

von *H. E. Fierz*, *W. Jadassohn*, *Margot*<sup>1)</sup> und *Kleemann*<sup>2)</sup>. Ist die Histaminhypothese der Anaphylaxie unrichtig, so zeigen unsere Versuche zum mindesten neue weitgehende Analogien zwischen den Reaktionen des glatten Muskels auf die erwähnten Substanzen und der echten Anaphylaxie.

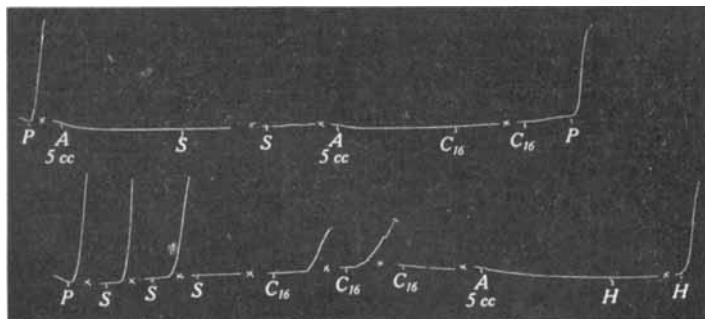


Fig. 1.

Mee 532.

vorbehandelt mit 1 cm<sup>3</sup> Pferdeserum (1 : 10)S = 1 cm<sup>3</sup> Pferdeserum (1 : 10)

A = Argininlösung (1 mol., neutr.)

H = 0,1 mg Histamin

P = 1 cm<sup>3</sup> Pituglandol (1 : 250)C<sub>16</sub> = 5 mg 2'-Oxy-8'-palmitylaminonaphthalin-1'-azothenol-2,5 disulfosäures Natrium

x = Spülen

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

## II. Über 1,3,5,-Nitro-sulfo-benzoylchlorid und seine Verwendung zur Synthese von Poly-amiden

(2. Mitteilung über Sulfo-carbonsäuren)<sup>3)</sup>

von Paul Ruggli und Franz Grün.

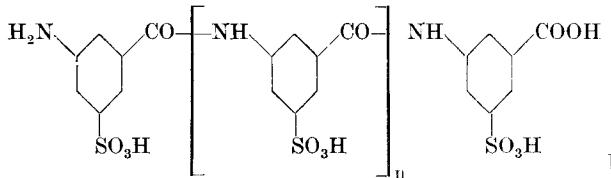
(8. X. 41.)

Seit einiger Zeit beschäftigt uns die Frage, welchen Einfluss eine stufenweise Vergrösserung der Molekel einer wasserlöslichen Substanz auf ihre Eigenschaften hat. In der Regel bewirkt eine Vergrösserung der Molekel ein Absinken der Löslichkeit; deshalb sollte eine Substanzreihe geschaffen werden, bei der jeder Teil bzw. jeder

<sup>1)</sup> *H. E. Fierz, W. Jadassohn und A. Margot*, Helv. **21**, 280 (1938).<sup>2)</sup> *H. E. Fierz, W. Jadassohn und A. Kleemann*, Helv. **22**, 3 (1939).<sup>3)</sup> 1. Mitteilung Helv. **24**, 197 (1941).

Zuwachs seine eigene löslichmachende Sulfogruppe mitbringt. Unter diesen Gesichtspunkten wurde früher<sup>1)</sup> eine Reihe azohomologer Poly-J-Säuren<sup>2)</sup> und ähnliche Farbstoffe anderer Reihen sowie neuerdings die Sulfosäuren von niederen Poly-azobenzolen<sup>3)</sup> untersucht.

Die vorliegende Arbeit erstrebt nun die Schaffung einer Methode, um aromatische Kerne Säureamid-artig zu verknüpfen, wobei jeder Kern auch eine Sulfogruppe enthalten soll. Als einfachstes Beispiel haben wir eine Peptid-artige Verknüpfung von Amino-sulfo-benzoesäure-Molekülen im Sinne der Formel I vor Augen, wobei zunächst die niederen Glieder der Reihe dargestellt werden sollen.



Da eine nachträgliche Sulfonierung von Poly-amiden wegen der Hydrolyse nicht in Frage kommt und andere Möglichkeiten wegen verschiedener Komplikationen ausschalten, wurde die seit 1933 näher bekannte<sup>4)</sup> 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoësäure (VI) als Ausgangsmaterial gewählt. Ihre Verwendung im Sinne des gestellten Problems ist theoretisch sehr einfach, verlangt aber zunächst<sup>5)</sup> die Darstellung des bisher unbekannten 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorids (IX) und ist experimentell etwas schwierig, da die Umsetzungen fast immer in wässrigem Medium verlaufen und wasserlösliche Körper ergeben, deren Trennung voneinander und von anorganischen Salzen die Ausarbeitung einer besonderen Methode erforderte, da über die Verknüpfung zu Carbonsäure-aniliden in Gegenwart freier Sulfogruppen nicht sehr viel bekannt ist<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> P. Ruggli und A. Zimmermann, *Helv.* **14**, 127 (1931); P. Ruggli und O. Braun. *Helv.* **16**, 858, 873 (1933). Über polymer-homologe Carbonsäuren und ihre Salze liegen Untersuchungen von H. Staudinger und Mitarbeitern vor. Vgl. z. B. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, S. 333 ff. und weitere Mitteilungen, z. B. B. **64**, 2091 (1931); A. **502**, 201 (1933); W. Kern, *Z. physikal. Ch. [A]* **181**, 249 (1938); **184**, 197, 392 (1939).

