

Acetylsalicylsäure (Aspirin) ergab ein ähnliches Resultat. Nach dem Abdestilliren der ätherischen Diazomethanolösung hinterblieb eine krystallinische Verbindung, welche ohne jede Reinigung die Zahlen des Salicylsäure-acetyläther-methylesters aufweist.

0.1891 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2109 g Jodsilber.

$C_9H_7O_3(OCH_3)$ . Ber.  $OCH_3$  15.97. Gef.  $OCH_3$  14.72.

VI. Ein sehr merkwürdiges, überraschendes Resultat lieferte die Untersuchung des Salols, beziehungsweise Acetylsalols. Aus Salol liess sich mit quantitativer Ausbeute der bei 58—60° (59°)<sup>1)</sup> schmelzende Methyläther darstellen, während Acetylsalol vollkommen unverändert blieb.

Der Methyläther des Salols zeigte folgenden Methoxylgehalt:

0.1977 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2053 g Jodsilber.

$C_{13}H_9O_2(OCH_3)$ . Ber.  $OCH_3$  13.59. Gef.  $OCH_3$  13.70.

Das Acetylsalol schmolz nach der Behandlung mit Diazomethan bei 95—97°, und der Mischschmelzpunkt mit nicht behandeltem Acetylsalol konnte bei 94—96° beobachtet werden.

Für das verschiedene Verhalten der Carboxymethyl- und der Carboxyphenyl-Gruppe bei der Behinderung der Hydroxylgruppe können wir vorderhand keine Erklärung geben; das Gleiche gilt übrigens auch für die überraschende Differenz zwischen dem Salol und Acetylsalol.

Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

## 240. G. Schroeter: Ueber Acylierung von Anilin-sulfosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. April 1906.)

Die folgenden Versuche sind aus Betrachtungen über den Process des Färbens<sup>2)</sup> hervorgegangen:

Da ein grosser Theil der technischen Farbstoffe Sulfosäuren oder Carbonsäuren sind, die Faserstoffe aber alkoholische Hydroxyl- oder Amin Gruppen enthalten, hatte ich den Gedanken, diese Farbstoffe durch Ester- oder Amid-Bildung mit den Faserstoffen zu vereinigen. Diese Methode würde besonders für Baumwollfärbungen von Interesse sein, indem man etwa die Chloride der sauren Farbstoffe mit mercerisirter

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 474.

<sup>2)</sup> Vergl. A. Binz und G. Schroeter, diese Berichte 35, 4225 [1902]; 36, 3008 [1903]; 37, 727 [1904].

Cellulose zur Umsetzung bringen und auf diese Weise auch »adjective« Farbstoffe direct auf Baumwolle fixiren könnte.

Für Darstellung der Chloride erschienen mir die von Phenolen, sowie von primären und secundären Aminen derivirenden Sulfo- oder Carbon Säuren von Farbstoffen an sich ungeeignet, weil das als allgemeinstes Chlorierungsmittel in Betracht kommende Phosphorpentachlorid gleichzeitig mit den Säuregruppen zumeist auch die phenolischen Hydroxyl und Amin-Gruppen angreifen wird. Geeigneter erscheinen die Sulfo- und Carbon-Säuren tertiärer Anilinfarbstoffe. In der ersteren Gruppe von Farbstoffen konnte man aber daran denken, die phenolischen Hydroxyl- und die Amin-Gruppen durch Einführung von Acylgruppen vor dem Angriff des Phosphorpentachlorids zu schützen.

Der Versuch zeigte indessen, dass weder acetylirtes Säuregelb (Acetaminoazobenzolsulfosäure) noch Helianthin (Dimethylaminoazobenzolsulfosäure) mit Phosphorpentachlorid unter Chloridbildung reagieren; Reaction tritt erst bei höherer Temperatur ein und führt dann zur Verkohlung der Producte.

Einen besseren Erfolg hatte eine Methode, die auf folgender Erwägung beruhte: Zur Darstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, z. B. Baumwolle, konnte erst die eine (saure) Componente des Azofarbstoffs esterartig fixirt und die so vorbehandelte Faser alsdann mit Diazolösungen combinirt werden.

Es ergaben sich daraus zunächst Studien über die Chloridbildung aus Anilinsulfosäuren, in welchen die Amingruppen durch Acylylirung oder Alkylylirung geschützt sind.

