

Beschreibung der Versuche.

1. Einwirkung von Kaliummethylat auf Bornylchlorid.

70 g Bornylchlorid werden mit einer Auflösung von 50 g Kalium in 125 g absolutem Äthylalkohol im Rohr-Autoklaven 5 Stdn. auf 220–230° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert, der übergegangene Kohlenwasserstoff abgesogen, geschmolzen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Fraktion I, Sdp. 151–160°: 43 g; Erstarr.-Pkt. 74–73°; Fraktion II, Sdp. 160–170°: 6 g.

2. Einwirkung von Kaliumamylat auf Bornylchlorid.

30 g Bornylchlorid werden mit einer Auflösung von 10 g Kalium in 100 ccm trockenem Amylalkohol 6 Stdn. im Rohr-Autoklaven auf 230° erhitzt. Die Menge des abgespaltenen Chlors betrug 88,3 %. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert, bis ca. 180 ccm übergegangen sind, das Destillat mit viel Wasser geschüttelt und das sich abscheidende Bornylen abgesogen und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Man verflüssigt das Bornylen mit möglichst wenig Äther, trocknet über Ätzkali, erhitzt einige Zeit über Natrium und destilliert vom Natrium ab. Sdp. 146–148°; Erstarr.-Pkt. 108–107°; Ausbeute 19 g. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol wird der Erstarrungspunkt nicht geändert.

3. Einwirkung von Natriumamylat auf Bornylchlorid.

40 g Bornylchlorid werden mit einer Auflösung von 13 g Natrium in 130 g Amylalkohol 8 Stdn. auf 230–240° erhitzt. Die Menge des abgespaltenen Chlors betrug 94,6 %. Der Rohrinhalt wird mit Methylalkohol-Dampf destilliert, mit dem das Bornylen leicht flüchtig ist, während nur geringe Mengen Amylalkohol übergehen. Man destilliert 350 ccm über, fällt das Bornylen mit Wasser aus und verfährt wie bei dem vorhergehenden Versuch. Sdp. 146–147°; Erstarr.-Pkt. 103°; Ausbeute 23 g.

279. Hugo Weil und Paul Wassermann¹⁾: Über die Einwirkung von Bisulfit auf Nitro-aniline.

[Ans d. Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München.]

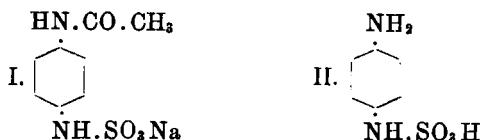
(Eingegangen am 5. Juli 1922.)

Nach den Beobachtungen von Weil und Moser²⁾ geben die Nitroderivate der Benzolreihe und deren Halogen-Substitutionsprodukte, sowie Nitro-phenoläther, ferner die *p*-Nitro-benzoesäure bei der Reduktion mit Bisulfit Sulfaminsäuren, während aus Nitro-phenolen leicht lösliche Körper gebildet werden, die die für Sulfaminsäuren charakteristische Reaktion zeigen, beim Kochen mit Mineralsäuren Schwefelsäure abzuspalten, wobei sie in Amino-phenol-sulfonsäuren übergehen.

¹⁾ Die Arbeit ist im Jahre 1910 entstanden. ²⁾ B. 55, 732 [1922].

Dieses verschiedene Verhalten bot einen Anreiz, allenfallsige Gesetzmäßigkeiten feststellen zu können, inwieweit die Natur des entstehenden Reduktionsproduktes von dem außer der Nitrogruppe am Benzolkern befindlichen zweiten Substituenten beeinflußt wird, und wir haben zunächst die *Nitro-aniline* und einige ihrer Abkömmlinge in dieser Richtung untersucht.

N-Acetyl-p-nitranilin wird durch Kochen mit Natriumbisulfit in den früher angewendeten Verhältnissen, d. i. 5 Mol. Bisulfit auf 1 Mol. der Nitroverbindung, oder durch ein Gemenge von 3 Mol. Bisulfit mit 1 Mol. neutralem Sulfit, quantitativ in *N-[acetyl-p-amino-phenyl]-sulfaminsaures Natrium* (I.) übergeführt. Die Bildung



von Körpern, die nach dem Verkochen mit Mineralsäuren als Sulfonsäuren in Erscheinung treten, tritt hier völlig in den Hintergrund.