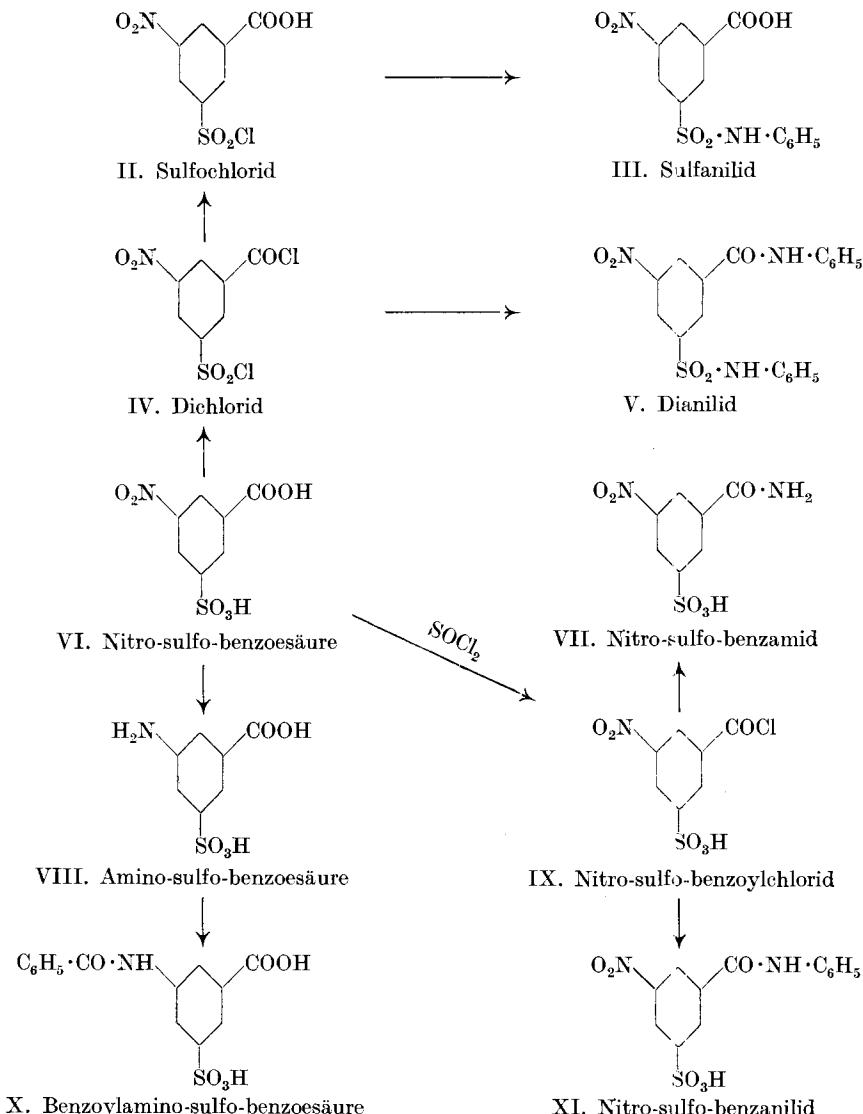
<sup>2)</sup> J-Säure = 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure; es wurden mehrere Moleküle hintereinander gekuppelt.

<sup>3)</sup> P. Ruggli und M. Stäuble, *Helv.* **24**, 1080 (1941).

<sup>4)</sup> M. S. Shah und Ch. T. Bhatt, *Soc.* **1933**, 1373: die Autoren haben die Stellung der drei Substituenten bewiesen und einfache Derivate dargestellt. Die Amino-sulfo-benzoësäure ist schon vorher in einigen Patenten als Diazokomponente für Farbstoffe beschrieben worden.

<sup>5)</sup> Andere synthetische Wege sind in Vorbereitung.

<sup>6)</sup> Erwähnt sei die Benzoylierung aliphatischer und aromatischer Amino-sulfosäuren durch B. Josephson, *Bioch. Z.* **264**, 441 (1933); dort findet sich ein Hinweis auf die ältere Literatur. Auch die Acetylierung ist z. B. bei der Sulfanilsäure genau erforscht.



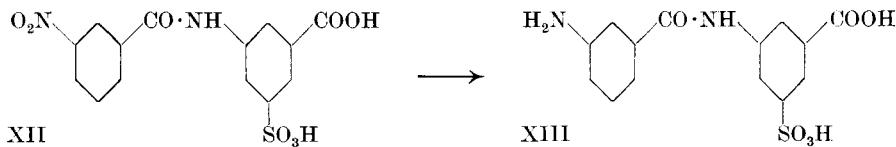
Von der 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoesäure (VI) ist das Dichlorid (IV) und das Sulfochlorid (II) bekannt. In Anlehnung an die Ergebnisse der ersten Mitteilung haben wir die Darstellung des noch fehlenden 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorids (IX) mit Thionylchlorid vorgenommen. Im Gegensatz zur einfachen Sulfo-benzoësäure verhält sich die Nitrosäure zunächst refraktär gegen Thionylchlorid; sie konnte aber durch Jodzusatz<sup>1)</sup> in Reaktion gebracht werden.

<sup>1)</sup> Vgl. die Zusammenfassung über Thionylchloridreaktionen von C. A. Silberrad, J. Soc. Chem. Ind. **45**, 36 (1926).

Immerhin war auch dann zur Beendigung der Reaktion eine höhere Temperatur (60—70°) erforderlich, wobei neben dem gesuchten Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) in wechselnder, oft beträchtlicher Menge ein Poly-anhydrid<sup>1)</sup> entsteht, das durch seine Unlöslichkeit in Äther abtrennbar ist. Das in Dioxan lösliche amorphe Anhydrid gibt übrigens dieselben Umsetzungsprodukte mit Aminen wie das Carbonsäurechlorid. Letzteres (IX) wurde aber strukturell eindeutig festgelegt durch seine Überführung in Nitro-sulfo-benzamid (VII) und Nitro-sulfo-benzanilid (XI). Diese neuen Substanzen sind wasserlöslich (nicht nur als Salze, sondern auch als freie Säuren) und unterscheiden sich dadurch eindeutig von den Umsetzungsprodukten des isomeren Nitro-benzoësäure-sulfochlorids (II), die als Nitro-benzoësäure-sulfamid bzw. Nitro-benzoësäure-sulfanilid (III) in freier Form praktisch in Wasser unlöslich sind.

Das Dichlorid (IV) gibt ein normales (bekanntes) Diamid und ein (neu dargestelltes) Dianilid (V).

Als Modell für die Umsetzung des Nitro-sulfo-benzoylchlorids (IX) mit Amino-sulfo-benzoësäure (VIII) wurde zunächst der einfachere Fall der Benzoylierung der letzteren Säure untersucht. In Pyridinlösung bildet sich mit berechneten Mengen Benzoylchlorid leicht und quantitativ die 1-Benzoylamin-3-sulfo-5-benzoësäure (X). Die analoge Darstellung der 1-(m-Nitro-benzoylamin)-3-sulfo-5-benzoësäure (XII) geht mit berechneten Mengen m-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin nur zu 50 %. Mit überschüssigem m-Nitro-benzoylchlorid und Natronlauge<sup>2)</sup> wird die ganze Menge Amino-sulfo-benzoësäure zu XII nitrobenzoyliert. In diesen beiden Fällen ist die Isolierung der gewünschten Produkte leicht, weil die Nebenprodukte (Benzoësäure bzw. Nitro-benzoësäure) nach Ansäuern leicht mit Äther zu entfernen sind. Durch Reduktion wurde auch die m-Aminobenzoyl-1,3,5-amino-sulfo-benzoësäure (XIII) dargestellt.

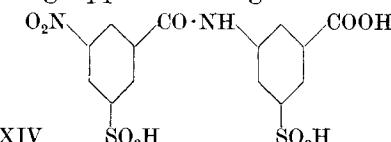


Schwieriger war die Koppelung von Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) mit Amino-sulfo-benzoësäure (VIII), da ein quantitativer Umsatz berechneter Mengen in Pyridin nach dem obigen Erfahrungen nicht zu erwarten war. Es blieb daher nur die Methode von *Schotten-Baumann* mit Natronlauge übrig, die auf alle Fälle einen Überschuss

<sup>1)</sup> Struktur wohl ähnlich wie beim Anhydrid der m-Sulfo-benzoësäure, siehe unsere erste Mitteilung *Helv.* **24**, 199, 200 (1941).