Die Literatur über die Sulfosäuren acylylirter aromatischer Amine ist aber lückenhaft, und das Studium dieser Körper hat mich daher etwas weiter vom Wege abgeführt. Die Versuche hierüber hat z. Th. Hr. Dr. Georg Rösing<sup>1)</sup> unter meiner Leitung ausgeführt; sie ergaben folgende Resultate:

1. Die Acetylylirung des Natriumsalzes der Sulfanilsäure mit Essigsäureanhydrid verläuft im Gegensatz zu bisherigen Angaben hierüber spontan unter starker Wärmeentwicklung; ebenso vollzieht sich die Acetylylirung der Naphtionsäure und 1.5-Naphtylaminsulfosäure. Auch die Einführung von Benzoyl- und Benzolsulfon-Resten in die Natrium-Sulfonate aromatischer Amine geht leicht von Statten.

2. Die freie Acetsulfanilsäure lässt sich entgegen den bisherigen Angaben aus ihren Salzlösungen durch concentrirte Mineralsäuren ausfällen und ist relativ beständig; auffallender Weise verläuft ihre Selbstverseifung in concentrirter alkoholischer Lösung schneller als in concentrirter wässriger Lösung.

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Bonn 1906.

Auch die anderen Acylaminosulfosäuren lassen sich in ähnlicher Weise aus ihren Salzlösungen ausfällen und sind, soweit untersucht, beständig.

3. Die Chloride dieser Säuren bilden sich sehr leicht und glatt beim Verreiben der Natriumsalze mit Phosphorpentachlorid und sind sehr beständige, wohlcharakterisirte Körper.

4. Acetnaphthionsäure und 1.5-Acetnaphthylaminsulfosäure kuppeln mit den Diazolösungen aus den Nitrilanilinen,  $\alpha$ -Naphthylamin, Benzidin zu gefärbten, wohlkrystallisirenden, relativ beständigen Körpern, welche aber beim Kochen mit Wasser Stickstoff entwickeln, daher Diazoniumsalze sind.

Benzolsulfon-naphthionsäure und Benzolsulfon-sulfanilsäure verhalten sich gegen die Diazoniumlösungen aus Benzidin,  $\alpha$ -Naphthylamin, *o*- und *m*-Nitrilanilin u. a. ebenso; nur mit diazotirtem *p*-Nitrilanilin kuppeln diese Körper zu echten Azofarbstoffen. Dieses Resultat ist deshalb auffallend, weil ein solcher Unterschied in dem Kuppelungsvermögen von Diazolösungen nahe verwandter Körper gegenüber ein und derselben Componente meines Wissens bisher nicht beobachtet wurde.

5. Behandelt man Baumwolle mit Lösungen der Chloride von Benzolsulfon Naphthionsäure oder -Sulfanilsäure, so wird die Faser beim Nachbehandeln mit *p*-Nitrophenyldiazoniumsalzen orangebraun bezw. gelb angefärbt. Die Technik dieser Färbeversuche muss jedoch noch besser durchgearbeitet und an weiterem Material geprüft werden.

### Specieller Theil.

Acet-sulfanilsäure,  $\text{CH}_3\text{CO.NH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{SO}_3\text{H}$ .

Ueber Acetylsulfanilsäure berichten Nietzki und Benkiser<sup>1)</sup>, Junghahn<sup>2)</sup>, sowie eine Patentschrift von Hofmann-La Roche & Co., Basel<sup>3)</sup>. Nietzki und Benkiser erhitzen sulfanilsaures Natrium mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 140°, bis alles in Lösung gegangen ist; der beim Erkalten gewonnene Brei wird von überschüssigem Anhydrid befreit, das so gewonnene Salz der acetylrten Säure ist jedoch den Analysen zufolge noch nicht rein. Die freie Acetsulfanilsäure vermochten Nietzki und Benkiser aus dem Salz auf keine Weise darzustellen, sodass sie an der Existenzfähigkeit der freien Säure zweifeln. Junghahn berichtet, diese Säure durch Behandeln von Acetanilid mit rauchender Schwefelsäure in verfilzten Nadeln gewonnen zu haben, theilt jedoch keine Analysen mit und macht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 707 [1884].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1366 [1900].

<sup>3)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie 4, 1152.

keine näheren Angaben ausser der, dass die Säure nicht gut haltbar sei. Hoffmann-La Roche & Co. kochen Natriumsulfanilat 6—8 Stunden mit Eisessig, destilliren die überschüssige Essigsäure ab, lösen den Rückstand in wenig heissem Wasser und fällen mit Alkohol; Analysen und nähere Angaben fehlen auch hier; jedoch soll das Salz antipyretische Eigenschaften haben.