Beim Kochen des genannten Reduktionsproduktes mit verd. Mineralsäuren entsteht unter Abspaltung der *N*-ständigen Sulfogruppe *N-Acetyl-p-phenyldiamin*. Kocht man dagegen mit Alkalien, so wird nur die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält beim Ansäuern *N-p-Aminophenyl-sulfaminsäure* (II.) in schönen Kristallen, die man aus Wasser umkrystallisieren kann. Diese Substanz zeigt die normalen Reaktionen einer Aminogruppe. Beim Kochen mit 2.4-Dinitro-chlor-benzol unter Zusatz eines schwach alkalischen Mediums in alkoholischer Lösung erhält man ein schön krystallisierendes, rotes Substitutionsprodukt, und beim vorsichtigen Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol einen Azofarbstoff, der sich infolge seiner *N*-ständigen Sulfogruppe in Sodalösung auflöst und durch verd. Säuren wieder abgeschieden werden kann. Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren verliert er diese Eigenschaft infolge der Abspaltung jener Sulfogruppe. Ebenso wie das *p-Nitro-acetanilid* verhalten sich das *p-Nitro-acettoluid* und das *p-Nitro-acetylanisidin*, doch sind die Reduktionsprodukte infolge ihrer größeren Löslichkeit schwieriger zu isolieren.

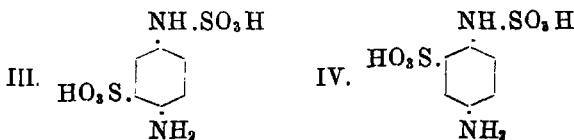
Ganz analog den Acetylverbindungen verhalten sich die entsprechenden Benzoylderivate, nur daß die Dauer des Reduktionsprozesses eine erheblich längere ist. Dagegen lassen sich die Endprodukte infolge ihrer Schwerlöslichkeit mit leichter Mühe rein darstellen.

Benzylierte Nitraniline werden auch bei anhaltendem Kochen mit Bisulfit nicht einmal spurweise angegriffen; man kann sie

in der angewendeten Menge aus den gekochten Flüssigkeiten wieder gewinnen. Zusatz von Alkohol hatte keinen Einfluß.

p-Nitro-*N*-dimethylanilin wird von der kochenden Bisulfit-Flüssigkeit allmählich gelöst, und in der Lösung ist Sulfaminsäure nachweisbar. Die entstehenden Körper sind aber von außerordentlicher Wasserlöslichkeit und konnten bisher nicht isoliert werden.

p-Nitranilin selbst geht beim Kochen mit der Bisulfit-Lösung allmählich in Lösung, und man kann auf die mehrfach angegebene Art das Vorhandensein von Sulfaminsäure nachweisen, doch gelingt es auch hier nicht, sei es durch Eindampfen oder durch Aussalzen, ein charakterisiertes Produkt zu fassen. Dagegen hat sich ein anderer Weg gezeigt, der es erlaubt hat, die Natur der entstehenden Körper festzustellen. Versetzt man nämlich eine stark eingedampfte Lösung, aus der das Glaubersalz zum größten Teile abgeschieden ist, in der Kälte vorsichtig mit verd. Salzsäure, so erstarrt die Masse zu einem Brei von weißen Nadeln, die abgesaugt, wiederholt in Wasser gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurden, aber trotzdem nicht frei von Asche zu erhalten waren. Eine Analyse der mehrfach umkrystallisierten Verbindung ergab schließlich, daß das primäre Natriumsalz einer Sulfamin-sulfonsäure (III. oder IV.) (die Stellung des Natriums ist willkürlich gewählt) vorlag. Durch Kochen der Substanz mit Salz-



säure, Zusatz von Chlorbarium und Wägung des entstandenen Bariumsulfates wurde festgestellt, daß nur eine Sulfogruppe abgespalten wird. Dabei bildet sich die zuerst von Eger¹⁾ dargestellte *p*-Phenyldiamin-sulfonsäure. Obwohl die Anilin-sulfo-sulfaminsäure eine Aminogruppe enthält, läßt sich diese weder durch Einwirkung von Benzoylchlorid, noch durch Kochen mit Dinitro-chlor-benzol bei Gegenwart schwach alkalischer Körper substituieren. Wenn man dem Körper die Formel III. zuschreibt, so kann man annehmen, daß die Substitutionsfähigkeit der Aminogruppe durch die benachbarte Sulfogruppe sterisch gehindert wird. Diese Annahme würde aber den merkwürdigen Fall voraussetzen, daß die in den Kern abgewanderte Sulfogruppe in *meta*-Stellung zu der früheren Nitrogruppe tritt. Vielleicht kann man diese Erscheinung so erklären, daß man annimmt, die im Kern bereits vorhandene Aminogruppe wirke stärker beein-