<sup>2)</sup> Bei Anwendung von überschüssigem Reagens hat die Pyridin-Methode für uns keinen Vorteil, namentlich mit Rücksicht auf die weiterhin angewandten Sulfo-Verbindungen.

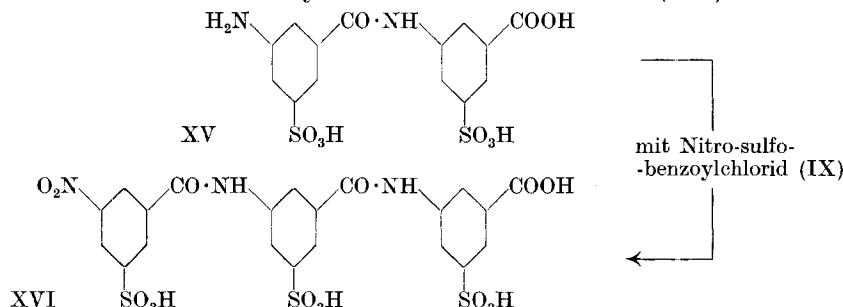
an Benzoylchlorid-Komponente erfordert. Wenn man auf vollständigen Umsatz der Amino-sulfo-benzoësäure hinarbeitet (Aufhören der Diazotierbarkeit), so bleiben immer noch drei Salze in Lösung: Kochsalz, Nitro-sulfo-benzoat und das Salz des Koppelungsproduktes, der Nitro-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XIV). Diese Natriumsalze sind durch Krystallisation nicht zu trennen, auch eine Trennung durch Ausäthern der einen Säure-Komponente ist wegen ihrer Sulfogruppe hier ausgeschlossen.



Zum Ziel führte schliesslich die Anwendung von Strontiumhydroxyd an Stelle der Natronlauge. Dabei erhält man ein Gemisch der drei Strontiumsalze, von denen sich das Strontiumchlorid auf Grund seiner guten Löslichkeit in Alkohol entfernen lässt<sup>1)</sup>. Die beiden verbleibenden Salze der Säuren VI und XIV zeigen einen zur Trennung hinreichenden Unterschied der Löslichkeit in Wasser, indem das Salz der Nitro-sulfo-benzoësäure (VI) etwa zehnmal leichter löslich ist als das der „dimeren“ Säure (XIV).

Das Strontiumhydroxyd hat aber noch einen weiten Zweck. Es ermöglicht die Reduktion der Nitrogruppe mit Eisen(II)-sulfat und Strontiumhydroxyd (letzteres an Stelle von Ammoniak oder Bariumhydroxyd<sup>2)</sup>), wobei auch die Eisen- und Sulfat-IONEN ausgefällt werden. Man hat also nur das Strontiumsalz der 1,3,5-Amino-sulfo-benzoyl-1',3',5'-amino-sulfo-benzoësäure (XV) in Lösung, das gut krystallisiert und rein erhalten wird.

Drittens bietet das Strontiumsalz die prinzipielle Möglichkeit, durch Umsetzung mit berechneten Mengen Schwefelsäure auch die freie Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XV) zu erhalten.



<sup>1)</sup> In manchen Fällen genügte auch seine Löslichkeit in Wasser zur Entfernung.

<sup>2)</sup> L. Claisen und C. M. Thomson, B. 12, 1945 (1879), verwandten Bariumhydroxyd wegen seiner leichten Entfernbareit als Carbonat. Für uns war es nicht brauchbar, weil Bariumchlorid weder mit Alkohol noch durch Krystallisation entferntbar ist. Vgl. auch die Verwendung von Bariumhydroxyd durch B. Josephson, loc. cit.

Der ganze Vorgang wurde nun nochmals wiederholt, indem überschüssiges Nitro-sulfo-benzoylchlorid in Gegenwart von Strontiumhydroxyd mit dem „dimeren Körper“ (XV) in Reaktion gebracht wurde. Die Trennung der entstehenden drei Salze gelang in der beschriebenen Weise und führte zum Strontiumsalz der „trimeren“ 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoyl-1',3',5'-amino-sulfo-benzoyl-1'',3'',5''-amino-sulfo-benzoesäure (XVI), das nach Umkristallisieren analysenrein war.

Die Reihe wird fortgesetzt. Auch soll das Verhalten der aus den Strontiumsalzen erhältlichen Natriumsalze und der freien Säuren in physikalisch-chemischer Hinsicht verglichen werden.

### Experimenteller Teil.

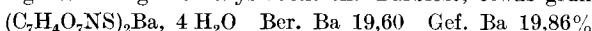
#### 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoesäure (VI).

Da die Angaben von *M. S. Shah* und *Ch. T. Bhatti*<sup>1)</sup> sehr kurz sind, soll unsere Arbeitsweise wiedergegeben werden. 61 g Benzoesäure (0,5 Mol) werden mit 150 g rauhender Schwefelsäure (20% SO<sub>3</sub>) während 6 Stunden auf 215° Innentemperatur erhitzt. (Schliffkolben mit Steigrohr im Ölbad.) Nach dem Abkühlen lässt man unter Rühren und Eiskühlung innert einer Stunde 45 cm<sup>3</sup> rauchende Salpetersäure (d = 1,5; 1 Mol) zutropfen. Die Mischung wird über Nacht bei 0° stehen gelassen, am nächsten Tag vorsichtig in 4 Stunden auf 50° gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Werden diese Massnahmen nicht genau befolgt oder macht man grössere Ansätze, so tritt leicht bei der Nitrierung eine zu lebhafte Reaktion unter Gasentwicklung und starker Selbsterwärmung ein, so dass die Reinheit des Endproduktes darunter leidet. Nach dem Abkühlen giesst man auf Eis und neutralisiert die Säuren mit aufgeschämmtem Bariumcarbonat. Hierauf erhitzt man eine Viertelstunde zum Sieden, um ein gutes Filtrieren zu ermöglichen, und saugt vom Bariumsulfat ab. Der Filterkuchen wird zweimal mit Wasser ausgekocht. Man erhält so eine gelbe Lösung des neutralen Bariumsalzes der Nitro-sulfo-benzoesäure, die noch Bariumnitrat enthält. Nach Ausfällung der Bariumionen durch Schwefelsäure in geringem Überschuss wird das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man nimmt wieder in Wasser auf, verdampft zur Trockne und wiederholt dieses Verfahren, bis keine Salpetersäure mehr mit Ferrosulfat-Schwefelsäure nachweisbar ist.

