

Wer aber heute auch das nicht einzusehen vermag, den möchte ich noch an die Worte erinnern, welche Liebig ausgesprochen, nachdem er Brodie's Affinitätstheorie dargelegt hatte. Liebig sagte: „Ich halte es nicht für angemessen, diesen Anwendungen von Brodie's Theorie eine grössere Ausdehnung zu geben, da man sogleich auf Schwierigkeiten in der Erklärung stösst, die sich nur durch weitere Hypothesen lösen lassen; allein unsere gewöhnlichen Vorstellungen über die chemischen Kräfte sind so wenig entwickelt und unvollkommen, dass eine jede erweiternde Ansicht, auch wenn sie nur einige Fälle für sich hat, Berücksichtigung verdient.“

Bamberg, im Juli 1879.

---

## Beiträge zur Kenntniss der Sulfanilinsäure;

von

**Dr. Conrad Laar.**

Die Sulfanilinsäure, zweifelsohne die am leichtesten zugängliche von sämtlichen Amidosäuren, spielt in der chemischen Literatur eine nicht unwichtige Rolle und scheint neuerdings, seit Einführung der als Tropäolin, Chrysoin etc. bezeichneten Farbstoffe, sogar eine technische Bedeutung erlangen zu sollen.

Auffallender Weise ist dennoch das Verhalten derselben einer Anzahl wichtiger Reagentien gegenüber noch unerforscht, ja selbst die Salze sind nur wenig studirt. Zur Ausfüllung dieser Lücken einen Beitrag zu liefern, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, deren Schwerpunkt in der Untersuchung der Reaction zwischen Sulfanilinsäure und Fünffach-Chlorphosphor liegt.

Der Beschreibung der von mir erhaltenen Resultate sei mit kurzen Worten die Geschichte der in Rede stehenden Säure und ihrer Isomeren vorangeschickt, da es in der That nicht uninteressant ist, den Einfluss zu verfolgen, welchen

der Wechsel in den theoretischen Anschauungen auf die Auffassung dieser Verbindungen ausgeübt hat.

Von Gerhard<sup>1)</sup> im Laufe seiner bekannten Arbeiten über die Anilide im Jahre 1845 entdeckt, wurde die Sulfanilinsäure von demselben späterhin mit der von Laurent<sup>2)</sup> durch Reduction der Nitrophenylsulfonsäure erhaltenen Säure für identisch angesehen<sup>3)</sup>, was bei diesem hervorragenden Chemiker, gerade in seiner Eigenschaft als Urheber der Typentheorie, um so auffallender erscheint, als er bei einer anderen Gelegenheit auf den Unterschied zwischen dem eigentlichen Sulfanilid und dem Diamidophenylsulfon besonders aufmerksam macht.<sup>4)</sup> So konnte denn auch Kolbe in seiner Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen“<sup>5)</sup> mit Recht die Nichtidentität dieser beiden Säuren, als Sulfanilidsäure einer- und als Amidophenylschwefelsäure andererseits, behaupten; in der That gelang es bald darauf, im Jahre 1861, Schmitt<sup>6)</sup>, erhebliche Differenzen zwischen denselben nachzuweisen, wodurch die Kolbe'sche Ansicht vollständig bestätigt erschien.

Als nun aber Kekulé seine Theorie der aromatischen Verbindungen aufgestellt hatte, erklärte er<sup>7)</sup> mit Hülfe derselben den vorliegenden Isomeriefall auf eine Weise, welche mit der Beständigkeit der Sulfanilinsäure, sowie dem Uebergang derselben in eine Diazoverbindung und in Phenolsulfonsäure allerdings besser harmonirte, als die nach den damals bekannten Bildungsarten dieser Säure a priori wahrscheinlichere Anschauung von Kolbe und von Schmitt. Nach der jetzt allgemein adoptirten Ansicht ist bekanntlich auch die Sulfanilinsäure eine Amidophenylsulfonsäure, und zwar

---

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **10**, 5. L'Institut **13** (No. 608) 342. Dies. Journ. **38**, 348. Ann. Chem. Pharm. **60**, 312.

<sup>2)</sup> Compt. rend. **31**, 538.

<sup>3)</sup> Lehrb. **3**, 120.

<sup>4)</sup> Lehrb. **4**, 777.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. **113**, 293.

<sup>6)</sup> Dasselbst **120**, 132.

<sup>7)</sup> Chem. d. Benzolder. S. 460.

zufolge den Untersuchungen von Victor Meyer und Ador<sup>1)</sup>, welche von Nölting<sup>2)</sup>, sowie von Limpricht und Berndsen<sup>3)</sup> bestätigt worden sind, die der Parareihe angehörige Verbindung.

Für die Erkenntniss der Constitution der Sulfanilinsäure war endlich der von den letztgenannten Chemikern gelieferte Nachweis, dass dieselbe, neben einer weiteren isomeren Verbindung, gleichzeitig mit der Laurent'schen Säure sich bilde, von hervorragender Bedeutung.