¹⁾ B. 22, 849 [1889].

flussend auf den Ort der neu eintretenden Sulfogruppe als die entstehende Sulfamingruppe.

Mit dieser Annahme der Konstitution der Sulfo-sulfaminsäure steht in völliger Übereinstimmung, daß Natriumnitrit nicht auf die freie Aminogruppe einwirkt. Ähnlich wie ja in der *p*-Phenyldiaminsulfonsäure beim Diazotieren die der Sulfogruppe nicht benachbarte Aminogruppe von Nitrit zuerst angegriffen wird, tritt bei dem erstgenannten Körper das Nitrit zuerst an die Sulfamingruppe heran, aus der sich unter Austritt der Sulfogruppe eine Diazogruppe bildet. (*Aminophenyl-p-sulfaminsäure* läßt sich, wie eingangs beschrieben, unter Erhaltung der Sulfamingruppe an der freien Aminogruppe glatt diazotieren, weil hier keine sterisch hindernde *ortho*-ständige Sulfogruppe vorhanden ist.)

o-Nitranilin gibt beim Kochen mit wäßriger Bisulfit-Lösung im Gegensatz zum *p*-Nitranilin, *o-anilino-sulfaminsaures Natrium*, das in Wasser genügend schwer löslich ist, um es beim Eindampfen noch vor dem Glaubersalz auskristallisieren zu lassen. Aus verd. Alkohol erhält man es in schönen, glänzenden Krystallen.

Die bei der Reduktion von *m-Nitranilin* mit Bisulfit entstehenden Produkte haben sich infolge ihrer Leichtlöslichkeit nicht isolieren lassen, doch kann man sie in Lösung diazotieren und mit β -Naphthol kuppeln. Der entstehende Azofarbstoff hat sauren Charakter und behält diesen auch nach dem Verkochen mit Mineralsäuren bei, obgleich dabei Schwefelsäure abgespalten wird. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß aus *m-Nitranilin*, ähnlich wie aus der *para*-Verbindung, eine Sulfo-sulfaminsäure entsteht.

Aus den Ergebnissen der Reduktion der drei Nitro-aniline ersieht man, daß die chemisch aktive Aminogruppe je nach ihrer Stellung zur Nitrogruppe von Einfluß auf die Art des entstehenden Reduktionsproduktes ist, daß jedoch bei Anwesenheit der chemisch wenig aktiven Acetylaminogruppe in den bisher untersuchten Fällen, gleich wie vorwiegend aus dem Nitro-benzol, seinen Homologen, Substitutionsprodukten und Phenol-äthern Sulfaminsäuren ohne Kernsubstitution durch die Sulfogruppe entstehen.

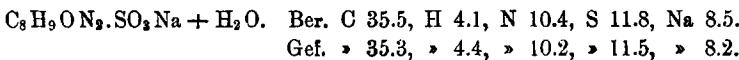
m-Dinitro-benzol gibt beim Kochen mit der Bisulfit-Lösung nebeneinander das Natriumsalz der *m-Nitrophenyl-sulfaminsäure*, das ist ein in Wasser leicht löslicher Körper von brauner Farbe, und das Natriumsalz der *Phenyl-m-disulfaminsäure*, das zwar in Wasser äußerst leicht löslich ist, aber gut krystallisiert und beim Kochen mit Mineralsäuren Salze des *m-Phenyldiamins* liefert, während das zuerst genannte Salz bei gleicher Behandlung Nitranilin-Salze bildet.

Bei niederer Temperatur und Anwendung von Bisulfit ohne Zusatz von neutralem Sulfit erhält man überwiegend die *m*-Nitroverbindung, beim Kochen aber und Zusatz von 1 Mol neutralen Sulfits auf 3 Mol Bisulfit überwiegend die Disulfaminsäure.