Man löst die nitratfreie Säure in 300 cm<sup>3</sup> Wasser, versetzt mit der Lösung von 79 g (0,25 Mol) Bariumhydroxyd (8 H<sub>2</sub>O), so dass nur die Sulfogruppe neutralisiert wird, und versetzt mit Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier, damit das unten beschriebene „dreiviertels-neutrale Bariumsalz“ nicht ausfällt. Nach einigem Stehen scheidet sich das bekannte saure Bariumsalz der Nitro-sulfo-benzoesäure



ab. Im Gegensatz zum leichtlöslichen neutralen Salz lässt sich dieses saure Salz aus der dreifachen Menge Wasser gut umkristallisieren. Farblose, etwas grünstichige Nadeln.

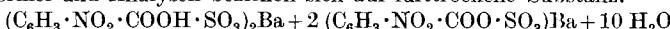


Das analysenreine Salz wird gelöst und mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat vom Bariumsulfat scheidet beim starken Eindampfen ein Hydrat der freien Säure in schönen Nadeln ab, die nach Absaugen und Trocknen bei 150° im Vakuum wasserfrei sind und den richtigen Smp. 152° zeigen. Versuche zur Vereinfachung der Darstellung, insbesondere Gewinnung des sauren Bariumsalzes durch Ansäuern des neutralen, haben sich nicht bewährt.

Die wasserfreie Säure kann aus 25 Teilen Äther oder besser aus heissem Dioxan umkristallisiert werden. Auch in heissem Diamyläther ist sie gut löslich.

<sup>1)</sup> Soc. 1933, 1373.

Dreiviertels-neutrales Bariumsalz. Diesen Namen muss man einem noch nicht beschriebenen Salz geben, das auf 8 saure Gruppen (4 Sulfo, 4 Carboxyl) 3 Bariumatome (6 Äquivalente Base) enthält. Es entsteht, wenn man die Säure mit einer halben Molekel Bariumhydroxyd (für „saures Salz“) versetzt, ohne gemäss obiger Vorschrift noch Salzsäure hinzuzufügen. Die Lösung erstarrt dann beim Erkalten zu einem voluminösen Brei weicher Krystalle, die nach dreimaligem Umlösen aus Wasser rein sind. Formel und Analysen beziehen sich auf lufttrockene Substanz.



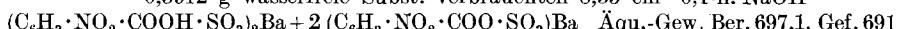
3,670 mg Subst. gaben 1,624 mg BaSO<sub>4</sub>

0,5933 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0698 g

Ber. Ba 26,18 H<sub>2</sub>O 11,45%

Gef. „ 26,04 „ 11,78%

0,5912 g wasserfreie Subst. verbrauchten 8,55 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

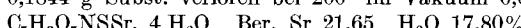


Krystallisiert man das Salz aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure bis zur Bläuing von Kongopapier, so krystallisiert das bekannte saure Bariumsalz.

Neutrales Strontiumsalz. Man versetzt die Lösung der Säure mit Strontiumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion, fällt den Überschuss durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert nach Aufkochen ab und dampft zur Trockne ein. Das Salz wird aus der doppelten Menge Wasser umkrystallisiert. Aus der fünffachen Wassermenge krystallisiert es auch bei 0° und Impfen nicht aus, ist also erheblich leichter löslich als die unten beschriebenen Strontiumsalze der gekoppelten Säuren. Es wurde lufttrocken analysiert.

3,098 mg Subst. gaben 1,379 mg SrSO<sub>4</sub>

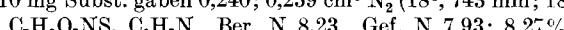
0,1844 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0323 g



Gef. „ 21,24 „ 17,51%

Saures Anilinsalz. Man vermischt ätherische Lösungen von 1 Mol Säure und 1 Mol Anilin und krystallisiert das ausgeschiedene Salz dreimal aus Wasser um (Löslichkeit 1 : 3). Kleine, fast farblose Nadeln vom Smp. 235° unter Zersetzung. Es wurde lufttrocken analysiert.

3,468; 3,310 mg Subst. gaben 0,240; 0,239 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 743 mm; 18°, 741 mm)



#### 1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoësäure-dichlorid (IV).

Die Darstellung erfolgte nach *Shah* und *Bhatt*<sup>1)</sup>. Beim Aufgiessen auf Eis muss zur Vermeidung einer Hydrolyse der Carbonsäurechlorid-Gruppe gut gerührt werden. Smp. 64° aus Tetrachlorkohlenstoff.

#### 1, 3, 5-Nitro-benzoësäure-sulfochlorid (II).

Auch diese Substanz wird zweckmässig nach *Shah* und *Bhatt* durch mehrstündige (partielle) Hydrolyse des Dichlorids in der Kälte durchgeführt. Diese Hydrolyse verläuft übrigens einfacher bei 8-stündigem Schütteln mit Wasser bei Raumtemperatur, ohne dass die Sulfochloridgruppe angegriffen wird. Zur Erreichung des richtigen Smp. 170° ist wiederholtes Umlösen aus Benzol erforderlich.

Es wurden auch Versuche angestellt<sup>2)</sup>, auf direktem Wege durch Nitrierung von Benzoësäure-m-sulfochlorid zum Nitro-benzoësäure-sulfochlorid zu gelangen. Dabei wurden aber nur 10% Ausbeute erhalten, weil die Nitrierung in Abhängigkeit der vorhandenen negativen Gruppen erst unter stärkeren Bedingungen (Oleum, 70°) eintritt und dann weitgehende Hydrolyse verursacht.

#### 1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX).

Wendet man die Darstellungsbedingungen des Sulfo-benzoylchlorids mit Hilfe von Thionylechlorid<sup>3)</sup> auf die nitrierte Säure an, so

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 1373.

<sup>2)</sup> vgl. Diss. *F. Grün*, Basel 1941.

<sup>3)</sup> vgl. die erste Mitteilung.

tritt auch beim Kochen keine nennenswerte Reaktion ein, auch nicht, wenn man unter Verwendung höhersiedender indifferenter Lösungsmittel die Temperatur bis  $120^{\circ}$  steigert. Ebenso hat ein Zusatz von Aluminiumchlorid keinen Erfolg, jedoch kann man die Reaktion durch kleine Mengen von m-Sulfo-benzoësäure oder Essigsäure auslösen. Am besten bewährte sich ein Zusatz von Jod.

