

nur ein sehr geringer Anteil in die Lauge ging. Ein Versuch, phenolische Anteile durch Veresterung mit Dinitrobenzoyl-chlorid nachzuweisen, verlief negativ.

Die neutralen Anteile des Dehydrierungsproduktes wurden zur Vorreinigung destilliert und darauf mit Pikrinsäure und Alkohol versetzt. Das entstandene Pikrat erreichte nach 4-maligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Smp. von 132—133° und gab Analysenwerte, die auf das Pikrat eines Oxy-cadalins stimmen.

3,705 mg Subst. gaben 7,732 mg CO₂ und 1,523 mg H₂O

2,948 mg Subst. gaben 0,246 cm³ N₂ (18°, 733 mm)

C₂₁H₂₁O₈N₃ Ber. C 56,88 H 4,77 N 9,48%

Gef. „, 56,95 „, 4,60 „, 9,45%

Die Erscheinung, dass das zu Grunde liegende Phenol keine Löslichkeit in Alkali zeigt, geht parallel mit der Passivität der entsprechenden Ketogruppe gegen alle untersuchten Keton-Reagenzien.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Gubser*) durchgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

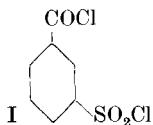
24. Die Säurechloride der m-Sulfo-benzoesäure und ihre Umsetzungen mit Aminen und Phenolen.

(1. Mitteilung über Sulfo-carbonsäuren)

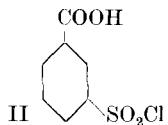
von Paul Ruggli und Franz Grün¹).

(14. II. 41.)

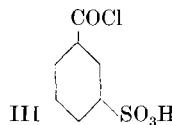
Die Säurechloride der Sulfo-benzoesäuren verdienen in verschiedener Hinsicht Interesse. Von der leicht zugänglichen m-Sulfo-benzoesäure, deren Reindarstellung wir verbessert haben, lassen sich drei Chloride formulieren, die wir zur klaren Unterscheidung²) folgendermassen benennen:



m-Sulfo-benzoesäure-
dichlorid („Dichlorid“)



Benzoesäure-m-sulfo-
chlorid („Sulfochlorid“)



m-Sulfo-
benzoylchlorid

Das Dichlorid (I) vom Smp. 20,4° ist schon sehr lange bekannt und wird durch halbstündiges Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit überschüssigem Phosphorpenta-

¹⁾ Die ersten Versuche und einige Umsetzungen mit Sulfo-benzoyl-chlorid (Rohprodukt) wurden bereits vor längerer Zeit mit *A. Courtin* ausgeführt.

²⁾ Unklare Benennungen auf diesem Gebiet haben zu Irrtümern in der Literatur Veranlassung gegeben.

chlorid nach *Maarse*¹⁾ oder achtstündiges Kochen mit überschüssigem Thionylechlorid nach *Wegscheider*²⁾ erhalten. Bekannt ist z. B. seine Umsetzung mit Ammoniak (m-Sulfo-benzoesäure-diamid), Alkohol (Mono-ester) und alkoholischem Ammoniak (Ammoniumsalz des Mono-esters, ohne Formelangabe, wahrscheinlich Carbonsäure-ester); ferner finden sich in der Patentliteratur neuere Angaben über Umsetzungen mit Phenolen bzw. Oxy-azofarbstoffen³⁾. Wir haben das Dianilid (V) rein dargestellt.

Das Benzoësäure-m-sulfochlorid (II) vom Smp. 131° wurde ursprünglich aus dem Dichlorid (I) durch Hydrolyse mit kaltem Wasser⁴⁾, im Jahre 1922 auf viel besserem Wege von *S. Smiles* und *J. Stewart*⁵⁾ durch einstündiges Erwärmen von Benzoësäure mit Chlorsulfosäure auf 125° erhalten. Es wurde in älterer Zeit zum Umsatz mit Ammoniak und Alkohol benutzt; in neueren Arbeiten wurde es zu Mercapto-benzoesäure und ihren Derivaten verarbeitet⁶⁾. Im Laufe der letzten 10 Jahre ist es nach Patenten der *I. G. Farbenindustrie A. G.* sowie der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel⁷⁾ mit indigoiden Farbstoffen, Benzidinderivaten, Oxy-azofarbstoffen und Leuko-anthrachinonfarbstoffen umgesetzt worden, wobei — wenigstens im erstgenannten D.R.P. 514 519 — wegen der Wasserlöslichkeit eine Carbonamid-artige Verknüpfung mit freier Sulfogruppe formuliert wird, während die späteren Patente in der Regel keine Konstitution angeben und sich auf Erwähnung der Wasserlöslichkeit beschränken. Allerdings ist meist von Salzen die Rede, die ja auch bei Carbonsäuren meist löslich sind.

Das m-Sulfobenzoylechlorid (III) ist im Zentralblatt⁸⁾ irrtümlich erwähnt worden. Der Autor der Originalarbeit⁹⁾ hatte bei einem Abbau m-Sulfo-benzoesäure erhalten, die er mit überschüssigem Phosphor-pentachlorid und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak in „das bekannte m-Sulfo-benzamid“ überführte, das aber nach Darstellung und Eigenschaften (Smp. 171°) unzweifelhaft das Diamid ist¹⁰⁾, so dass auch das „Chlorid“ unrichtig registriert wurde.

¹⁾ R. **33**, 209 (1914).

²⁾ M. **23**, 1119 (1902). Die ältere Literatur der Umsetzungen findet sich *Beilst.* **11**, 386; *Erg. Bd.* **11**, 98.

³⁾ *Ges. f. chem. Industrie*, Frz. Pat. 815 575, 817 814, 820 352; C. **1937**, II. 3671; **1938**, I. 1009, 2065; *I. G. Farbenindustrie A. G.*, E. Pat. 497 327, C. **1939**, I. 3968.

⁴⁾ *H. Limprecht und L. von Uslar*, A. **106**, 30 (1858).

⁵⁾ *Soc.* **119**, 1795 (1921); vgl. auch *K. Brand*, B. **70**, 296 (1937).

⁶⁾ *P. Harrison*, *Soc.* **1926**, 2079; *W. Steinkopf*, J. pr. [2] **117**, 1 (1927); *K. Brand* und Mitarb. B. **70**, 296 (1937); *K. Miescher* und *J. R. Billeter*, Helv. **22**, 601 (1939).

⁷⁾ *I. G. Farbenindustrie A. G.*, D.R.P. 514 519, Frdl. **17**, 1096, C. **1931**, I. 1023, identisch mit E. P. 324 119, C. **1930**, I. 3729 (Überführung von Indigo in wasserlösliche Verbindungen); E. P. 333 559, C. **1931**, I. 3059 (Umsatz mit Benzidin und Derivaten). *Ges. f. chem. Industrie*, Fr. P. 815 575, 817 814, 826 634, 820 352, 830 313; C. **1937**, II. 3671, **1938**, I. 1009, 2065, **1938**, II. 769, 3320 (Anwendung auf Oxyazofarbstoffe, Betonung der leichten alkalischen Hydrolyse der Produkte). *I. G. Farbenindustrie A. G.*, D.R.P. 497 327, C. **1939**, I. 3968 (Umsatz mit Leuko-anthrachinonfarbstoffen).