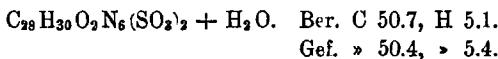
Beschreibung der Versuche.

N.[Acetyl-*p*-aminophenyl]-sulfaminsaures Natrium.

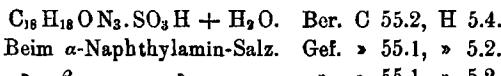
30 g *p*-Nitro-acetanilid werden in einem 3-l-Rundkolben mit 210 ccm der käuflichen ca. 40-proz. Natriumbisulfit-Lösung und 2 l Wasser 1 Stde. rückfließend gekocht. Nach dieser Zeit ist die Reduktion beendet, was daran zu erkennen ist, daß die weingelbe Reduktionsflüssigkeit beim Abkühlen kein Nitro-acetanilid mehr abscheidet. Die Lösung wird dann soweit eingedampft, bis sich auf der konz. Flüssigkeit eine Kruste von Glaubersalz abzuscheiden beginnt. Man scheidet das Glaubersalz durch Einstellen der Lösung in Eis möglichst vollkommen ab, trennt es durch Absaugen und dampft weiter stark ein. Die eingeengte Flüssigkeit wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, wobei sich der Rest des Glaubersalzes, gemischt mit acetylaminophenyl-sulfaminsaurem Natrium, das in kaltem Alkohol unlöslich ist, abscheidet. Man saugt ab, kocht mehrmals mit 96-proz. Alkohol aus und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Es geht nur das sulfaminsaure Salz in Lösung, das beim Erkalten in schönen, analysenreinen Krystallen in vorzüglicher Ausbeute erscheint. Aus 30 g Nitro-acetanilid wurden 29.5 g reines Sulfaminat erhalten. Das Salz ist in Wasser außerordentlich leicht löslich.



Benzidin-Salz der *N*.[Acetyl-*p*-aminophenyl]-sulfaminsäure: Durch Vermischen konz. Lösungen von 2.5 g des obigen Natriumsalzes mit 1.5 g Benzidin-Chlorhydrat. Krystallisiert nach wenigen Minuten aus.



α - und β -Naphthylamin-Salz der *N*.[Acetyl-*p*-aminophenyl]-sulfaminsäure: Wie vorher aus 2.5 g des Natriumsalzes und je 1.5 g des Naphthylamin-Chlorhydrates. Unlöslich in 96-proz. Alkohol. Ziemlich löslich in Wasser, muß deshalb vorsichtig ausgewaschen werden.



p-Aminophenyl-sulfaminsäure.

20 g *N*-Acetylaminophenyl-*p*-sulfaminsäure werden mit 25 ccm 30-proz. Natronlauge, verdünnt auf 250 ccm, ungefähr 1 Stde. rück-

fließend gekocht. Nach beendigter Verseifung wird die Lösung bis auf etwa 30 ccm eingeengt und in der Kälte mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Hauptmenge der Anilin-*p*-sulfaminsäure scheidet sich schon vor Eintritt der kongosauren Reaktion krystallisiert aus und kann durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit Wasser analysenrein erhalten werden. Durch schwaches Ansäuern und Aussalzen erhält man noch weitere geringe Anteile. Es wurden 9—10 g des Verseifungsproduktes erhalten. Die Säure ist in frisch gefälltem Zustande weiß, färbt sich aber an der Luft ziemlich rasch bläulich.



Kondensation der Anilin-*p*-sulfaminsäure mit 2.4-Dinitro-chlor-benzol.

5 g der acetylierten Verbindung werden nach den vorhergehenden Angaben mit Natronlauge verseift und dann mit so viel Essigsäure versetzt, daß die Abscheidung der verseiften Säure beginnt. Hierauf macht man mit Natronlauge wieder schwach alkalisch und gibt eine alkoholische Lösung von 10 g Dinitro-chlor-benzol dazu. Man erwärmt unter Rückfluß etwa eine kleine Stunde auf dem Wasserbade, dampft auf ein kleines Volumen ein und läßt krystallisieren. Die abgesaugte und getrocknete Substanz (ein Gemisch des Kondensationsproduktes mit Natriumacetat und Dinitro-chlor-benzol) wird zur Entfernung des letzteren im Soxhlet-Apparat mit Äther ausgezogen und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7 g, schön krystallisiert von hochroter Farbe. Bildet ein schwer lösliches Bariumsalz.