Ich fand nun zu meiner Ueberraschung Folgendes: Werden gleiche Theile trocknes, feingepulvertes Natriumsulfanilat und Essigsäureanhydrid gemischt, so tritt nach wenigen Secunden Wärmeentwicklung ein, die sich bis über 100° steigert, und die Acetylierung ist so nach kurzer Zeit vollendet, der Gleichung:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  entsprechend. Das pulvrige, mit trockenem Aether gründlich gewaschene und im Vacuum über Natronkalk getrocknete Acetylierungsproduct muss zur völligen Reinigung ca. 10 Stunden im trocknen Luftstrom auf 150—160° erhitzt werden, da Essigsäure hartnäckig zurückgehalten zu werden scheint. Ehe ich diesen Umstand erkannt hatte, schloss ich aus verschiedenen Natrium-, Schwefel- und Stickstoff Bestimmungen, dass das Product diacetsulfanilsaures Natrium sei. Die Natriumbestimmung des in oben angegebener Weise bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Productes ergab jedoch die für monoacetsulfanilsaures Natrium stimmende Zahl:

0.2952 g Sbst.: 0.0874 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{NSO}_4\text{Na}$ . Ber. Na 9.70. Gef. Na 9.63.

Das Salz<sup>1)</sup> ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung desselben mit concentrirter Salzsäure unter Kühlung, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit zu einem steifen Brei von feinen Nadelchen. Dies ist die freie Acet-sulfanilsäure; sie wird abgesogen, mit etwas concentrirter Salzsäure und alsdann mit Aceton und Aether gewaschen. Das so gewonnene Product ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure wieder ausgeschieden, auch in Alkohol löst die Säure sich im Gegensatz zu der unlöslichen Sulfanilsäure leicht auf. Um Spuren von mitgerissenem Chlornatrium oder von Sulfanilsäure aus der Acetsulfanilsäure zu entfernen, löst man sie in Alkohol, filtrirt eventuell und fällt die alkoholische Lösung mit Aether; sie scheidet sich dabei zunächst ölig aus, wird aber bald pulvrig. Sie enthält dann noch

<sup>1)</sup> Das Salz scheint nach Versuchen, die Hr. Privatdocent Dr. Hildebrandt auszuführen die Freundlichkeit hatte, physiologisch unwirksam zu sein (vergl. oben Hoffmann-La Roche).

2 Mol. Krystallwasser:  $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , wie die Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und die Schwefelbestimmung ergaben:

0.4593 g Säure brauchten 18.75 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH. — 0.2621 g Sbst.: 0.2394 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. NaOH 15.94, S 12.75.

Gef. » 16.33, » 12.54.

Die Acetsulfanilsäure ist in verdünnter wässriger Lösung in der Kälte beständig. Der Titer einer 0.5-procentigen Lösung in Wasser und einer 1-procentigen in Alkohol war nach tagelangem Stehen unverändert geblieben. Auch beim Kochen erleiden verdünnte wässrige Lösungen nur langsam Hydrolyse; nach 2-stündigem Kochen einer 0.5-procentigen Lösung waren erst ca. 18 pCt. verseift. Schneller verläuft die Selbstverseifung in stark concentrirten Lösungen und zwar merkwürdiger Weise schneller in alkoholischer als in wässriger Lösung:

0.6024 g Acetsulfanilsäure, in 2 ccm Wasser gelöst, hatte nach ca. 70-stündigem Stehen Krystalle von Sulfanilsäure ausgeschieden; die Titration ergab, dass 35.37 pCt. der Acetsäure in Sulfanilsäure und Essigsäure gespalten waren.

0.7964 g Acetsulfanilsäure, in 4 ccm 99-procentigem Alkohol gelöst, hatte schon nach 24 Stunden erhebliche Mengen Sulfanilsäure ausgeschieden, deren Gewicht nach 3 Tagen ca. 0.28 g betrug, d. i. 50 pCt. der Theorie; die Flüssigkeit roch stark nach Essigester, sodass die Spaltung der Acetsulfanilsäure in Alkohol nach der Gleichung:

$\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{CH}_3.\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$   
zu verlaufen scheint.

Acet-sulfanilsäurechlorid,  $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2\text{Cl}$ .