Als eigentliche Sulfanilidsäure  $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{cases}$  darf

man wohl eine Säure auffassen, welche schon i. J. 1855 Hilkenkamp<sup>4)</sup> durch Reduction von Nitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak in Gestalt ihres Ammoniumsalzes erhalten zu haben glaubte und, ziemlich unglücklich, als Thiobenzolsäure bezeichnet hatte. Wenn Schmitt dieser Säure keine Erwähnung thut, so ist der Grund dazu jedenfalls in der Unsicherheit, welche über die Existenz derselben herrscht, zu finden.<sup>5)</sup> Da indessen verschiedene Bildungsweisen der Sulfanilinsäure die Vermuthung nahe legen, dass dieselbe doch mit der wahren Sulfanilidsäure in einem näheren Zusammenhange stehe und sich möglicherweise aus derselben durch Umlagerung bilden könne, so wäre eine von diesem Gesichtspunkte aus unternommene Wiederholung der Hilkenkamp'schen Versuche sehr erwünscht.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **156**, 290; **159**, 1. M. u. A. wiesen die Beziehung der Sulfanilin- zur Terephtalsäure nach. Sie führen damals, im Jahre 1871, auch die Resorcinbildung als in gleichem Sinne sprechend an, während ihnen die Entstehung von Chinon einigermassen unerklärlich ist. Gegenwärtig wird jene überhaupt nicht mehr als beweiskräftig, die Oxydirbarkeit zu Chinon aber als charakteristisch für die Paraverbindungen angesehen!

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 819 (Corresp.).

<sup>3)</sup> Dasselbst **7**, 1351; **8**, 431, 729, 1065.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. **95**, 86.

<sup>5)</sup> Auffallender ist es dagegen, dass umgekehrt Hilkenkamp die von den französischen Chemikern entdeckten Säuren ganz unbeachtet lässt.

<sup>6)</sup> Für die Annahme einer derartigen Beziehung zwischen der Sulfanilin- und der Sulfanilidsäure würde auch die von Schmidt und

Immerhin dürfte für die Gerhardt'sche Säure der Name „Sulfanilinsäure“ dem gebräuchlicheren, aber offenbar falschen „Sulfanilsäure“<sup>1)</sup> vorzuziehen sein.

Nach dieser kurzen historischen Einleitung zu meinen eigenen Untersuchungen übergehend, habe ich zunächst über

### die Säure

selbst einige Bemerkungen zu machen.

Zur Darstellung derselben bediente ich mich des Verfahrens von Hofmann und Buckton<sup>2)</sup> (Behandeln von Anilin mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure) und zwar in der von Goslich<sup>3)</sup> beschriebenen Modification, indem ich schliesslich bis auf 180—200° erhitzte. Schmitt schreibt vor, bis zum Auftreten von schwefliger Säure zu erwärmen; diese entwickelt sich indessen in deutlich wahrnehmbarer Menge erst bei einer Temperatur von weit über 200°, wobei beträchtliche Verkohlung eintritt, während bei Innehalten der angegebenen niedrigeren Temperatur sofort ein nur wenig gefärbtes Product resultirt. Die Bildung der Säure ist bald vollendet; bei längerem Erhitzen bemerkt man manchmal schon in der Wärme die Ausscheidung von Krystallen derselben.

Zur Darstellung kleinerer Quantitäten habe ich es bequemer gefunden, anstatt die Schwefelsäure zu dem in einer Schale befindlichen Anilin, mit Victor Meyer und Ador<sup>4)</sup> umgekehrt letzteres in einen mit der ersteren gefüllten

---

Schaal (Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1367) nachgewiesene Identität der Naphtylaminsulfonsäure mit der von Piria (Ann. Chem. Pharm. **78**, 34; Ann. Chim. Phys. [3] **31**, 217) neben der Sulfonaphtalidid-(Thionaphtam-)säure erhaltenen Naphthionsäure sprechen; nur unter solchem Gesichtspunkte ist es überhaupt verständlich, wenn jene Chemiker sagen, dass die Analogie zwischen der Sulfanil- und der Naphthionsäure sie veranlasst habe, die Identität der letzteren mit der von Laurent aus Nitronaphtalinsulfonsäure erhaltenen Säure zu bezweifeln.

<sup>1)</sup> Die Chloranil- und die Nitranilsäure führen allerdings ihre Namen mit noch weniger Berechtigung.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **100**, 63.

<sup>3)</sup> Dasselbst **180**, 96.

<sup>4)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 5.

Kolben einzutropfen, wodurch das lästige Festwerden der Masse ziemlich vermieden wird; nachdem alles Anilin zugesetzt ist, wird der Kolben in eine Schale entleert und die Reaction wie gewöhnlich zu Ende geführt.