Diazotierung der Anilin-*p*-sulfaminsäure und Kupplung mit β -Naphthol.

5 g Anilin-*p*-sulfaminsäure werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure gut angesäuert und gekühlt. Hierauf gibt man so lange tropfenweise verd. Nitrit-Lösung zu, bis ein Anschlag auf Jodkalium-Stärke-Papier erfolgt. Die Diazolösung wird in eine vorher zubereitete Lösung von 4.5 g Naphthol in der zureichenden Menge Natronlauge und einer der angewandten Menge Salzsäure etwa gleichen Menge Soda einlaufen gelassen. Roter Niederschlag, der noch die *N*-ständige Sulfogruppe enthält, die er beim Kochen mit Salzsäure und Chlorbarium als Bariumsulfat abscheidet. Ausbeute an Azokörper 4 g.

Reduktion des *p*-Nitro-*N*-acet-*o*-toluidins und des *p*-Nitro-*N*-acet-*o*-anisidins.

Die Reduktion dieser Substanzen mit Bisulfit erfolgt unter den gleichen Erscheinungen, wie die des Nitro-acetanilids, doch sind die aus der erstgenannten Substanz erhältlichen Produkte so löslich, daß sie nach dem Auskrystallisieren der Hauptmenge des Glaubersalzes und Ausfällen des Restes mit Alkohol, durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung nicht gefällt werden. Bei der analogen Behandlung des *p*-Nitroacet-*o*-anisidins entsteht zwar eine Fällung. Diese ist aber anfangs schmierig und wird erst nach so langer Zeit krystallinisch, daß inzwischen Zersetzung unter neuerlichem Auftreten von Sulfaten stattfinden. Die Hauptmasse der Fällung gibt sich aber durch ihre Eigenschaften als die entsprechende acetylierte Sulfaminsäure zu erkennen.

N-[Benzoyl-*p*-aminophenyl]-sulfaminsaures Natrium.

Zur Herstellung von *N*-Benzoyl-*p*-nitranilin werden 15 g *p*-Nitranilin in Pyridin eingetragen und etwa 40 g Benzoylchlorid zugefügt. Nach 3—4-stündigem Kochen am Rückflußkübler läßt man erkalten, gibt verd. Salzsäure zu und saugt das Benzoylprodukt ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es vom Schmp. 199°. Diese Herstellungsweise ist viel einfacher, als die in der Literatur¹⁾ angegebene. 10 g Benzoylverbindung werden mit 125 ccm 40-proz. Bisulfit und 1 l Wasser 25 Stdn. rückfließend bis zum Eintritt der völligen Auflösung gekocht. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf etwa das halbe Volumen scheidet sich der größte Teil des Reduktionsproduktes in der Kälte in gut krystallisierter Form aus, der Rest kann ausgesalzen werden. Umkrystallisieren aus Wasser.

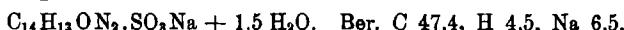


Ber. C 44.6, H 4.8, N 8.0, S 9.1, Na 6.5, H₂O 10.3.

Gef. » 44.7, » 4.4, » 8.1, » 9.2, » 6.6; » 9.9.

N-[Benzoyl-*p*-amino-*o*-tolyl]-sulfaminsaures Natrium.

In ganz analoger Weise wie die vorige Substanz herstellbar. Reduktionsdauer nur 15 Stdn. Im Gegensatz zu der entsprechenden Acetylverbindung ist diese Substanz schwerlöslich genug, um in gut krystallisierter Form erhalten werden zu können, wenn man die Reduktionsflüssigkeit auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens eindampft. Aus 10 g Ausgangsmaterial wurden 9 g gut krystallisierte Substanz gewonnen.



Gef. » 47.6, » 4.4, » 6.6.

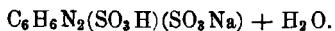
¹⁾ B. 11, 1163 [1878].

N-Benzyl-p-nitranilin und Bisulfit.