10 g trocknes, acetsulfanilsaures Natrium werden mit 10 g Phosphor-pentachlorid im Mörtel verrieben; das Gemisch verflüssigt sich erst und nimmt dann wieder festere Consistenz an; es wird jetzt in kaltes Wasser eingetragen (zur Lösung von Chlornatrium und Phosphoroxychlorid) und so das wasserbeständige Acetsulfanilsäurechlorid als weisses, phosphor-freies Pulver gewonnen; Ausbeute 7—8 g. Das Chlorid ist in Aether, Essigester und Alkohol leicht löslich, aus alkoholischer Lösung wird es durch Wasser unverändert ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es in kleinen Nadelchen erhalten, die bei 149° schmelzen.

0.2915 g Sbst.: 0.4390 g  $\text{CO}_2$ , 0.0983 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3466 g Sbst. gaben nach Zerstörung durch Kochen mit Natronlauge 0.2154 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_3\text{SCL}$ . Ber. C 41.11, H 3.42, Cl 15.20.

Gef. » 41.07, » 3.74, » 15.37.

Mit Natriumalkoholat setzt sich die alkoholische Lösung des Chlorids zu dem Acet-sulfanilsäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ , um, der, aus Benzol umkrystallisirt, weisse Nadelchen vom Schmp. 115° bildet.

0.2212 g Sbst.: 0.4020 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O. — 0.4012 g Sbst.: 0.3881 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>4</sub>. Ber. C 49.39, H 5.35, S 13.17.

Gef. » 49.56, » 5.27, » 13.28.

Mit Phenetidin setzt sich das Chlorid in alkoholischer Lösung glatt zu Acet-sulfanilsäure-phenetidid, CH<sub>3</sub>CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.[4]OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, um, das, aus wässrigem Aceton umkrystallisirt, weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 204° bildet.

0.2380 g Sbst.: 0.5036 g CO<sub>2</sub>, 0.1167 g H<sub>2</sub>O. — 0.2408 g Sbst.: 0.1675 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 57.49, H 5.39, S 9.58.

Gef. » 57.70, » 5.44, » 9.55.

Acet-naphthionsäure, CH<sub>3</sub>CO.NH[4].C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.[1]SO<sub>3</sub>H.

Trocknes, feingepulvertes Natriumnaphthionat wird mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid vermischt, auch hier erwärmt sich das Gemisch spontan bis 60° und darüber; um völliger Umsetzung sicher zu sein, wurde schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade erlitzt. Das Product wurde dann mit absolutem Alkohol gründlich gewaschen und bei 120° getrocknet. Das so erhaltene weisse Pulver wurde analysirt.

0.1961 g Sbst.: 0.0493 g SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>. — 0.4105 g Sbst.: 0.3420 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NSNa. Ber. S 11.15, Na 8.02.

Gef. » 11.44, » 8.14.

Es liegt demnach reines Acetylnatriumnaphthionat vor, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer oder nicht löslich ist. Die concentrirte, wässrige Lösung des Salzes giebt wie beim Acetylnatriumsulfanilat auf Zusatz von concentrirter Salzsäure einen steifen Brei von Krystallnadelchen, die aus der freien Acetnaphthionsäure besteht. Auch diese Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether und schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Essigsäure und Naphthionsäure gespalten, die sich ausscheidet. Die aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällte Säure scheint einer Krystallwasserbestimmung zufolge 1/2 Mol. Wasser zu enthalten. Das bei 120° getrocknete Product gab auf wasserfreie Säure stimmende Zahlen:

0.2280 g Sbst.: 0.4553 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.4486 g Sbst.: 4065 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>S. Ber. C 54.34, H 4.15, S 12.09.

Gef. » 54.46, » 4.31, » 12.45.

Acet-naphthionsäurechlorid, CH<sub>3</sub>CO.NH[4].C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.[1]SO<sub>2</sub>Cl.

10 g trocknes Acetylnaphthionat werden mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid im Mörtel verrieben; nach etwa 15 Minuten

bringt man die halbfeste Masse in Wasser und saugt das nach Zerstörung der Phosphorchloride als weissgelbes Pulver sich absetzende Chlorid ab. Es wird durch Umkrystallisiren aus Essigester in schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen. Ausbeute ca. 9 g.

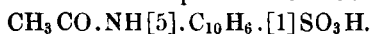
0.1839 g Sbst.: 0.3439 g  $\text{CO}_2$ , 0.0586 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2348 g Sbst.: 0.1175 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSCl}$ . Ber. C 50.79, H 3.52, Cl 12.52.