5 g wasserfreie gepulverte Nitro-sulfo-benzoësäure (VI) (0,02 Mol) werden in  $50 \text{ cm}^3$  Thionylchlorid (grosser Überschuss) eingetragen und nach Zufügen von 0,5 g Jod im Schliffkolben mit Kühler und Calciumchloridrohr auf dem Wasserbad erhitzt. Bei  $60^{\circ}$  beginnt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung und die Säure geht langsam in Lösung. Durch geeignete Regulierung der Temperatur sorgt man dafür, dass die Gasentwicklung nicht nachlässt, da sie bei vorübergehendem Stillstand auch durch starkes Erhitzen und erneuten Jodzusatz nicht mehr in Gang kommt. Anderseits darf man aber auch nicht zu stark erwärmen, da sich sonst in grösserer Menge ein in Thionylchlorid unlöslicher zäher Körper (vielleicht ein hochmolekulares Anhydrid) ausscheidet und die Thionylchloridlösung nach Abdampfen einen Rückstand hinterlässt, der dann auch nur zum kleinen Teil in Äther löslich ist. Bei einem gut verlaufenen Versuch ist die Säure nach  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden zum grössten Teil gelöst. Man saugt von einem zähen Rückstand (0,1 g) ab und erhält nach Verdampfen des Thionylchlorids bei  $50^{\circ}$  im Vakuum 4,2 g eines schwach verfärbten sehr zähen Sirups, der nach einiger Zeit amorph erstarrt. Er ist in Petroläther nicht löslich (Abwesenheit von Dichlorid);  $100 \text{ cm}^3$  abs. Äther vermögen 4 g zu lösen, die restlichen 0,2 g lösen sich nur in Dioxan.

Der ätherlösliche Teil stellt das gesuchte 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) dar, denn bei seiner Umsetzung mit Anilin gibt er mit 75 % Ausbeute das Anilinsalz des Nitro-sulfo-benzanilids (XI), während Nitro-sulfo-benzoësäure-dianilid (V) und Nitro-benzoësäure-sulfanilid (III) nicht auftreten. Das neue Chlorid zeigt die gleiche-Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wie das m-Sulfo-benzoylchlorid<sup>1)</sup>; es konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Zu den Umsetzungen wurde direkt die ätherische Lösung verwendet. Eine Probe des Ätherrückstandes wurde durch einstündiges Stehen über Kaliumhydroxyd im Vakuum von etwa anhaftendem Thionylchlorid befreit und war nach ihrem Chlorgehalt etwa 86-prozentig.



Der in Dioxan lösliche Teil enthielt nur 2 % Chlor, war also offenbar ein Poly-anhydrid mit Säurechlorid-Endgruppen<sup>2)</sup>. Die Substanz gibt mit Anilin dasselbe Nitro-sulfo-benzanilid (XI) (als

<sup>1)</sup> vgl. die erste Mitteilung.

<sup>2)</sup> vgl. das chlorhaltige Poly-anhydrid der m-Sulfo-benzoësäure in der ersten Mitteilung S. 200.

Anilinsalz), welches auch aus dem Nitro-sulfo-benzoylechlorid (IX) entsteht.

**1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoësäure-dianilid (V).**

5,7 g Nitro-sulfo-benzoësäure-dichlorid (IV) (0,02 Mol) werden in 100 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und mit 13 cm<sup>3</sup> Anilin versetzt (50 % Überschuss). Es fällt ein dicker Niederschlag aus, doch wird zur Ver vollständigung der Reaktion noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Niederschlags (Anilin-hydrochlorid) befindet sich das Di-anilid vollständig im Äther, der beim Abdestillieren 7,4 g rohes Dianilid hinterlässt, das aus Alkohol umkristallisiert wird. Fast farblose Prismen vom Smp. 188°.

4,025 mg Subst. gaben 0,367 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 727 mm)  
 $C_{19}H_{15}O_5N_3S$  Ber. N 10,58 Gef. N 10,35%

**1, 3, 5-Nitro-benzoësäure-sulfanilid (III).**

1,4 g Nitro-benzoësäure-sulfochlorid (II) werden in 20 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und mit der ätherischen Lösung von 2,5 cm<sup>3</sup> Anilin versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag (1,9 g) abgesaugt; er besteht aus dem Carboxyl-anilinsalz des gesuchten 1,3,5-Nitro-benzoësäure-sulfanilids (III) und Anilin-hydrochlorid. Beim Kochen mit Wasser geht das letztere in Lösung, zugleich wird das Carboxyl-anilinsalz hydrolysiert. Das in Wasser unlösliche Nitro-benzoësäure-sulfanilid wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, Smp. 177°.

4,071 mg Subst. gaben 0,298 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 740 mm)  
 $C_{13}H_{10}O_6N_2S$  Ber. N 8,70 Gef. N 8,45%

**1,3,5-Nitro-sulfo-benzoanilid (XI, Salze).**

4 g Nitro-sulfo-benzoylechlorid (IX) werden mit 9 cm<sup>3</sup> Anilin in ätherischer Lösung (100 cm<sup>3</sup>) vereinigt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Der abgesaugte Niederschlag (6,5 g) besteht aus Anilin-hydrochlorid und dem Sulfo-anilinsalz des Nitro-sulfo-benzoanilids. Beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man 4 g reines farbloses Anilid (als Sulfo-anilinsalz) in kurzen Nadeln vom Smp. 260° unter Zersetzung. Löslichkeit in heißem Wasser 1:30. Beim Umkristallisieren dieses Anilinsalzes ist Zusatz von einigen Tropfen Anilin günstig, um eine Hydrolyse der Salzgruppe zu vermeiden.

2,104 mg Subst. gaben 0,188 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 751 mm)  
 $C_{13}H_{10}O_6N_2S$ ,  $C_6H_7N$  Ber. N 10,13 Gef. N 10,32%

Über den Nachweis der Abwesenheit von Sulfanilid und Dianilid vgl. die Diss. *F. Grün*, Basel 1941.

Dieselbe Verbindung wird aus dem in Dioxan löslichen Anteil von der Darstellung des Nitro-sulfo-benzoylechlorids (Poly-anhydrid ?) beim Umsatz mit Anilin erhalten.

Das Kalium-, Natrium- und Bleisalz sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Bariumsalz. 0,82 g Anilinsalz des Nitro-sulfo-benzoanilids werden in wenig Wasser gelöst und mit der erkalteten wässrigen Lösung von 0,32 g Bariumhydroxyd (8 H<sub>2</sub>O)

versetzt, worauf man zur Entfernung des Anilins fünfmal ausäthert. Die überschüssigen Bariumionen werden durch Sättigen mit Kohlendioxyd und kurzes Aufkochen als Carbonat gefällt und das auf 50 cm<sup>3</sup> eingeengte Filtrat der Krystallisation überlassen. Grünstichig gelbe verfilzte Nadeln, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden.