4 g Substanz konnten nach 6-tägigem Kochen mit 50 ccm 40-proz. Bisulfit-Lösung und 500 ccm Wasser quantitativ unverändert zurückgewonnen werden. Zusatz von Alkohol war wirkungslos.

Primäres Natriumsalz der Aminophenyl-p-sulfamin-sulfonsäure.

10 g *p*-Nitranilin werden mit 100 ccm 40-proz. Bisulfit und 1 l Wasser ungefähr 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit ist dann rot gefärbt und scheidet nach dem Erkalten kein *p*-Nitranilin mehr ab. Man dampft ein und läßt die größte Menge des Glaubersalzes auskristallisieren. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Alkohol kein sulfaminsaures Salz aus, weil — wie sich später gezeigt hat — die neutralen Salze der Sulfamin-sulfonsäure in Alkohol leicht löslich sind. Wird aber die von der Hauptmasse des Glaubersalzes befreite und stark eingeengte wäßrige Lösung mit ziemlich viel verd. Salzsäure versetzt, so wird das primäre Natriumsalz sofort ausgeschieden. Durch Absaugen, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen über Ätznatron erhält man es vollkommen rein. Zur Analyse wurde das Salz nochmals in wenig Soda gelöst und mit Salzsäure gefällt.



Ber. C 23.3, H 2.9, N 9.1, S 20.8, S (abspaltbar) 10.4, Na 7.4.
Gef. » 23.1, » 3.1, » 9.1, » 20.9, » 10.7, » 7.1.

Die der *N*-ständigen Sulfogruppe entsprechende abspaltbare Schwefelsäure wurde durch Kochen der Substanz mit verd. Salzsäure bei Gegenwart von Chlorbarium und Wägung des ausgeschiedenen Bariumsulfates bestimmt.

Das primäre Natriumsalz löst sich bei Zimmertemperatur zu 6.9% in Wasser.

Die Ausbeute an sulfamin-sulfonsaurem Salz ist nicht sehr groß. Aus 10 g *p*-Nitranilin wurden höchstens 5—6 g des Reduktionsproduktes erhalten. Daneben bilden sich phenol-artige Körper¹⁾, und es entsteht deshalb beim Versetzen der Mutterlaugen mit Soda reichlich Ammoniak.

β-Naphthylamin-Salz der Aminophenyl-p-sulfamin-sulfonsäure.

2 g des primären Natriumsalzes werden in wenig Wasser gelöst und eine konz. Lösung von 1.5 g β-Naphthylamin-Chlorhydrat zugegeben. Das Naphthylaminsalz krystallisiert sehr schnell und gut und läßt sich aus Wasser umkrystallisieren.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3(\text{SO}_3)_2$. Ber. C 46.7, H 4.1.
Gef. » 46.9, » 4.4.

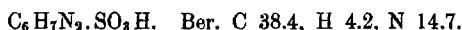
¹⁾ C. 1904, I 811.

Diazotierung des aminophenyl-*p*-sulfamin-sulfonsauren
Natriums.

Man löst 2 g des Salzes in Wasser und säuert mit verd. Salzsäure gut an. Dann läßt man unter Eiskühlung eine Lösung von etwa 0.6 g Natriumnitrit allmählich zufließend. Diese wird anfangs glatt verbraucht, zuletzt erscheint dann der Anschlag auf Jodkalium-Stärke-Papier. Man kuppelt mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol, wobei sich der Farbstoff nach kurzer Zeit ausscheidet. Ausbeute 1.5 g. Der Farbstoff ist löslich in Soda und behält diese Löslichkeit auch nach dem Kochen mit Säuren bei.

p-Phenylendiamin-sulfonsäure.

Wird glatt durch Säurespaltung aus dem Salz der Sulfamin-sulfonsäure erhalten. Sie ist völlig identisch mit der von Eger¹⁾ erhaltenen Säure.



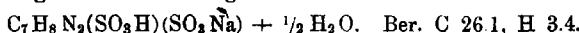
Gef. » 38.1, » 4.4, » 14.8.

Beim Kochen der Substanz in alkoholischer Flüssigkeit mit Dinitro-chlorbenzol und Natriumacetat scheidet sich ein sehr schön krystallisierendes Kondensationsprodukt aus.