Gef. » 51.01, » 3.52, » 12.45

Durch Umsetzen des Chlorids mit Natriumäthylatlösung entsteht der Acet-naphthionsäureäthylester,  $\text{CH}_3\text{CO.NH}[4].\text{C}_{10}\text{H}_6.[1]\text{SO}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ , welcher, aus Benzol umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp.  $148^\circ$  bildet. Mit Anilin (2 Mol.) entsteht Acet-naphthionsäureanilid,  $\text{CH}_3\text{CO.NH}[4].\text{C}_{10}\text{H}_6.[1]\text{SO}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5$ , das aus Alkohol in Blättchen vom Schmp.  $231^\circ$  erhalten wird.

#### 1.5-Acetamino-naphtalin-sulfosäure,



Das aus technischer 1.5-Aminonaphtalinsulfosäure gewonnene rohe Natriumsalz wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, für die Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei  $120^\circ$  getrocknet und gepulvert. Eine so starke, spontane Temperaturerhöhung wie Natriumsulfanilat und Natriumnaphthionat zeigt dieses Salz beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid nicht, jedoch wird auch hier durch einstündiges Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade die Acetylierung leicht zu Ende geführt; das mit Alkohol und Aether gewaschene Rohproduct ergab stimmende Analysenzahlen:

0.1674 g Sbst.: 0.043 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — 0.3925 g Sbst.: 16.6 ccm N ( $22^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NSNa}$ . Ber. Na 8.02, N 4.88.

Gef. » 8.32, » 4.82.

Das Salz lässt sich in gleicher Weise, wie das Natrium-acetylnaphthionat, in 1.5-Acetyl-amino-naphtoësäurechlorid,  $\text{CH}_3\text{CO.NH}[5].\text{C}_{10}\text{H}_6.\text{SO}_2\text{Cl}$ , überführen.

#### Benzoyl-sulfanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH}[4].\text{C}_6\text{H}_4.[1]\text{SO}_3\text{H}$ .

20 g sulfanilsaures Natrium werden in wenig Wasser gelöst und im Verlauf einer Stunde mit 28 g Benzoylchlorid und mit Natronlauge versetzt und geschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit erstarrt dann durch ausgeschiedenes benzoylsulfanilsaures Natrium zu einem Brei, das, abgesogen und aus Wasser umkrystallisirt, in weissen Nadeln erhalten wird.

0.2315 g Sbst.: 0.0544 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — 0.4200 g Sbst.: 0.3240 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{SNa}$ . Ber. Na 7.68, S 10.70.

Gef. » 7.61, » 10.59.

Beim Verreiben mit Phosphorpentachlorid ergibt das Salz Benzoyl-sulfanilsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2\text{Cl}$ , welches, aus Benzol umkrystallisirt, gelbe Nadelchen vom Schmp.  $176^\circ$  bildet.

Benzoyl-naphthionat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH}[4].\text{C}_{10}\text{H}_6.\text{SO}_3\text{Na}$ , wurde durch Erhitzen von Naphthionat mit Benzoëssäureanhydrid dargestellt, die Benzoëssäure durch Auskochen mit Aether entfernt und das Product aus Wasser umkrystallisirt.

Benzolsulfon-sulfanilsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2.\text{NH}[4].\text{C}_6\text{H}_4.[1]\text{SO}_3\text{H}$ .

10 g sulfanilsaures Natrium, in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit 16 g Benzolsulfochlorid und Natronlauge in kleinen Portionen versetzt und geschüttelt; das benzolsulfonsulfanilsaure Natrium scheidet sich hiernach als weisses Magma ab, das abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Zur Analyse wird mehrere Stunden bei  $140^\circ$  getrocknet.

0.2800 g Sbst.: 0.0565 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — 0.8877 g Sbst.: 31.8 ccm N ( $14^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{O}_5\text{Na}$ . Ber. Na 6.86, N 4.18.

Gef. » 6.54, » 4.14.