⁸⁾ C. **1922**, II. 362.

⁹⁾ *F. J. Moore*, Am. Soc. **44**, 368 (1922).

¹⁰⁾ Auch an anderer Stelle wurde damals das Diamid etwas unklar „m-Sulfo-benzamid“ genannt. *R. Nakaseko* hat, Am. **47**, 429 (1912), Benzoësäure-m-sulfamid auf 10° unter dem Schmelzpunkt erhitzt und nach längerem Erhitzen mehrere Körper isoliert, deren Struktur nicht genau bewiesen wurde. Er vermutet darunter eine „m-Carbamido-benzol-sulfosäure“. Er versuchte auch diese auf anderem Wege darzustellen, nämlich durch Erhitzen des Mono-kaliumsalzes der m-Sulfo-benzoesäure (Sulfosalz) mit Ammoniumrhodanid. Er erhielt ein krystallisiertes Produkt, dessen Analyse nicht auf diese Formel stimmt und von dem ein Schmelzpunkt nicht angegeben wird.

Es scheint also kein sicheres Beispiel eines Carbonsäurechlorids mit freier Sulfogruppe beschrieben zu sein¹⁾. Wir haben daher Versuche unternommen, das wahre m-Sulfo-benzoylchlorid (III) darzustellen und zwar durch vorsichtige Behandlung der m-Sulfo-benzoësäure mit überschüssigem Thionylchlorid²⁾, das zugleich als Lösungsmittel dient. Bei 45° sind allerdings 20 Stunden zum Umsatz erforderlich; bei 65° erfolgt die Reaktion in einer halben Stunde, gibt aber dann als Nebenprodukt bereits 10% Dichlorid. Als Nebenprodukt erhält man in beiden Fällen eine Anhydrid-artige Verbindung, auf die wir weiter unten zurückkommen. Wir haben praktisch die niedere Temperatur (40—50°) für die Darstellung beibehalten.

Durch Abdestillieren des Thionylchlorid-Überschusses im Vakuum bei niedriger Temperatur erhält man das m-Sulfo-benzoylchlorid (III) als ein zähes Öl, das in Äther oder Dioxan löslich ist. Die Substanz kann bei 0° im Vakuum unter sorgfältigstem Ausschluss von Feuchtigkeit in farblosen weichen Krystallen erhalten werden, die nach der Analyse noch Anhydrid enthalten, aber in Zukunft wohl ganz rein dargestellt werden können³⁾. Die Krystallisierbarkeit dieses Chlorids ist das beste Kriterium für die Reinheit der angewandten m-Sulfo-benzoësäure, da geringe Mengen der p-Verbindung die Krystallisation stark verlangsamen oder ganz verhindern.

Von Interesse war das Verhalten des Sulfo-benzoylchlorids (III) gegen Wasser. Mit Rücksicht auf die Sulfogruppe hatten wir mit einer leichten Löslichkeit und raschen Hydrolyse gerechnet, doch führt die Reaktion mit kaltem Wasser zunächst zur Bildung eines schwerlöslichen polymeren Anhydrids. Dieses bildet auf der Substanz eine trübe Haut, die allmählich in Flocken abfällt und in einigen Stunden unter Hydrolyse zu m-Sulfo-benzoësäure in Lösung geht. Mit warmem Wasser verläuft die Reaktion natürlich schneller.

Das Anhydrid kann in guter Ausbeute auch direkt aus m-Sulfo-benzoësäure durch halbstündiges Kochen⁴⁾ mit Thionylchlorid erhalten werden. Die unscharf bei 140° schmelzende Substanz ist amorph und wird aus indifferenten Lösungsmitteln wieder amorph zurückgehalten. Sie gibt mit Ammoniak und Anilin dieselben Umsetzungsprodukte wie m-Sulfo-benzoylchlorid (III). Da das Anhydrid

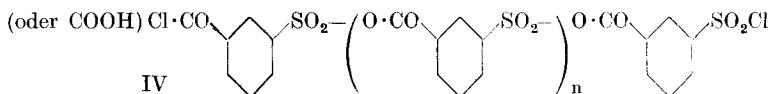
¹⁾ Die von Bodendorf und Senger, B. **72**, 573 (1939) als Acetylchlorid-sulfosäure $\text{ClCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ angesprochene Verbindung (durch partielle Hydrolyse des Dichlorids erhalten) dürfte nach R. Vieillefosse, C. r. **208**, 1407 (1939), die Sulfochlorid-essigsäure $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ sein, doch geben auch die erstgenannten Autoren einen wichtigen Grund für ihre Auffassung an.

²⁾ Wasserhelles Thionylechlorid, über Leinöl destilliert.

³⁾ Die Darstellung weiterer Analysenpräparate musste aus äusseren Gründen unterbrochen werden, wird aber später fortgeführt.

⁴⁾ Langes Kochen mit Thionylechlorid führt zum „Dichlorid“ (I); Wegscheider, M. **23**, 1119 (1902).

geringe Mengen Chlor enthält, schreiben wir ihm die polymere Formel (IV) zu.



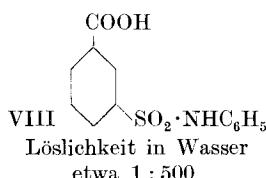
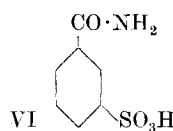
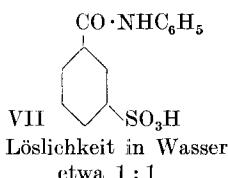
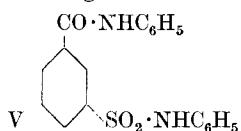
Eine Halogenbestimmung¹⁾ lässt auf ein hohes Molekulargewicht schliessen. Da das Präparat aber kaum einheitlich sein kann, soll es zum Gegenstand einer besonderen Studie gemacht werden. Auch sei darauf hingewiesen, dass *R. Vieillefosse*²⁾ ein zersetzliches, anscheinend niederpolymeres Anhydrid der aliphatischen Sulfo-essigsäure erwähnt.

Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des m-Sulfo-benzoylchlorids (III) wurde das m-Sulfo-benzamid (VI) dargestellt; sein zunächst erhaltenes Sulfo-ammoniumsalz lässt sich über das Bariumsalz in die freie Sulfosäure überführen.

Über vergebliche Versuche, diese Substanz durch Schmelzen des sauren Kaliumsalzes des m-Sulfo-benzoësäure mit Ammoniumrhodanid darzustellen, berichtet *Nakaseko*³⁾. In der reichhaltigen Arbeit dieses Forschers ist übrigens die gesamte frühere Literatur über Amide usw. der m-Sulfo-benzoësäure zusammengefasst.

Aus m-Sulfo-benzoylchlorid (III) und Anilin wurde das sehr schön krystallisierende Anilinsalz des m-Sulfo-benzanilids (VII) leicht in reiner Form erhalten. Aus dem Bariumsalz lässt sich mit der berechneten Menge Schwefelsäure das freie m-Sulfo-benzanilid (VII) rein darstellen.