Natriumsalz der Amino-*o*-tolyl-*p*-sulfamin-sulfonsäure.

Wird in ganz ähnlicher Weise wie die entsprechende Phenyl-verbindung aus *p*-Nitro-*o*-toluidin hergestellt.

5 g der Nitroverbindung mit 50 ccm 40-proz. Bisulfit und 500 ccm Wasser. Die Reduktion nimmt hier 12 Stdn. in Anspruch. Um das Salz abzuscheiden, ist hier nach dem Ansäuern das Sättigen mit Kochsalz unbedingt notwendig. Ausbeute 3 g sulfamin-sulfonsaures Salz aus 5 g Nitroverbindung.



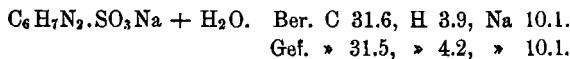
Gef. » 26.3, » 3.7.

Natriumsalz der Anilin-*o*-sulfaminsäure.

10 g *o*-Nitranilin werden mit 120 ccm 40-proz. Bisulfit-Lösung und 1 l Wasser etwa 4 Stdn. bis zur Lösung der Nitrobase gekocht. Die Lösung wird auf etwa ein Drittel eingedampft, wobei sich nach dem Erkalten das Natriumsalz der neuen Sulfaminsäure abscheidet. Bei weiterem Eindampfen krystallisiert eine weitere Menge des Salzes, gemischt mit Glaubersalz, von dem man es durch Umkristallisieren aus 60-proz. Alkohol befreien kann.

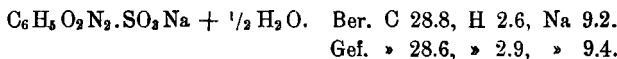
¹⁾ B. 22, 849 [1889].

Schöne, farblose, glänzende Krystalle. Ausbeute 8 g aus 10 g o-Nitranilin.



Natriumsalz der Nitrophenyl-*m*-sulfaminsäure.

10 g *m*-Dinitro-benzol werden auf dem Wasserbade in einer reichlichen Menge Alkohol (ca. 200 ccm) gelöst und mit etwa 800 ccm Wasser wieder zur Ausfällung gebracht. Dadurch erhält man die Substanz in sehr feiner Verteilung, was für die Reaktion günstig ist. Man fügt nun 90 ccm einer 40-proz. Bisulfit-Lösung zu und erwärmt unter lebhaftem Röhren auf dem Wasserbade auf etwa 80°. Eine höhere Temperatur bewirkt Schmelzen des ausgeschiedenen Dinitrobenzols und damit eine für den Angriff des Bisulfits ungeeigneter Form der Substanz. Nach 7—8 Stdn. ist die Reduktion so weit fortgeschritten, daß eine Probe nach dem Abdunsten des Alkohols keine Abscheidung mehr gibt. Beim Eindampfen scheidet sich vor der Glaubersalz-Krystallisation noch eine Spur Dinitro-benzol und etwa 1 g *m*-Nitranilin aus. Läßt man dann die vom Glaubersalz abgesaugte Lösung über Nacht stehen, so scheidet sich das *m*-nitrophenyl-sulfaminsaure Natrium in bräunlichen Krystallen aus, die man am besten so umkrystallisiert, daß man sie mit Alkohol übergießt und bei Kochhitze tropfenweise so viel Wasser zugibt, daß gerade Auflösung stattfindet. Ausbeute 4 g.



Natriumsalz der *m*-Phenylendisulfaminsäure.

Dampft man das Filtrat der vorigen Substanz noch etwas weiter ein und sättigt dann mit Kochsalz, so krystallisiert nach einigen Stunden *m*-phenylendisulfaminsaures Natrium in der Menge von 2 g aus. Die Ausbeute an diesem Produkt vergrößert sich, wenn man zur Reduktion ein Gemisch von Sulfit und Bisulfit anwendet, wie es früher beschrieben ist. Das Salz ist in Wasser äußerst leicht, aber schwer in Alkohol löslich. Man kann es aus letzterem gut umkrystallisieren. Nach dem Kochen einer Probe mit Salzsäure und Versetzen mit Nitrit tritt die bekannte von *m*-Phenylendiamin herührende tiefe Braunfärbung auf.

