmolz bei 76°, sein Amid bei 178°. Ich bin sicher, dass er durch Umkristallisieren des Chlorides den von mir angegebenen Schmelzpunkt erreicht hätte.

¹⁾ In »Oefversikten af Kongl. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1901, 457* publicirt.

²⁾ Recueil de Travaux chimiques de Pays-Bas et de la Belgique **20**, 128.

Blanksma erhielt, wie ich erwähnte, für das Disulfid den Schmp. 170°. Aus seiner Abhandlung erhielt ich Nachricht, dass sowohl Bamberger¹⁾, als Kehrmann und Bauer²⁾ durch Oxydation von *p*-Nitrothiophenol *p*-Dinitrodiphenyldisulfid mit dem Schmp. 181° bekommen haben, und dass Bamberger das Experiment Leuckart's wiederholt hat, wobei er (wie ich) den Schmp. 181° erhielt. Da nun Blanksma mittheilt, dass er auf diese Frage noch zurückkommen wird, werde ich mich nicht weiter mit derselben beschäftigen.

Universitätslaboratorium zu Uppsala, Januar 1902.

92. Alfr. Ekbom: Ueber die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *p*-Nitrodiazobenzolhydrat.

(Eingegangen am 25. Januar 1902.)

Königs³⁾ hat untersucht, wie sich eine saure Lösung von salzsaurer oder schwefelsaurer Diazobenzolhydrat zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd verhält. Er fand dabei, dass eine Verbindung C₆H₅.NH.NH.SO₂.C₆H₅ entstand, die vorher von E. Fischer⁴⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzolsulfonsäurechlorid dargestellt ist⁵⁾.

v. Ulatowski⁶⁾ erhielt diese und ähnliche Verbindungen oder »Sulfazide« dadurch, dass er ein Amin in Alkohol von 95 p.Ct., mit Schwefeldioxyd gesättigt, anflöste und dann in die Lösung salpetrige Säure einleitete oder zur Lösung eine concentrirte Kaliumnitritlösung setzte. Auf diese Weise hat er ausser Phenylbenzolsulfazid, *o*- und *m*- und *p*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid, *o*- und *p*-Tolyltoluolsulfazid und Nitrotolylnitrotoluolsulfazid dargestellt.

Hiermit gebe ich zu meinen

*Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf *p*-Nitrodiazobenzolhydrat⁷⁾*
über.

Trocknes Schwefeldioxyd wurde bei einer Temperatur zwischen — 5° und 0° in eine absolut alkoholische Lösung von *p*-Nitrodiazo-

¹⁾ Diese Berichte 29, 282 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2362 [1896].

³⁾ Diese Berichte 10, 1531 [1877]. ⁴⁾ Diese Berichte 8, 1007 [1875].

⁵⁾ Escalès (diese Berichte 18, 895) [1885] hat auch diese Verbindung von Benzolsulfinsäure und Phenylhydrazinchlorhydrat dargestellt.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 1238 [1887].

⁷⁾ Nach der Methode von Schraube und Schmitt dargestellt. (Diese Berichte 27, 514 [1894].)