Dass die beiden Substanzen (freies m-Sulfo-benzamid (VI) und m-Sulfo-benzanilid (VII)) tatsächlich Carbonamide mit freier Sulfogruppe sind, geht aus ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser hervor. Sie unterscheiden sich scharf vom schwerlöslichen Benzoësäure-m-sulfamid und -sulfanilid (VIII), von denen das erstere bekannt⁴⁾, das letztere neu dargestellt ist.



¹⁾ An einem direkt mit Thionylchlorid erhaltenen Produkt ausgeführt.

²⁾ C. r. **208**, 1505 (1939).

³⁾ Am. **47**, 429 (1912); vgl. auch *A. Engelhardt*, A. **108**, 343 (1858), dagegen *P. Eitner*, B. **25**, 461 (1892).

⁴⁾ *H. Limpricht* und *L. v. Uslar*, A. **106**, 36 (1858).

Die Körper mit freier Sulfogruppe geben auch mit schwachen Basen wie Anilin beständige (umkrystallisierbare) Salze. Die Carboxyl-anilinsalze hydrolysieren sich hingegen beim Umkristallisieren aus Wasser vollständig, verhalten sich also wie Anilin-benzoat¹⁾.

Beim Hofmann'schen Abbau des Kaliumsalzes von VI wurde eine Substanz mit diazotierbarer Aminogruppe (offenbar Metanilsäure) erhalten, was gleichfalls als Beleg für die Carbonamidgruppe gelten kann.

Umsetzung der Chloride mit β -Naphtol.

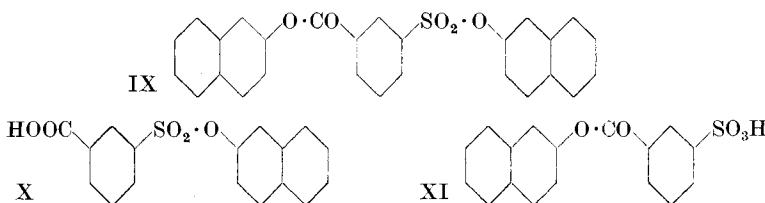
Da von einfachen Umsetzungen mit Oxyverbindungen nur diejenigen mit Alkohol bei den beiden bisher bekannten Chloriden (Sulfochlorid und Dichlorid) untersucht sind, war mit Rücksicht auf die genannten Patente sowie unsere präparativen Ziele ein Studium der Umsetzung mit Phenolen erwünscht; als Beispiel wählten wir β -Naphtol.

Das Dichlorid (I) bildet in Gegenwart von Pyridin mit β -Naphtol in normaler Reaktion den m-Sulfo-benzoësäure-di-naphtylester (IX), der natürlich in Wasser und Alkalien unlöslich ist.

Das Benzoësäure-sulfochlorid (II) gibt mit β -Naphtol nur in Gegenwart von Natronlauge²⁾ den normal zu erwartenden Benzoësäure-m-sulfo-säure-naphtylester (X), der in freier Form (Carboxylgruppe) in Wasser unlöslich ist. Das Natriumsalz ist löslich.

Das neue m-Sulfobenzoylchlorid (III) gibt mit β -Naphtol in Pyridin das Pyridinsalz des m-Sulfo-benzoësäure-naphtylesters (XI). Die daraus mit Schwefelsäure erhältliche freie Säure (XI) ist wegen ihrer freien Sulfogruppe leicht wasserlöslich.

Dieselbe Substanz (XI) wird aber auch aus Benzoësäure-m-sulfochlorid (II) und β -Naphtol erhalten, wenn man sie in Pyridin umsetzt. In letzterem Falle reagiert also das Sulfochlorid (II) anormal. Dies steht in Analogie zur ältern Beobachtung von Wegscheider³⁾, dass das Sulfochlorid mit Alkohol den Carbonsäure-ester liefert. In letzterem Falle haben wir ein Beispiel für die bekannte Alkyl-übertragende Wirkung der Sulfo-ester.



¹⁾ L. L. Lloyd, Soc. **75**, 596 (1899).

²⁾ Die anormale Reaktion in Pyridin vgl. weiter unten.

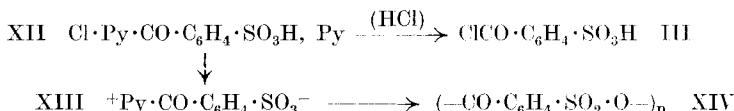
³⁾ M. **23**, 1119 (1902).

Bei dieser anormalen Reaktion des Benzoesäure-sulfochlorids (II) mit Naphtol standen zwei Möglichkeiten zur Diskussion: 1) Es kann der Sulfo-naphtylester (X) entstehen und durch warmes Pyridin zu XI umgelagert werden, oder 2) es kann schon das intermediär annehmende Additionsprodukt des Sulfochlorids an Pyridin umgelagert sein.

Es wurde daher eine vorsichtige Isolierung des Pyridin-additionsproduktes und sein Umsatz mit einem normal reagierenden Partner (Anilin) erstrebt. Das möglichst schoneud in der Kälte bereitete Additionsprodukt von Pyridin an Benzoesäure-sulfochlorid (II) wurde mit überschüssigem Anilin umgesetzt; die Aufarbeitung ergab ausschliesslich Sulfo-benzanilid (VII, als Anilinsalz), also das Carbon-anilid. Es war also schon das Pyridin-additionsprodukt „umgelagert“.

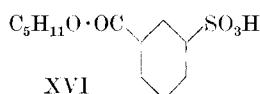
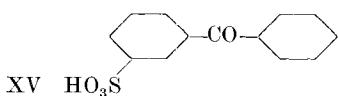
Obwohl das sehr gut krystallisierte, aber empfindliche Additionsprodukt des Sulfochlorids (II) an Pyridin noch nicht analysesrein war, ziehen wir Formel XII dafür in Betracht. Es gab mit trockenem Chlorwasserstoff in Äther m-Sulfo-benzoylchlorid (III), wenn auch nicht in reiner Form.

Eine zweite Möglichkeit erhält aus der Tatsache, dass das Additionsprodukt XII bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum Pyridin-hydrochlorid abgibt. Hierbei könnte ein dipolares Gebilde XIII hinterbleiben, das unter Pyridinabgabe zum Anhydrid XIV zerfällt. Letzteres gibt, wie erwähnt, die gleichen Aminreaktionen wie Sulfo-benzoylchlorid (III), geht also mit Anilin in m-Sulfo-benzanilid (VII) bzw. dessen Anilinsalz über.



Nachträglich stellten wir fest, dass eine vergleichbare Reaktion auch von *F. Ullmann* und *G. Nadaï¹⁾* beschrieben wurde. Sie beobachteten nämlich, dass Toluol-sulfochlorid und Benzoesäure in Gegenwart von Pyridin mit Anilin nur zu 30% das eigentlich zu erwartende Toluol-sulfanilid geben; als Hauptprodukt entsteht Benzanilid. Diese Reaktion verläuft allerdings zwischen verschiedenen Molekülen. Auch in unserm Fall muss die Umlagerung nicht unbedingt intramolekular verlaufen.