Versetzt man eine gesättigte, wässrige Lösung des Salzes unter Kühlung mit concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich die Benzolsulfon-sulfanilsäure als allmählich erstarrendes Oel ab. Die abgesogenen Krystalle schmelzen bei  $78^\circ$  und sind in Wasser leicht löslich. Verreibt man das Salz mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid, zersetzt die Phosphorchloride mit Wasser und krystallisirt das abgesogene Pulver aus Essigester um, so erhält man Benzolsulfon-sulfanilsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{NH}[4].\text{C}_6\text{H}_4.[1]\text{SO}_2\text{Cl}$ , in weissen Nadeln vom Schmp.  $177^\circ$ :

0.4024 g Sbst.: 0.1721 g AgCl. — 0.2471 g Sbst.: 0.3911 g  $\text{CO}_2$ , 0.0769 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. Cl 10.70, C 43.43, H 3.01.

Gef. » 10.58, » 43.16, » 3.50.

Benzolsulfon-naphthionsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2.\text{NH}[4].\text{C}_{10}\text{H}_6.[1]\text{SO}_3\text{H}$ .

Das Natriumsalz dieser Säure wird aus Naphthionat, Benzolsulfochlorid und Natronlauge gewonnen und scheidet sich als röthlich gefärbter, schleimiger Niederschlag ab, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, aus heissem Wasser oder besser aus Alkohol umkrystallisirt in Blättchen gewonnen wird. Zur Trocknung wird 4—5 Stdn. im Vacuum auf  $80^\circ$  erhitzt.



0.1956 g Sbst.: 0.0355 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — 0.3679 g Sbst.: 0.4378 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.6175 g Sbst.: 19.7 ccm N ( $25^\circ$ , 764 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NS}_2\text{Na}$ . Ber. Na 5.98, N 3.63, S 16.62.

Gef. » 5.88, » 3.57, » 16.34.

Die freie Säure wird aus der concentrirten, wässrigen Lösung des Salzes durch concentrirte Salzsäure in Nadelchen ausgefällt. Durch Umsetzung mit Phosphorchlorid in der mehrfach angegebenen Weise erhält man aus dem Salz das Benzolsulfon-naphthionsäurechlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}[4]\text{C}_{10}\text{H}_6.[1]\text{SO}_2\text{Cl}$ , das, aus Benzol umkrystallisirt, schöne Krystalle vom Schmp.  $171^\circ$  bildet:

0.1957 g Sbst.: 0.3603 g  $\text{CO}_2$ , 0.0624 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3361 g Sbst.: 0.1263 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NS}_2\text{Cl}$ . Ber. C 50.32, H 3.12, Cl 9.30.

Gef. » 50.21, » 3.54, » 9.29.

#### Umsetzungen der aromatischen Acylamino-sulfosäuren mit Diazoniumsalzen.

Ueber die Combination von acyilirten Anilinen mit Diazoniumsalzen findet sich eine Arbeit von Witt und Schmitt<sup>1)</sup>, derzufolge die aus *p*-Toluolsulfocchlorid und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin entstehenden Amide,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH}\text{C}_{10}\text{H}_7$ , mit Diazolösungen zu Azofarbstoffen kuppeln.

Versetzt man die wässrige Lösung von Natriumacetonaphthionat,  $\text{CH}_3\text{CO}\text{NH}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}$ , mit äquimolaren Mengen von Diazoniumlösungen aus  $\alpha$ -Naphthylamin, *o*-, *m*- und *p*-Nitranilin oder Benzidin, so krystallisiren aus den zunächst klaren Lösungen alsbald die Kupplungsproducte aus: aus Naphthylamin gelbbraune, seidenglänzende Blättchen, aus *p*- und *o*-Nitro-anilin dunkelrothe, glänzende Nadeln, aus *m*-Nitro-anilin hellgelbrothe Blättchen, aus Benzidin stark glänzende, rothe Nadeln. Diese Producte sind aus mässig heissem Wasser umkrystallisirbar, in Natronlauge löslich und bei vorsichtiger Behandlung mit Säure wieder fällbar; durch Ammoniak werden sie sämmtlich aus den wässrigen Lösungen als dunkel violette Niederschläge gefällt. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche zeigen die Producte nur schwache Verpuffung. Beim Kochen mit Wasser aber entwickeln sie Stickstoff und zwar überall da, wo es geprüft wurde quantitativ 1 oder 2 Mol. Aehnlich verhalten sich die Producte aus 1.5-acetylaminonaphthalinsulfosaurem Natrium mit diazotirtem *p*-Nitro-anilin (rothbraune Blättchen) und Benzidin (gelbbraune Blättchen.) Wegen ihrer Zersetzung beim Kochen mit Wasser halte ich alle diese Producte für Diazoniumsalze der allgemeinen Formel  $\text{CH}_3\text{CO}\text{NH}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{N}_2\text{Ar}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2372 [1894].