3,217 mg Subst. gaben	0,857 mg BaSO <sub>4</sub>
4,256 mg Subst. gaben	0,220 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 745 mm)
0,2067 g Subst. verloren bei 150° im Vakuum	0,0257 g
(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Ba, 6 H <sub>2</sub> O	Ber. Ba 15,47 N 6,32 H <sub>2</sub> O 12,18%
Gef. „ 15,67 „ 5,92 „ 12,42%	

### 1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzamid (VII).

Man löst 2,3 g 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) in absolutem Äther und leitet 2 Stunden trockenes Ammoniak ein. Es scheidet sich allmählich ein krystallisierter Niederschlag ab, der aus dem gesuchten Salz und Ammoniumchlorid besteht. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 2,8 g Salzgemisch. Durch Umkrystallisieren aus 20 cm<sup>3</sup> Wasser wird das Ammoniumsalz des 1,3,5-Nitro-sulfo-benzamids (VII) vom leichter löslichen Ammoniumchlorid befreit, worauf man es noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

2,113 mg Subst. gaben	0,291 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19,5°, 744 mm)
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub>	Ber. N 15,91 Gef. N 15,73%

### Additionsprodukt des 1, 3, 5-Nitro-benzoësäure-sulfo-chlorids (II) an Pyridin und seine Umsetzung mit Anilin.

2,7 g Nitro-benzoësäure-sulfochlorid (II) werden analog unserer früheren Vorschrift<sup>1)</sup> in 25 cm<sup>3</sup> trockenes Pyridin eingetragen. Man hält 3 Stunden bei 70°, fällt nach Erkalten mit Äther und saugt das Additionsprodukt ab. Dieses wird nun 2 Stunden mit der ätherischen Lösung von 5 cm<sup>3</sup> Anilin gekocht und gibt 1,4 g Anilid, das nach Löslichkeit und Schmelzpunkt (260° unter Zersetzung) mit dem Anilinsalz des Nitro-sulfo-benzanilids (XI) identisch ist. Es ist also Umlagerung eingetreten. Aus den Ätherlösungen erhält man nach Entfernung des Anilins nur geringe Mengen Harz; Nitro-sulfo-benzoësäure-dianilid (V) oder Nitro-benzoësäure-sulfanilid (III) werden also nicht gebildet.

### 1, 3, 5-Amino-sulfo-benzoësäure (VIII).

Die Darstellung erfolgt nach der Vorschrift von *Shah* und *Bhatt* durch Reduktion der Nitrosäure mit Ammoniumsulfid. Die quantitativ erhaltene Aminosäure zeigt wechselnde Smp. um 200° (Zersetzung); sie ist leicht löslich in heissem Wasser, in kaltem löst sie sich nach *S. van Dorssen*<sup>2)</sup> nur im Verhältnis 1 : 200. In Anbetracht ihrer leichten Reinigung kann man sie auch aus weniger reinen Fraktionen der Nitro-sulfo-benzoësäure darstellen.

Ihr neutrales Strontiumsalz wird ähnlich wie das entsprechende Salz der Nitrosäure dargestellt. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisiert auch aus der halben Wassermenge im Eisschrank nicht aus. Dadurch unterscheidet es sich typisch vom Strontiumsalz der Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XV).

<sup>1)</sup> vgl. die erste Mitteilung.

<sup>2)</sup> R. 29, 372 (1910).

1-Benzoylamin o-3-sulfo-5-benzoësäure (X)  
(saures Strontiumsalz).

2,17 g Amino-sulfo-benzoësäure (VIII, 0,01 Mol) werden in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin<sup>1)</sup> gelöst und auf 0° gekühlt, wobei die Lösung teilweise erstarrt. Zu dieser Suspension lässt man 1,1 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid (0,01 Mol) in 3 cm<sup>3</sup> Dioxan innert 10 Minuten zu tropfen. Man röhrt 2 Stunden bei 0°, dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich noch 4 Stunden bei 70°. Nach dem Abkühlen giesst man in wenig Wasser und entfernt durch 25-stündiges Extrahieren im Apparat mit wiederholt gewechseltem Äther die Hauptmenge des Pyridins. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Entfernung einer geringen Menge Benzoësäure weitere 12 Stunden mit Äther extrahiert.

Die in der wässrigen Lösung verbliebenen Säuren werden durch Zusatz von Strontiumhydroxydlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion in ihre Strontiumsalze übergeführt, worauf man den Rest Pyridin durch Extraktion mit Äther entfernt. Nach Einleiten von Kohlendioxyd, Aufkochen und Filtrieren erhält man eine Lösung von Strontiumchlorid, neutralem Strontiumsalz der 1-Benzoylamin o-3-sulfo-5-benzoësäure (X) und sehr wenig Strontiumsalz der Amino-sulfo-benzoësäure (VIII). Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und hinterlässt 4,7 g schwach rötliches Pulver.

Zur Entfernung des Strontiumchlorids kocht man mit Alkohol aus und löst den Rückstand bei 70° in 10 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure (0,01 Mol), worauf beim Erkalten das saure Strontiumsalz der 1-Benzoylamin o-3-sulfo-5-benzoësäure (X) als weisses, ziemlich schwerlösliches Pulver auskristallisiert. Es bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren mikroskopische Krystalle und ist frei von Amino-sulfo-benzoësäure (Diazotierung und Kupplung negativ).

2,691 mg Subst. geben 0,608 mg SrSO <sub>4</sub>
7,005 mg Subst. geben 0,199 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 733 mm)
0,3720 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum 0,0609 g
(C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> NS) <sub>2</sub> Sr, 8 H <sub>2</sub> O Ber. Sr 10,05 N 3,21 H <sub>2</sub> O 16,53% Gef. „ 10,78 „ 3,24 „ 16,32%

m-Nitrobenzoyl-1,3,5-amino-sulfo-benzoësäure (XII).

4,4 g Amino-sulfo-benzoësäure (VIII, 0,02 Mol) werden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser von 60° suspendiert. Dazu gibt man unter gutem Schütteln in kleinen Anteilen eine Lösung von m-Nitro-benzoyl-chlorid in der fünffachen Gewichtsmenge wasserfreien Dioxans abwechselnd mit gepulvertem Strontiumhydroxyd, sodass die Reaktion stets schwach alkalisch bleibt. Es bildet sich bald ein voluminöser Niederschlag. Die Nitrobenzoylierung ist vollständig, sobald eine Probe beim Versuch einer Diazotierung und Kupplung mit alkalischem β-Naphthol

<sup>1)</sup> Darstellung von Amiden nach H. E. Fierz-David, Helv. **22**, 94 (1939).

keine Rotfärbung mehr gibt. Dazu sind 8,6 g Nitro-benzoylchlorid (0,046 Mol statt 0,02 Mol) und 18 g Strontiumhydroxyd ( $8\text{ H}_2\text{O}$ ) nötig. Man säuert mit 60  $\text{cm}^3$  n. Schwefelsäure an und entfernt die Nitrobenzoësäure durch Extraktion der wässrigen Suspension mit Äther, wobei man 4,4 g dieser Säure zurückgewinnt, entsprechend 4,9 g Nitro-benzoyl-chlorid. Es werden also genau 3,7 g Nitro-benzoyl-chlorid (entsprechend 0,02 Mol) verbraucht.