Anhangsweise sei erwähnt, dass das Sulfo-benzoylchlorid (III) auch mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu der noch unbekannten Benzophenon-m-sulfosäure (XV) umgesetzt wurde. Diese wurde als Ammonium- und Bariumsalz isoliert; ferner wurde ihr Sulfamid, Sulfamid-oxim und Sulfo-dimethylamid dargestellt.



Ferner sei die vor längerer Zeit von *A. Courtin* im hiesigen Institut gemachte Beobachtung mitgeteilt, dass der aus (rohem) Sulfo-benzoylchlorid (III) erhaltene Amylester (XVI) als Natriumsalz die

¹⁾ B. 41, 1870 (1908).

Eigenschaften eines Netzmittels hat, wenn er auch nicht den höheren Fettalkohol-sulfonaten gleichkommt. Es sollen daher auch sulfonierte Carbonsäure-ester langkettiger Alkohole untersucht werden, die ohne Zweifel nicht nur aus dem Carbonylchlorid (III), sondern auch aus dem Sulfochlorid (II), in letzterem Falle unter Umlagerung, zugänglich sein werden.

Experimenteller Teil.

m-Sulfo-benzoësäure.

a) Aus Benzoësäure. Die übliche Darstellung erfolgt nach der in *Beilstein's Handbuch*¹⁾ wiedergegebenen Vorschrift durch Einwirkung von 20-proz. Oleum auf Benzoësäure und Isolierung in Form des sauren Natriumsalzes. Die Darstellung der freien Säure nahmen wir über das Bariumsalz vor, indem 112 g (0,5 Mol) des aus Kochsalzlösung umkrystallisierten und bei 130° getrockneten sauren Natriumsalzes in 250 cm³ heißem Wasser mit einer Lösung von 80 g Bariumchlorid (+ 2 H₂O) in 250 cm³ heißem Wasser versetzt wurden. Die abgeschiedenen schönen Krystalle des sauren Bariumsalzes haben wir durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, da dies zweckmässiger ist als die in der Literatur empfohlene Umkrystallisation des leichter löslichen sauren Natriumsalzes. Das gereinigte Bariumsalz wurde dann in nicht zu konz. Lösung²⁾ mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft, bis eine erkaltete Probe erstarrte. Die freie m-Sulfo-benzoësäure bildet kleine Nadeln, die durch 2-stündiges Erhitzen im Vakuum auf 150° wasserfrei werden und dann bei 135—140° schmelzen (*H. J. Taverne* 141°; *M. V. Auger* und *M. Vary*³⁾ 133°).

b) Aus Benzoësäure-m-sulfochlorid (II). Da diese leicht darstellbare⁴⁾ Substanz aus Benzol umkrystallisierbar ist und ohne den Umweg über die Salze zur freien Säure hydrolysiert werden kann, bevorzugten wir sie als Ausgangsmaterial. 10,1 g Benzoësäure-m-sulfochlorid, das nach dreimaligem Umlösen aus Benzol den Smp. 134° zeigte, wurde mit 100 cm³ Wasser eine Stunde bis zur Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und zu einem Sirup eingedampft. Nach Zusatz von frischem destilliertem Wasser wurde diese Behandlung noch zweimal wiederholt, worauf keine Chlorionen mehr nachweisbar waren. Die Schmelze wurde schliesslich in sehr wenig Wasser gelöst und im Vakuum bis zur Krystallisation eingedunstet. In wasserfreier Form zeigte dieses Präparat den Smp. 158—160° (bei 130° geringes Sintern), doch dürfte der höhere Schmelzpunkt auf der Gegenwart von p-Verbindung beruhen.

Das Produkt wurde daher mit der berechneten Menge krystallisierten Bariumhydroxyds in das saure Bariumsalz übergeführt, das dreimal aus der 20-fachen Wassermenge umkrystallisiert wurde, wobei jeweils der in der Kälte ausfallende Anteil als p-haltig verworfen wurde, während die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand

¹⁾ *Beilstein*, Bd. II, 384; vgl. besonders *H. J. Taverne*, R. 25, 53 (1906).

²⁾ Vgl. *H. J. Taverne*, loc. cit.

³⁾ C. r. 173, 230 (1921).

⁴⁾ *S. Smiles* und *J. Stewart*, Soc. 119, 1795 (1921).

erneut umkristallisiert wurde. Dieses Salz gab bei der genauen Zersetzung mit Schwefelsäure eine m-Sulfo-benzoësäure vom Smp. 133°. Dieses Produkt sprechen wir als die reine Säure an, weil nur aus diesem Präparat ein bald kristallisierendes m-Sulfo-benzoylchlorid (vgl. unten) erhalten wird. In neuerer Zeit finden auch *M. V. Auger* und *M. Vary*¹⁾ denselben Smp. 133°, doch geben sie keine genaue Reinigungsvorschrift. Höherschmelzende Präparate sind vermutlich nicht frei von p-Verbindung.

0,2073; 0,2101 g Subst. verbrauchten 20,20; 20,52 cm³ 0,1-n. NaOH
C₇H₆O₅S Mol.-Gew. Ber. 202,1 Gef. 205,2; 204,8

Saures Anilinsalz. Beim Versetzen einer Lösung von 1 g wasserfreier m-Sulfo-benzoësäure (5 mMol) in 10 cm³ absolutem Äther mit einer ätherischen Lösung von 0,5 cm³ Anilin (5 mMol) scheiden sich Blättchen ab, die nach zweimaligem Umlösen aus der doppelten Menge Wasser bei 224—226° schmelzen.

6,739 mg Subst. gaben 0,300 cm³ N₂ (17°, 736 mm)
C₇H₆O₅S, C₆H₇N Ber. N 4,75 Gef. N 5,07%

Das neutrale Anilinsalz ist wie das Pyridinsalz äußerst leicht löslich in Wasser. Auch das gut kristallisierte Dinatriumsalz ist in Wasser wesentlich leichter löslich als das bekannte saure Salz.

I. Derivate der Carboxyl- und Sulfogruppe.

Das m-Sulfo-benzoësäure-dichlorid (I) wurde nach *J. Maarse*²⁾ dargestellt. Das Diamid wurde daraus nach *H. Limprecht* und *L. v. Uslar*³⁾ erhalten. Nach zweimaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol und Trocknen bei 110° zeigte es den Smp. 175°.

Auch das Dianilid (V) wurde von *H. Limprecht* und *L. v. Uslar*⁴⁾ dargestellt, konnte aber von ihnen nicht rein erhalten werden. Wir lösten 5 g Dichlorid (I) in 25 cm³ absolutem Äther und gaben vorsichtig eine ätherische Lösung von 11 g Anilin zu. In ziemlich lebhafter Reaktion fällt ein dicker Niederschlag aus, der nach 1-stündigem Erwärmen abgesaugt und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von anhaftendem Anilin befreit wird. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man feine glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Äther, leichtlöslich in Alkohol oder Aceton. Eine dreimal umkristallisierte Probe zeigt den Smp. 163°.