Der durch Kochen mit Wasser abspaltbare Stickstoff, sowie der Gesamt-Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt wurden bestimmt bei den Producten aus Acetnaphthionat (I) und 1.5-Acetnaphthylaminsulfonat (II) mit *p*-Nitro-anilin und mit Benzidin:

## I.

0.2641 g Sbst. (beim Kochen mit Wasser): 15.8 ccm N (20°, 766 mm). — 0.3042 g Sbst. (beim Verbrennen): 35.2 ccm N (19°, 764 mm). — 0.2021 g Sbst.: 0.8875 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. N<sub>2</sub> 6.76, N<sub>4</sub> 13.52, C 52.17, H 3.38.

Gef. » 6.89, » 13.36, » 52.29, » 3.63.

0.2861 g Sbst. (beim Kochen mit Wasser): 20 ccm N (20°, 750 mm). — 0.2842 g Sbst. (beim Verbrennen): 29 ccm N (22°, 762 mm). — 0.2121 g Sbst.: 0.4562 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N<sub>4</sub> 7.61, N<sub>6</sub> 11.41, C 58.69, H 3.80.

Gef. » 7.87, » 11.53, » 58.65, » 3.56.

## II.

0.1954 g Sbst. (beim Kochen mit Wasser): 12.2 ccm N (24°, 758 mm). — 0.1198 g Sbst. (beim Verbrennen): 14 ccm N (18°, 770 mm). — 0.2341 g Sbst.: 0.4472 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. N<sub>2</sub> 6.76, N<sub>4</sub> 13.52, C 52.17, H 3.38.

Gef. » 6.98, » 13.67, » 52.08, » 3.51.

0.2013 g Sbst. (beim Kochen mit Wasser): 12.4 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1340 g Sbst. (beim Verbrennen): 12.2 ccm N (15°, 758 mm). — 0.2387 g Sbst.: 0.4773 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. N<sub>4</sub> 7.09, N<sub>6</sub> 10.63, C 54.68, H 4.30.

Gef. » 7.13, » 10.64, » 54.54, » 4.09.

Während diesen Resultaten zufolge die Acetnaphthylaminsulfosäure mit Diazoniumlösungen durchweg zu allerdings stark gefärbten und auffallend beständigen Diazoniumsalzen kuppelt, geben die oben beschriebene Benzolsulfonnaphthionsäure und die Benzolsulfonsulfanilsäure mit allen anderen untersuchten Diazoniumlösungen zwar auch Diazoniumsalze, mit *p*-Nitrophenyldiazoniumsalzen aber echte Azofarbstoffe:

Benzolsulfon-sulfanilsaures Natrium (3.5 g) + diazotirtes Benzidin (1.8 g) scheidet zunächst Schmier ab, nach mehreren Stunden hatten sich jedoch 3 g gelbbraune Krystalle abgesondert, welche in Natronlauge mit brauner Farbe löslich sind, mit Ammoniak einen violett-schwarzen Niederschlag geben, beim trocknen Erhitzen verkohlen, beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Stickstoff entwickeln:

0.2350 g Sbst.: 13.8 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>4</sub>. Ber. N<sub>4</sub> 6.76. Gef. N<sub>4</sub> 6.66.

Benzolsulfon-sulfanilsaures Natrium (3.5 g) + diazotirtes *o*-Nitro-anilin (1 g): nach einiger Zeit orangegelbe Nadelchen, in

Natronlauge roth löslich, entwickeln beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff:

0.1879 g Sbst.: 10 ccm N ( $22^0$ , 752 mm).

$C_{18}H_{14}O_7S_2N_4$ . Ber.  $N_2$  6.06. Gef.  $N_2$  5.90.

Benzolsulfon-sulfanilsaures Natrium (3.5 g) + diazotirtes *m*-Nitro-anilin (1 g): gelbes Pulver, in Natronlauge roth löslich, entwickelt beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff:

0.3075 g Sbst.: 15.8 ccm N ( $27^0$ , 762 mm).

$C_{18}H_{14}O_7S_2N_4$ . Ber.  $N_2$  6.06. Gef.  $N_2$  6.09.