Durch Versetzen mit 2 g krystallisiertem Strontiumhydroxyd werden die in der wässrigen Lösung neben suspendiertem Strontium-sulfat verbliebenen Säuren wieder in ihre neutralen Salze übergeführt, worauf man den Überschuss an Strontium-ionen durch Einleiten von Kohlendioxyd, Aufkochen und Abfiltrieren entfernt. Nach Eindampfen des Filtrates erhält man 11,3 g Gemisch, bestehend aus neutralem Strontiumsalz der Nitrobenzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XII) und Strontiumchlorid.

**Neutrales Strontiumsalz.** Zur Entfernung des Strontium-chlorids wird die Masse zweimal mit je 30  $\text{cm}^3$  60-proz. Alkohol ausgekocht. Den ungelösten Rückstand (7,5 g) krystallisiert man aus 100  $\text{cm}^3$  heissem Wasser um; Ausbeute 5,5 g<sup>1)</sup>. Zur Analyse wurde das neutrale Salz nochmals aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose mikroskopische Krystalle und ist frei von Chlorionen.

2,392 mg Subst. gaben 0,803 mg $\text{SrSO}_4$
5,508 mg Subst. gaben 0,235 $\text{cm}^3$ $\text{N}_2$ (16°, 739 mm) <sup>2)</sup>
0,1000 g Subst. verloren bei 220° im Vakuum 0,0186 g
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{SSr}$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$ Ber. Sr 15,65 N 5,00 $\text{H}_2\text{O}$ 19,31%
Gef. „ 16,01 „ 4,89 „ 18,60%

**Saures Strontiumsalz.** Die beim Umkrystallisieren des neutralen Salzes anfallenden alkoholischen und wässrigen Mutterlaugen werden nach Zusatz von Salzsäure bis zur Bläuung von Kongopapier zur Trockne eingedampft. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Wasser lässt sich das saure Strontiumsalz der Nitrobenzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XII) vom leichter löslichen Strontiumchlorid befreien. Es bildet weiche Krystalle, in denen Chlorionen noch spurenweise nachweisbar waren.

2,840 mg Subst. gaben 0,580 mg $\text{SrSO}_4$
5,898 mg Subst. gaben 0,280 $\text{cm}^3$ $\text{N}_2$ (14°, 745 mm)
0,0494 g Subst. verloren bei 250° im Vakuum 0,0050 g
$(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{S})_2\text{Sr}$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$ Ber. Sr 9,46 N 6,05 $\text{H}_2\text{O}$ 11,68%
Gef. „ 9,74 „ 5,54 „ 11,31%

Das Minus an Stickstoff beruht darauf, dass diese Bestimmung ohne Chlorat ausgeführt wurde.

### m-Amino-benzoyl-1, 3, 5-amino-sulfo-benzoësäure (XIII).

Man löst 2,5 g neutrales Strontiumsalz der Nitrobenzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XII) in 50  $\text{cm}^3$  heissem Wasser und versetzt mit einer Lösung von 9 g krystallisiertem Eisen(II)-sulfat und hierauf

<sup>1)</sup> Aus den alkoholischen Lösungen lassen sich weitere 0,2 g isolieren.

<sup>2)</sup> Mit Kaliumchlorat verbrannt, da nur diese Methode reproduzierbare Werte gab.

mit 10 g krystallisiertem Strontiumhydroxyd (heiss gelöst). Es fällt sofort ein grünlicher Niederschlag aus, der bald schwarz, dann braun wird. Nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird er abgesaugt. Man fällt den Überschuss von Strontiumhydroxyd in üblicher Weise mit Kohlendioxyd und engt das Filtrat auf 100 cm<sup>3</sup> ein. Nach dem Erkalten versetzt man es mit 10 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure. Die Lösung erstarrt augenblicklich zu einer Gallerte, die jedoch nach kurzer Zeit zu einem Krystallpulver zerfällt. Ausbeute 1,3 g.

Zur Analyse wurden 0,5 g aus 500 cm<sup>3</sup> Wasser umkrystallisiert. Man erhielt 0,3 g schwach rotgefärbte Nadeln, weitere 0,1 g wurden aus der Mutterlauge gewonnen; es tritt also auch beim Kochen keine oder nur sehr geringe Spaltung der Anilidgruppe ein<sup>1)</sup>. Durch ihre Schwerlöslichkeit in heissem Wasser unterscheidet sich die Amino-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure (XIII) von der Amino-sulfo-benzoesäure (VIII). Bei 100° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser und schmelzen dann erst oberhalb 350° unter Zersetzung.

4,466; 4,403 mg wasserfreie Subst. gaben 0,320; 0,316 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 739 mm; 14°, 740 mm)<sup>2)</sup>

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S Ber. N 8,34 Gef. N 8,20; 8,31%

0,1167 g lufttrock. Subst. verloren bei 250° im Vakuum 0,0163 g

0,0944 g lufttrock. Subst. verbrauchten 4,80 cm<sup>3</sup> n. NaOH

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, 3 H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 13,86 Äqu.-Gew. 195,1

Gef. „ 13,97 „ 196,7

### 1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoyl-1', 3', 5'-amino-sulfo-benzoesäure (XIV).

2,2 g Amino-sulfo-benzoesäure (VIII) werden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser von 60° suspendiert und mit einer Lösung von Nitro-sulfo-benzoyl-chlorid (IX) in absolutem Dioxan umgesetzt. Man gibt das Chlorid<sup>3)</sup> unter gutem Schütteln in kleinen Portionen zu, wobei man durch Zugabe von gepulvertem Strontiumhydroxyd die Reaktion stets schwach alkalisch hält. Es bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad leicht wieder löst. Nach Zugabe von 8 g Chlorid lässt sich keine diazotierbare Aminogruppe mehr nachweisen; dann wird der geringe Überschuss an Strontiumhydroxyd als Carbonat ausgefällt und abfiltriert.

Neutrales Strontiumsalz. Das Filtrat, welches die neutralen Strontiumsalze von VI und XIV sowie Strontiumchlorid enthält, wird zur Trockne eingedampft, Ausbeute 16 g. Durch Umkrystallisieren aus 80 cm<sup>3</sup> Wasser erhält man 3,2 g Strontiumsalz der Nitro-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoesäure, das in seiner Löslichkeit deutlich vom Strontiumsalz der einfachen Nitro-sulfo-benzoesäure ver-

<sup>1)</sup> Eine solche Selbstverseifung könnte durch die anwesende Sulfogruppe bewirkt werden.

<sup>2)</sup> Mit Kaliumchlorat verbrannt; andernfalls erhält man viel zu niedrige Stickstoffwerte.