3,488 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (21°, 743 mm)
C₁₉H₁₆O₃N₂S Ber. N 7,95 Gef. N 7,94%

m-Sulfo-benzoësäure-di-β-naphthylester (IX).

Die Lösung von 4,8 g Dichlorid (I) in 20 cm³ Äther wird unter gutem Rühren in 30 cm³ eiskaltes Pyridin getropft, worauf man 10 g β-Naphtol einträgt. Man röhrt 3 Stunden bei Zimmertemperatur und dann 1 Stunde bei 70°. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und angesäuert, um das Pyridin zu binden. Der ausgeschiedene rohe Ester wird abgesaugt und zur Entfernung des Naphtol-Überschusses dreimal mit verdünnter Natronlauge, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Der

¹⁾ C. r. 173, 230 (1921). ²⁾ R. 33, 209 (1914).

³⁾ A. 102, 253 (1857), vgl. auch *J. Maarse*, R. 33, 209 (1914), sowie *M. V. Auger* und *M. Vary*, C. r. 171, 30 (1921). ⁴⁾ A. 102, 253 (1857).

Dinaphylester ist in Äther, Alkohol und Wasser unlöslich, gut löslich dagegen in warmem Eisessig. Nach zweimaligem Umkristallisieren bildet er kleine farblose Nadeln vom Smp. 172°.

4,041 mg Subst. gaben 10,60 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O

0,1965 g Subst. gaben 0,0998 g BaSO₄

C₂₇H₁₈O₅S Ber. C 71,35 H 3,99 S 7,06%

Gef. „ 71,54 „ 3,71 „ 6,98%

II. Derivate der Sulfogruppe.

Benzoesäure-m-sulfochlorid (II).

Die Substanz wurde nach *S. Smiles* und *J. Stewart*¹⁾ dargestellt. Auch das Benzoesäure-m-sulfamid wurde nach Angabe dieser Autoren durch Einwirkung von konz. wässrigem Ammoniak erhalten und aus heissem Wasser umkristallisiert, Smp. 236° (Lit. 233° bzw. 246°)²⁾.

Benzoesäure-m-sulfanilid (VIII).

11 g Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) werden in 50 cm³ absolutem Äther gelöst und vorsichtig mit der ätherischen Lösung von 21 g Anilin (Überschuss) versetzt, wobei sich sofort ein weisser Niederschlag abscheidet. Nach halbstündigem Stehen kocht man noch 2 Stunden unter Rückfluss. Nach Erkalten wird der Niederschlag, der neben dem Anilinsalz des Sulfanilids noch Anilinhydrochlorid enthält, abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen, Ausbeute 19 g.

Beim Kochen mit 100 cm³ Wasser in Gegenwart von überschüssigem Anilin löst sich das Salzgemisch zum grössten Teil auf, worauf nach Filtrieren beim Erkalten das Anilinsalz des Benzoesäure-m-sulfanilids (VIII) in kleinen Nadeln ausfällt. Es ist etwas löslich in Äther und mit Petroläther fällbar. Bei 90° schmilzt es unter Dissoziation. Es wurde nicht völlig rein erhalten, da es beim Umkristallisieren schwer von überschüssigem Anilin zu befreien ist, ohne dass Hydrolyse eintritt. Es verhält sich hierin wie das Anilinsalz der Benzoesäure.

Versucht man, die 19 g des obigen Salzgemisches aus 100 cm³ reinem Wasser umzukristallisieren, so scheidet sich unter vollständiger Hydrolyse die freie Carbonsäure, d. h. Benzoesäure-m-sulfanilid (VIII) aus. Die freie Carbonsäure ist nur in der 500-fachen Menge heißen Wassers löslich, sie löst sich hingegen leicht in Äther, Aceton und Alkohol und kann durch viermaliges Umlösen aus verdünntem Alkohol in schönen Spiessen vom Smp. 212—215° (Sintern bei 180°) erhalten werden.

5,764 mg Subst. gaben 0,260 cm³ N₂ (19,5°, 743 mm)

C₁₃H₁₁O₄NS Ber. N 5,05 Gef. N 5,15%

Benzoesäure-m-(sulfosäure-β-naphylester) (X).

1,45 g β-Naphtol (0,01 Mol) werden in verdünnter Natronlauge gelöst und auf einmal mit 4,4 g Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) (0,02 Mol) und 20 cm³ 2-n. Natronlauge (0,04 Mol) versetzt. Man

¹⁾ Soc. 119, 1795 (1921); vgl. auch *K. Brand*, B. 70, 296 (1937).

²⁾ *K. Täufel*, Z. angew. Ch. 39, 224 (1926).

schüttelt 3 Minuten kräftig um, wobei sich das Natriumsalz des Sulfo-esters abscheidet. Nach raschem Absaugen wird das Produkt erneut in Wasser aufgenommen und zur Entfernung von β -Naphtol zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Der abgesaugte und gewaschene Niederschlag wird hierauf in einen Liter warmes Wasser eingetragen, dabei löst sich alles bis auf einen geringen Rückstand von Benzoesäure-m-sulfochlorid. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern die freie Carbonsäure des Sulfo-esters in einer Ausbeute von 1,7 g. Sie bildet nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol seidige verfilzte Nadeln vom Smp. 155° , leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in heissem Wasser. Auch das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwerlöslich, das Bariumsalz unlöslich.

0,4949 g Subst. verbrauchten $15,55 \text{ cm}^3$ 0,104-n. Natronlauge¹⁾
 $C_{17}H_{12}O_5S$ Mol.-Gew. Ber. 328 Gef. 327

III. Derivate der Carboxylgruppe.

m-Sulfo-benzoylchlorid (III)²⁾.

20 g gepulverte wasserfreie m-Sulfo-benzoesäure (0,1 Mol) werden mit $37,5 \text{ cm}^3$ über Leinöl destilliertem Thionylchlorid (0,5 Mol) in einem mit Innenthermometer versehenen Schliffkolben, dessen Kühler ein Calciumchloridrohr trägt, vorsichtig erwärmt. Bei $40-45^{\circ}$ Innentemperatur beginnt die Reaktion unter mässiger Gasentwicklung. Nach 20-stündigem Erwärmen auf diese Temperatur ist die Säure bis auf einen kleinen Rest (polymeres Anhydrid) in Lösung gegangen, und die Gasentwicklung hört auf. Ohne Filtration wird das Thionylchlorid im Vakuum bei 45° in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage abdestilliert. Es hinterbleibt ein zähes, etwas verfärbtes Öl, das durch weiteres 4-stündiges Evakuieren bei 45° (Calciumchloridverschluss) völlig vom Thionylchlorid befreit wird (Kontrolle durch Prüfung auf Sulfit-ion mit Jodlösung). Das Öl wird mit 250 cm^3 und nochmals mit 150 cm^3 absolutem Äther ausgekocht, wobei 1,3 g (Anhydrid) ungelöst bleiben. Durch Abdestillieren des Äthers erhält man das gesuchte m-Sulfo-benzoylchlorid (III). Für die Umsetzungen kann dieses Präparat bzw. seine ätherische Lösung verwendet werden.