Benzolsulfon-sulfanilsaures Natrium (7 g) + diazotirtes *p*-Nitro-anilin (2 g): eigelber Niederschlag, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schöne, rothgelbe Nadeln; das Product ist in Natronlauge, wie in Ammoniak mit rother Farbe löslich, spaltet beim Kochen mit Wasser keinen Stickstoff ab, färbt Wolle in saurer Lösung gelb:

0.2312 g Sbst.: 0.3960 g  $CO_2$ , 0.0686 g  $H_2O$ . — 0.2081 g Sbst.: 22 ccm N ( $18^0$ , 744 mm).

$C_{18}H_{14}N_4S_2O_7$ . Ber. C 46.67, H 3.24, N 12.09.

Gef. » 46.71, » 3.29, » 11.94.

Diazoniumsalze wurden ferner noch erhalten aus diazotirtem  $\alpha$ -Naphthylamin und Pseudocumidin mit Benzolsulfonsulfanilsäure.

Benzolsulfon-naphthionsaures Natrium + diazotirtes Benzidin: braungelbes Pulver, giebt beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Stickstoff:

0.2400 g Sbst.: 12.8 ccm N ( $23^0$ , 762 mm).

$C_{44}H_{32}N_6S_4O_{10}$ . Ber.  $N_4$  6.01. Gef.  $N_4$  6.02.

Benzolsulfon-naphthionsaures Natrium + diazotirtes *m*-Nitro-anilin: gelbes Pulver, spaltet beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff ab:

0.3198 g Sbst.: 14.9 ccm N ( $22^0$ , 762 mm).

$C_{22}H_{16}N_4S_2O_7$ . Ber.  $N_2$  5.46. Gef.  $N_2$  5.26.

Benzolsulfon-naphthionsaures Natrium + diazotirtes *p*-Nitro-anilin scheidet nach einiger Zeit rothe Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, rothen Nadelchen erhalten werden; wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, färbt Wolle orange.

0.2646 g Sbst.: 0.5021 g  $CO_2$ , 0.0821 g  $H_2O$ . — 0.2682 g Sbst.: 25.7 ccm N ( $22^0$ , 762 mm).

$C_{22}H_{16}N_4S_2O_7$ . Ber. C 51.56, H 3.12, N 10.94.

Gef. » 51.75, » 3.45, » 10.83.

Es wurde nun versucht, die Farbstoffe: *p*-Nitrobenzolazo-Benzolsulfon-sulfanilsäure und -Benzolsulfon-naphthionsäure auf der Baumwolle als Celluloseester:  $\text{Cell. O. SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array} \right.$  bzw.  $\text{Cell. O. SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array} \right.$  zu erzeugen:

Baumwolle wurde mit der Chloroformlösung des Benzolsulfon-sulfanilsäurechlorids (s. oben) unter Zusatz von Pyridin einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, aus der Flüssigkeit entfernt, mit Chloroform und mit Wasser gründlich gewaschen. Die Baumwolle wies alsdann einen Schwefelgehalt von 2.77 pCt. auf. Die so behandelte Faser wurde nun in eine Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumacetat getaucht und einige Zeit darin belassen; die Faser färbte sich gelb an.

Mercerisirte Baumwolle wurde mit Chloroformlösung von Benzolsulfonnaphthionsäurechlorid (s. oben) mehrere Stunden geschüttelt und die so behandelte Faser in *p*-Nitrophenyldiazoniumlösung getaucht; sie hatte sich nach einiger Zeit orangebraun angefärbt.

Die Untersuchungen werden in der eingangs angedeuteten Richtung fortgeführt.

#### 241. E. Erlenmeyer jun. und C. Barkow: Ueber stereo-isomere Zimmtsäuren.

[Mitgetheilt von E. Erlenmeyer jun.]

(Eingeg. am 10. April 1906; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die Theorie über geometrische Isomerie verlangt, dass Körper von der Constitution der Zimmtsäure in zwei und nicht mehr isomeren Modificationen existiren.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Liebermann, Erlenmeyer sen. und die meinigen festgestellt wurde, dass es mindestens vier isomere Zimmtsäuren giebt, war der Beweis erbracht, dass die Anschauung über die Isomerie bei Aethylenderivaten erweitert werden muss.

Die nächstliegende Möglichkeit, in möglichster Anlehnung an die bewährte van't Hoff'sche Theorie zu einer Erweiterung der Anschauungen über die Isomerie bei Aethylenderivaten zu gelangen, bot die Annahme, dass ausser den geometrisch isomeren Aethylenderivaten, bei denen die vier Gruppen in einer Ebene liegen, noch solche denkbar sind, bei denen dieselben im Raume vertheilt sind.