<sup>3)</sup> Geprüft auf Abwesenheit von Sulfochlorid (II) und Dichlorid (IV); vgl. Diss. F. Grün, S. 71.

schieden ist. Aus der Mutterlauge lässt sich noch mehr gewinnen, doch ist letzteres Produkt von zweifelhafter Reinheit; immerhin kann es gut auf Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XV) verarbeitet werden. Die reinere Fraktion bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Wasser weiche farblose Krystalle, frei von Strontiumchlorid. Sie dienten lufttrocken zur Analyse.

4,820 mg Subst. gaben 1,695 mg $\text{SrSO}_4$
6,050 mg Subst. gaben $0,191 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ( $14^\circ$ , 726 mm) <sup>1)</sup>
0,1196 g Subst. verloren bei $200^\circ$ im Vakuum 0,0306 g
$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{S}_2)_2\text{Sr}$ , 22 $\text{H}_2\text{O}$ Ber. Sr 16,77 N 3,69 $\text{H}_2\text{O}$ 25,60% Gef. „, 17,01 „, 3,63 „, 25,62%

**Freie Säure.** Eine Probe des Strontiumsalzes wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt. Die freie Nitro-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XIV) ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei etwa  $270^\circ$ , also wesentlich höher als die Nitro-sulfo-benzoësäure. Beim Eindampfen der Lösung tritt keine Selbstverseifung durch die freien Sulfogruppen ein, denn es lässt sich keine diazotierbare Aminogruppe nachweisen.

### 1, 3, 5-Amino-sulfo-benzoyl-1', 3', 5'-amino-sulfobenzoësäure (XV).

3,1 g lufttrockenes neutrales Strontiumsalz der Nitroverbindung (XIV) werden in  $20 \text{ cm}^3$  heissem Wasser gelöst; dazu gibt man zunächst die kalt bereitete Lösung von 6,7 g krystallisiertes Eisen(II)-sulfat und macht dann mit 6,4 krystallisiertem Strontiumhydroxyd (heiss gelöst) alkalisch. Es bildet sich augenblicklich ein schwarz-grüner Niederschlag, der rasch braun wird. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert dann vom ausgeschiedenen Eisen(III)-hydroxyd und Strontiumsulfat ab und versetzt zur eventuellen Vervollständigung der Reduktion nochmals mit 2 g Eisen(II)-sulfat und der entsprechenden Menge Strontiumhydroxyd; das ausfallende Eisen(II)-hydroxyd färbt sich diesmal nur langsam dunkel. Nach Filtration wird der geringe Überschuss an Strontiumhydroxyd mit Kohlendioxyd entfernt und das Filtrat zur Trockne eingedampft, Ausbeute 2,1 g. Aus den verschiedenen Niederschlägen können durch Auskochen mit Wasser weitere 0,5 g gewonnen werden. Ausbeute insgesamt 2,6 g, berechnet 2,85 g.

1 g dieses neutralen Strontiumsalzes wird unter Zusatz von Tierkohle in  $10 \text{ cm}^3$  heissem Wasser gelöst; beim Abkühlen der filtrierten Lösung fällt es in gelblichen weichen Krystallen aus. Der Körper ist also wesentlich schwerer löslich als das neutrale Strontiumsalz der „monomeren“ 1,3,5-Amino-sulfo-benzoësäure (VIII). Anderseits wurde die Abwesenheit von Nitrogruppen durch Kochen einer

<sup>1)</sup> Mit Kaliumchlorat verbrannt.

Probe mit saurer Titan(III)-chloridlösung geprüft; letztere blieb violett, während sie durch eine Spur der Nitroverbindung sofort entfärbt wird. Zur Analyse wurde die Substanz an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

1,910; 3,126 mg Subst. gaben	0,730; 1,194 mg SrSO <sub>4</sub>
5,084 mg Subst. gaben	0,163 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 745 mm) <sup>1)</sup>
0,1025 g Subst. verloren bei 250° im Vakuum	0,0263 g
(C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> , 22 H <sub>2</sub> O	Ber. Sr 18,14 N 3,87 H <sub>2</sub> O 24,86%
Gef. „ 18,22; 18,23 „ 3,69 „ 25,66%	„ „

Saures Strontiumsalz. 1 g neutrales Strontiumsalz wird aus 10 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von 1,5 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure umkristallisiert. Man erhält 0,4 g glänzende schwachgelbe Blättchen des sauren Salzes.

Die Existenz dieses sauren Strontiumsalzes in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure ist ein weiterer Unterschied gegenüber dem „monomeren“ Salz.

1,825 mg Subst. gaben	0,328 mg SrSO <sub>4</sub>
6,568 mg Subst. gaben	0,312 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 744 mm) <sup>1)</sup>
0,1312 g Subst. verloren bei 250° im Vakuum	0,0090 g
(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sr, 4 H <sub>2</sub> O	Ber. Sr 8,85 N 5,66 H <sub>2</sub> O 7,28%
Gef. „ 8,57 „ 5,48 „ 6,86%	„ „

### 1, 3, 5-Nitro-sulfo-benzoyl-1', 3', 5'-amino-sulfo-benzoyl-1'', 3'', 5''-amino-sulfo-benzoësäure (XVI).

2,5 g mit Titan(III)-chlorid auf Reinheit geprüftes neutrales Strontiumsalz der Amino-sulfo-benzoyl-amino-sulfo-benzoësäure (XV, 0,003 Mol) werden in 30 cm<sup>3</sup> Wasser von 60° gelöst und in der oben beschriebenen Weise mit 1,3,5-Nitro-sulfo-benzoylchlorid (IX) und Strontiumhydroxyd umgesetzt. Nach Zugabe von 6 g Chlorid (0,02 Mol)<sup>2)</sup> und 12 g krystallisiertem Strontiumhydroxyd ist keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar. Nach Entfernung des überschüssigen Strontiumhydroxyds erhält man durch Eindampfen 14 g Salzgemisch, das neben Strontiumchlorid die Strontiumsalze der Nitro-sulfo-benzoësäure und der „trimeren“ Säure (XVI) enthält. Durch Umkristallisieren aus 50 cm<sup>3</sup> Wasser werden 2,5 g Strontiumsalz der letzteren Säure gewonnen, die man durch weiteres zweimaliges Umkristallisieren aus der zehnfachen Menge Wasser reinigt. Farblose weiche voluminöse Krystalle, die nach 15-tägigem Stehen an der Luft gewichtskonstant sind.

3,171; 3,353 mg Subst. gaben	1,110; 1,191 mg SrSO <sub>4</sub>
7,360 mg Subst. gaben	0,230 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 746 mm) <sup>1)</sup>
0,2785 g Subst. verloren bei 200° im Vakuum	0,0555 g
C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> O <sub>15</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Sr <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O	Ber. Sr 16,96 N 4,07 H <sub>2</sub> O 20,93%
Gef. „ 16,70; 16,94 „ 3,68 „ 21,01%	„ „

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

<sup>1)</sup> Mit Kaliumchlorat verbrannt.

<sup>2)</sup> Frei von Sulfochlorid und Dichlorid.