Will man das m-Sulfo-benzoylchlorid in kristallisierter Form erhalten, so ist es nötig, von einer isomerenfreien Säure vom Smp. 133° auszugehen, wie sie nach obigem Verfahren b) aus fraktioniert umkrystallisiertem Bariumsalz bereitet wurde. Alsdann erstarrt das Produkt nach Entfernung des Thionylchlorids auch ohne Ätherbehandlung schon nach kurzem Stehen im Kolben mit Calciumchloridverschluss im Eisschrank zu weichen Prismen.

¹⁾ In alkoholischer Lösung mit wässriger Natronlauge und Phenolphthalein.

²⁾ Sulfonierungsversuche mit Benzoylchlorid geben nach C. A. Elliott, Soc. 1926, 1220, ein Anlagerungsprodukt, das beim Erhitzen unter Chlorwasserstoffabgabe in o-Sulfo-benzoesäure übergeht.

Verwendet man eine Säure vom Smp. 135—140°, so erstarrt das Chlorid nach Entfernen des Äthers erst nach 15-monatelangem Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr. Hat man eine Säure von höherem Schmelzpunkt (158°) verwendet, so erstarrt das Chlorid überhaupt nicht mehr.

Das krystallisierte Chlorid wurde auf Ton gestrichen und 6 Stunden über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd im Vakuum stehen gelassen. Der Smp. lag bei 45°, doch schmolz das Produkt bei dieser Temperatur nicht vollständig, weil es nach der Analyse etwa 20% Poly-anhydrid enthielt, das wohl vorwiegend schon bei der Thionylchloridbehandlung entstanden war. Tatsächlich bleibt beim Behandeln mit Äther ein unlöslicher Rückstand.

0,1326 g Subst. gaben 0,1463 g BaSO₄

0,1646 g Subst. gaben 0,0876 g AgCl

0,1618 g Subst. verbrauchten 21,40 cm³ 0,1-n. NaOH

C₇H₄O₄SCl Ber. S 14,55 Cl 16,10 Äqu.-Gew. 73,3

C₇H₄O₄SCl mit 20% Anhydrid Ber. „ 15,00 „ 13,38 „ 76,0

Gef. „ 15,16 „ 13,17 „ 75,6

Das Sulfo-benzoylchlorid¹⁾ ist leicht löslich in Äther und Dioxan, unlöslich in Benzol. In kaltem Wasser löst es sich erst nach längerem Stehen. Es bildet sich dabei eine weisse Haut, die in Flocken abfällt, welche allmählich unter Hydrolyse in Lösung gehen und aus dem Poly-anhydrid bestehen, das durch Chlorwasserstoffabspaltung entstanden ist. Auch an der Luft überzieht sich die Substanz rasch mit einer Haut. Diese grosse Empfindlichkeit erschwerte das Arbeiten, so dass meist die Ätherlösung unmittelbar verarbeitet wurde.

Chlorhaltiges Poly-anhydrid der m-Sulfo-benzoësäure (IV).

5 g wasserfreie gepulverte m-Sulfo-benzoësäure werden mit 50 cm³ reinstem Thionylchlorid in der oben beschriebenen Weise umgesetzt, wobei man jedoch zum Sieden erhitzt. Nach 30 Minuten hat sich ein pulveriger Niederschlag abgeschieden, der nach Erkalten abgesaugt, gut mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird, Ausbeute 4,5 g.

Das farblose amorphe Pulver ist in kaltem Wasser zunächst unlöslich, in warmem durch Hydrolyse löslich. Während es in Äther unlöslich ist, löst es sich leicht in warmem Acetylen-tetrachlorid, Xylool oder Nitrobenzol, scheidet sich aber beim Erkalten wieder amorph ab. Der Schmelzpunkt der hygroskopischen Substanz liegt unscharf bei 140°.

Zwei verschiedene Präparate wurden durch Stehenlassen mit kaltem Wasser zerlegt, worauf man mit Silbernitrat die Chlorionen bestimmte.

0,1996; 0,2200 g Subst. gaben 0,0155; 0,0142 g AgCl

Gef. Cl 1,93; 1,60%

Der Chlorgehalt lässt vorläufig auf ein hohes Molekulargewicht (etwa 2000) schliessen, doch ist die Zahl sehr unsicher, zumal es nicht feststeht, ob eine oder beide Endgruppen Chlor enthalten.

¹⁾ Löslichkeit beim ölichen Produkt bestimmt.

Das Poly-anhydrid gibt mit Ammoniak und Anilin dieselben Umsetzungsprodukte wie m-Sulfo-benzoylchlorid (III), die in den folgenden Abschnitten beschrieben sind.

m-Sulfo-benzamid (VI).

Das aus 20 g m-Sulfo-benzoësäure bei 45° dargestellte rohe m-Sulfo-benzoylchlorid (III) wird mit 200 cm³ absolutem Äther ausgekocht und von etwa 1,3 g Poly-anhydrid abfiltriert. Man leitet in die ätherische Lösung 3 Stunden lang einen kräftigen Ammoniakstrom, wobei ein öliger Niederschlag ausfällt, der beim Stehen über Nacht krystallisiert; Ausbeute 24,7 g. Das gebildete Sulfo-ammoniumsalz des m-Sulfo-benzamids (VI) ist in allen Lösungsmitteln ungefähr gleich gut löslich wie das beigemengte Ammoniumchlorid, es lässt sich deshalb nur durch mühsames und verlustreiches fraktioniertes Krystallisieren aus der 2- bis 4-fachen Menge Wasser rein erhalten, Ausbeute 5,5 g glänzende weisse Blättchen. Diamid wird nicht gebildet, ein Zeichen, dass bei der Thionylchloridreaktion in der beschriebenen milden Form kein Dichlorid (I) entstanden war.

2,878 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N₂ (17,5°, 730 mm)
C₇H₆O₄NS·NH₄ Ber. N 12,84 Gef. N 12,78%

Die wässrige Lösung gibt beim Ansäuern keinen Niederschlag, enthält also eine freie Sulfogruppe.

m-Sulfo-benzanilid (VII).

11 g rohes m-Sulfo-benzoylchlorid (III) werden mit 100 cm³ absolutem Äther ausgekocht und von einer kleinen Menge des Poly-anhydrids abfiltriert. Das ätherische Filtrat wird unter Kühlung und gutem Rühren mit 21 g Anilin in 50 cm³ Äther versetzt, wobei sich unter Selbsterwärmung ein dicker Niederschlag abscheidet. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluss wird er abgesaugt und mit Äther gewaschen (Ausbeute 20 g); er enthält neben dem Anilinsalz des Sulfo-benzanilids noch Anilinhydrochlorid.

Das Salzgemisch wird in der zehnfachen Menge kochenden Wassers gelöst und nötigenfalls filtriert¹⁾. Beim Erkalten krystallisiert das Anilinsalz des Sulfo-benzanilids erst nach Zusatz einiger Tropfen Anilin aus, weil beim Kochen etwas Anilin nach erfolgter Hydrolyse mit den Wasserdämpfen entwichen ist. Man erhält 11,3 g der neuen Verbindung in prachtvollen, sehr feinen Nadeln, die zur Analyse noch viermal aus Wasser umkrystallisiert werden, Smp. 250°.

3,733 mg Subst. gaben 0,249 cm³ N₂ (17°, 744 mm)
C₁₃H₁₁O₄NS, C₆H₅NH₂ Ber. N 7,58 Gef. N 7,69%

¹⁾ Wir erhielten hierbei einen Rückstand von 1,6 g Dianilid, da infolge einer etwas höheren Temperatur bei der Thionylchlorid-Reaktion (60°) etwas Sulfo-benzoësäuredichlorid gebildet worden war.

Bariumsalz. 11,1 g des Anilinsalzes werden in 150 cm³ Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit 5 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 200 cm³ Wasser versetzt. Nach zweimaligem weiteren Ausschütteln mit frischem Äther zur Entfernung des Anilins leitet man Kohlendioxyd in die wässrige Lösung ein und filtriert nach kurzem Kochen das Bariumcarbonat ab. Aus der auf 50 cm³ eingeengten Lösung krystallisiert das Bariumsalz in schönen farblosen Blättchen, 9,7 g.

Die Struktur wird dadurch bestätigt, dass verdünnte Natronlauge kein Anilin in Freiheit setzt. Erst beim Kochen in konz. Natronlauge tritt Anilingeruch infolge einer Verseifung der Carbon-anilidgruppe auf. Das Produkt wurde dreimal aus Wasser kry-stallisiert.

6,101 mg Subst. gaben 0,220 cm³ N₂ (19,5°, 719 mm)

1,841; 2,023 mg Subst. gaben 0,608; 0,671 mg BaSO₄

1,2253 g Subst. verloren bei 180° im Vakuum 0,0309 g H₂O

(C₁₃H₁₀O₄NS)₂Ba, H₂O Ber. N 3,96 Ba 19,41 H₂O 2,55%

Gef. „ 3,98 „ 19,43; 19,52 „ 2,52%

Das Bleisalz bildet glänzende Blättchen, die in der Kälte schwer löslich sind.

Das freie Sulfo-benzanilid wird erhalten, indem man eine konz. wässrige Lösung des reinen Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und nach Stehen über Nacht filtriert. Die von Barium- und Sulfationen freie Lösung wird im Vakuum bei 50° eingeengt und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Der verbleibende Sirup krystallisiert beim Anreiben mit ganz wenig Wasser. Die Substanz ist in Wasser oder Alkohol im Verhältnis 1 : 1 löslich, zeigt den unscharfen Schmelzpunkt von etwa 120° und setzt mit verdünnter Natronlauge kein Anilin in Freiheit, ein Zeichen, dass keine Selbstverseifung eingetreten ist. Da definierte Hydrate schwer zu fassen sind, wurde eine Probe über Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

5,790 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (16°, 738 mm)

C₁₃H₁₁O₄NS Ber. N 5,00 Gef. N 4,76%

m-Sulfo-(benzoësäure-β-naphthylester) (XI).

Diese Substanz kann durch Verestern von m-Sulfo-benzoyl-chlorid (III) erhalten werden. Bequemer entsteht sie aus dem iso-meren Benzoësäure-m-sulfochlorid (II) in Gegenwart von Pyridin unter Umlagerung.

a) Darstellung aus Benzoësäure-m-sulfochlorid (II). 11 g Sulfochlorid werden unter gutem Rühren in einer Viertelstunde in 35 cm³ eisgekühltes wasserfreies Pyridin (Dreihalskolben, Kühler mit Calciumchloridrohr) eingetragen. Zunächst löst sich das Sulfo-chlorid mit gelber Farbe, die letzten Anteile müssen durch kurzes Erwärmen auf 50° in Lösung gebracht werden. Nach dem Abkühlen auf 30°, wobei sich einige Krystalle abscheiden, fügt man innert 5 Minuten 2,9 g β-Naphtol hinzu (geringe Selbsterwärmung). Man röhrt über Nacht weiter, erwärmt dann langsam innert 4 Stunden auf 70° und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Erkalten wird der Überschuss an Pyridin im Vakuum abdestilliert, zum Schluss

bei 70°. Das Produkt (26 g) wird in der Kälte zum grossen Teil fest und kann durch Anreiben mit wenig Äther zum völligen Erstarren gebracht werden. Nach Abgiessen des Äthers verreibt man die zurückbleibende Masse mit 15 cm³ Wasser, filtriert die trübe Lösung und befreit sie durch dreimaliges Ausäthern von geringen Mengen (0,3 g) Nebenprodukten.

Bei längerem Stehen bei 0° krystallisieren aus der wässrigen Lösung 5,3 g Pyridinsalz des m-Sulfo-benzoesäure-naphthylesters; die dunkle Mutterlauge wird verworfen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus der doppelten Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Nadeln vom Smp. 74°. Sie sind in der 20-fachen Menge kalten Wassers löslich und werden durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Naphtol und m-Sulfo-benzoesäure zerlegt.

8,474 mg Subst. gaben	0,216 cm ³ N ₂ (16°, 741 mm)
0,1276 g Subst. verloren bei 100° im Vakuum	0,0094 g H ₂ O
C ₁₉ H ₁₂ O ₅ S, C ₅ H ₅ N, 2 H ₂ O	Ber. N 3,00 H ₂ O 7,71%
Gef. „, 2,93 „, 7,40%	

Versetzt man die wässrige Lösung des Pyridinsalzes unter Eiskühlung mit 50-proz. Schwefelsäure, so erhält man die freie Sulfo-säure des Carbonsäure-naphthylesters (XI). Nach Absaugen und Abpressen auf Ton wird sie mit sehr wenig Wasser gewaschen, bis sie frei von Pyridin- und Sulfat-ionen ist. Sie reagiert stark sauer und löst sich — im Gegensatz zum isomeren Sulfoester (X) — spielend in kaltem Wasser, wodurch ihre Formel bewiesen wird.

Zur Analyse diente das Bariumsalz, das direkt aus 1 g Pyridinsalz durch Lösen in 20 cm³ Wasser und Zusatz von 2 cm³ n. Bariumchloridlösung gefällt wird. Nach zweimaligem Umlösen aus 200 cm³ Wasser bildet es weisse Blättchen.

1,628 mg Subst. gaben	0,474 mg BaSO ₄
0,1570 g Subst. verloren bei 120° im Vakuum	0,0030 g H ₂ O
(C ₁₉ H ₁₁ O ₅ S) ₂ Ba, H ₂ O	Ber. Ba 16,96 H ₂ O 2,23%
Gef. „, 17,13 „, 2,08%	

Das Natriumsalz erhält man durch Umkristallisieren des Pyridinsalzes aus konz. Kochsalzlösung; farblose Blättchen, die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden.

b) Darstellung aus m-Sulfo-benzoylchlorid (III). Führt man die unter a) beschriebene Reaktion mit Sulfo-benzoylchlorid aus, so erhält man ein Präparat, das in jeder Hinsicht dieselben Eigenschaften zeigt (Löslichkeit, Schmelzpunkt des Pyridinsalzes, Mischprobe). Zur Kontrolle wurde auch dieses Pyridinsalz analysiert.

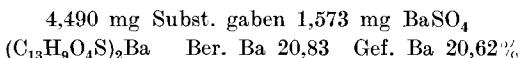
8,795 mg Subst. gaben	0,230 cm ³ N ₂ (16°, 745 mm)
0,0914 g Subst. verloren bei 100° im Vakuum	0,0073 g H ₂ O
C ₁₉ H ₁₂ O ₅ S, C ₅ H ₅ N, 2 H ₂ O	Ber. N 3,00 H ₂ O 7,71%
Gef. „, 3,03 „, 8,00%	

Benzophenon-m-sulfosäure (XV).

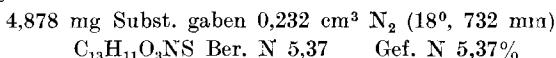
a) Darstellung aus m-Sulfo-benzoylchlorid (III). 11 g m-Sulfo-benzoylchlorid werden in 100 cm³ trockenes Nitrobenzol

eingetragen, worauf man 20 cm³ thiophenfreies Benzol und in kleinen Portionen 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid zusetzt. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird die Mischung auf der Maschine geschüttelt, dabei färbt sie sich dunkel und entwickelt Chlorwasserstoff. Nach 12 Stunden giesst man das Gemisch auf Eis und zerlegt durch Zugabe von konz. Salzsäure. Durch Ausschütteln der trüben Lösung mit Äther und Benzol werden die Nebenprodukte entfernt, worauf man das Aluminium-ion in der Hitze mit konz. Ammoniak ausfällt und das Filtrat zur Trockne eindampft. Durch dreimaliges Auskochen mit absolutem Alkohol lässt sich das hierin leicht lösliche Ammoniumsalz der Benzophenon-m-sulfosäure vom Ammoniumchlorid trennen. Man erhält 7 g, die nach nochmaligem Aufnehmen in wenig Alkohol, Filtrieren von ungelöstem Ammoniumchlorid und Eindampfen 6 g reines Ammoniumsalz der Benzophenon-m-sulfosäure geben.

3 g gereinigtes Salz werden durch Eindampfen mit 1,6 g krystallisiertem Bariumhydroxyd ins Bariumsalz übergeführt, das zur Analyse zweimal aus Wasser umkrystallisiert und bei 200° getrocknet wird.



Benzophenon-m-sulfamid. Aus 3 g Ammoniumsalz wird durch Eindampfen mit Natronlauge das Natriumsalz dargestellt und dieses nach Trocknen bei 150° durch 4-stündiges Erwärmen mit 10 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad in Benzophenon-m-sulfochlorid übergeführt. Dieses schüttelt man mit konz. Ammoniak. Das erhaltene Amid ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser auch beim Kochen nur schwer löslich¹⁾. Nach zweimaligem Umlösen aus viel Wasser erhält man feine Nadeln vom Smp. 144°.



Das Oxim des Benzophenon-m-sulfamids wurde durch 1-ständiges Erwärmen von 0,25 g Benzophenon-sulfamid in 1,5 cm³ Alkohol mit 0,15 g Hydroxylaminhydrochlorid in 0,3 cm³ Wasser und 0,25 g Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad erhalten. Nach Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der abfiltrierte Niederschlag zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 155°.



b) Darstellung aus dem Poly-anhydrid der m-Sulfo-benzoesäure. Auch das Anhydrid ergab bei der Friedel-Crafts-Reaktion Benzophenon-m-sulfosäure, wenn auch in schlechterer Ausbeute. Aus diesem Präparat wurde neben den beschriebenen Derivaten auch das Dimethylamid der Benzophenon-m-sulfosäure dargestellt, indem das rohe Benzophenon-sulfochlorid mit alkoholischer Dimethylaminlösung unter Zusatz von Kaliumhydroxyd eine Stunde geschüttelt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser

¹⁾ Im Gegensatz zum Sulfo-benzoesäure-diamid, das in heissem Wasser leicht löslich ist.

schöne Nadeln vom Smp. 82—84°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.



Additionsprodukt des Benzoesäure-m-sulfochlorids (II) an Pyridin (XII).

4,4 g Benzoesäure-m-sulfochlorid (III) werden langsam unter Röhren in 30 cm³ eisgekühltes, wasserfreies Pyridin eingetragen (Feuchtigkeitsausschluss). Nach längerem Röhren oder rascher beim Erhitzen auf 70° scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle des Additionsproduktes (XII) ab. Nach zweistündigem Kühlen mit Eis saugt man ab, wäscht mit absolutem Äther und trocknet im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd. Die Substanz lässt sich durch Umkristallisieren in gut ausgebildeten gelben Krystallen erhalten, ist aber äußerst empfindlich und zeigt daher nur einen unscharfen Schmelzpunkt (120—130°).

Dieselbe Verbindung wird aus m-Sulfo-benzoylchlorid und Pyridin erhalten.

Das Additionsprodukt wurde unter verschiedenen Bedingungen mit ätherischem Anilin umgesetzt, wobei sich stets das Anilinsalz des m-Sulfo-benzanilids (VII) bildet, während das isomere Sulfanilid (VIII) nicht beobachtet wird. In kleiner Menge entsteht letzteres jedoch als Nebenprodukt, wenn man Benzoesäure-m-sulfochlorid (II) und Pyridin in äquivalenten Mengen in Äther zusammenbringt und, ohne erhitzt zu haben, die ausschließenden Krystalle mit Anilin umsetzt. Offenbar tritt bei der starken Verdünnung in der Kälte nur eine unvollständige Umlagerung ein.

Zerlegt man das Additionsprodukt (XII) in ätherischer Suspension durch zweistündiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff, so scheiden sich Krystalle ab, die bei weiterem Einleiten schmelzen, beim Stehen in der Kälte aber wieder erstarren. Man dekantiert rasch vom Pyridin-hydrochlorid und verdampft den Äther, dessen sirupöser Rückstand im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd erstarrt, Smp. 55°. Es liegt ein teilweise zersetzes m-Sulfo-benzoylchlorid (Smp. 45°) vor, zumal die Umsetzung mit Anilin zum Anilinsalz des m-Sulfo-benzanilid führt.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

25. Recherches sur l'amidon XI.

Sur la dextrine résiduelle de l'amidon de maïs (érythrogranulose)

par Kurt H. Meyer, M. Wertheim et P. Bernfeld.

(15. II. 41.)

Lors de la dégradation par la β -amylase de l'amylopectine, il reste, comme l'on sait, une dextrine résiduelle de poids moléculaire élevé, l'« érythrogranulose » de *Wijzman*. Dans l'espoir d'obtenir des renseignements sur l'action de la β -amylase, nous avons examiné de plus près la dextrine qui résulte de la dégradation par cet enzyme de l'amidon de maïs, notamment en déterminant la teneur en groupes terminaux (restes de glucose avec les hydroxyles 2, 3, 4, 6 libres).

Dans la littérature, on ne trouve pas de données concernant les groupes terminaux de la dextrine résiduelle obtenue à partir de