Goslich giebt an, neben den gewöhnlichen, leicht verwitternden Blättern der Sulfanilinsäure luftbeständige, säulenförmige Krystalle mit demselben Wassergehalt von 1 Molekül beobachtet zu haben. Ich erhielt dieselben ebenfalls aus den schwach eingedampften Mutterlaugen, kann indessen hinzufügen, dass sie sich morphologisch ohne Schwierigkeit auf die gewöhnlichen Krystalle der Säure zurückführen lassen, wie die letzteren denn überhaupt nach den verschiedensten Dimensionen ausgebildet, grossentheils auch sehr verzerrt, auftreten. Aus concentrirteren Lösungen erhaltene Prismen verwitterten ebenso rasch, wie die Blätter. Die, wie schon lange bekannt, rhombischen Krystalle sind von dem basischen Pinakoid, durch dessen Vorherrschen die Blätter entstehen, dem Makropinakoid und der oft sehr ungleichmässig vertretenen Pyramide begrenzt; seltener kommt auch das Brachypinakoid hinzu.

Aus sehr verdünnten, etwa einprocentigen Lösungen schiessen nun aber monokline<sup>1)</sup>, ebenfalls leicht verwitternde Krystalle an, welche 2 Moleküle Wasser enthalten:

0,3235 Grm. verloren bei 100° 0,056 Grm. H<sub>2</sub>O = 17,3 pCt.

Die Formel  $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases} \cdot 2 H_2O$  verlangt 17,2 pCt.

Die Krystalle werden von dem vorherrschend ausgebildeten basischen Pinakoid, dem Orthopinakoid, der positiven und der mit auffallender Regelmässigkeit fast stets nur einflächig auftretenden negativen Hemipyramide begrenzt.

Wir finden somit auch hier wieder die Regel bestätigt, dass eine und dieselbe Substanz in um so unregelmässigeren Formen krystallisirt, je mehr Wasser sie gebunden enthält.

In einer Krystallisation aus verdünnter Lösung beob-

---

<sup>1)</sup> Diese, sowie alle übrigen krystallographischen Angaben sind nur auf Augenmaass, nicht auf goniometrische Bestimmungen gegründet.

achtete ich einmal neben den klineödrischen Krystallen auch solche der rhombischen Form. Die Flächen derselben waren indessen ganz rau, und bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass hier eine Pseudomorphose der monoklinen Säure nach der rhombischen vorlag.

Wie demnach die Sulfanilinsäure in zwei Formen mit verschiedenem Wassergehalte, so krystallisirt nach Limpricht und Berndsen<sup>1)</sup> auch die Orthoamidophenylsulfonsäure entweder mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O oder wasserfrei. Die Metamidophenylsulfonsäure enthält  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser. Armstrong<sup>2)</sup> erhielt indessen durch Reduction einer aus Nitrobenzol mittelst Sulfuryloxychlorid dargestellten Säure eine Amidophenylsulfonsäure mit 1 Molekül Wasser; wenn er es hier nicht mit einem Gemenge zu thun hatte oder wenn man nicht an eine der Fittica'schen vierten Nitrobenzoësäure entsprechende vierte Nitrophenylsulfonsäure denken will, so krystallisirt möglicherweise also auch die dritte Isomere mit verschiedenen Krystallwassermengen.

### Salze der Sulfanilinsäure.

Gerhardt hat mehrere Salze der Sulfanilinsäure dargestellt, jedoch nur zum Theil näher untersucht. Da mir eine Beschreibung neuer Salze ohne hervorragendes Interesse zu sein schien, so glaubte ich mich im Wesentlichen auf Krystallwasserbestimmungen mit den schon dargestellten beschränken zu sollen.

Das sulfanilinsaure Natron hat die Zusammensetzung  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3Na \end{array} \right. . 2H_2O$ . In den Referaten über die Gerhardt'sche Arbeit, zweifelsohne auch in der mir leider nicht zugänglichen Originalabhandlung selbst, findet sich zwar die von da in die Handbücher übergegangene Angabe, dass dasselbe 1 Molekül Wasser enthalte, doch beruht dies jeden-

1) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 457.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 356. Zeitschr. f. Chem. [2] 7, 321. Journ. Chem. Soc. [2] 9, 173.

falls nur auf einem Druckfehler, da Gerhardt's eigene Analyse 2 Moleküle ergiebt. Dasselbe Resultat erhielt auch ich.

1,436 Grm. verloren bei 110° 0,220 Grm. H<sub>2</sub>O = 15,3 pCt.

1,8395 Grm. verloren 0,287 Grm. H<sub>2</sub>O = 15,6 pCt. Berechnet 15,6 pCt.

Das Salz krystallisirt aus stark concentrirter Lösung in Blättern, aus verdünnterer in schönen Platten, welche dem rhombischen System angehören, und an welchen man folgende Flächen beobachten kann: oP, P, ∞P̄∞, ∞P̄∞, P̄∞.

Sulfanilinsaures Kali, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> { NH<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub>K } · 1½ H<sub>2</sub>O.

1,870 Grm. verloren bei 110° 0,216 Grm. H<sub>2</sub>O = 11,55 pCt.

1,417 Grm. verloren 0,160 Grm. H<sub>2</sub>O = 11,3 pCt. Ber. 11,3 pCt.

0,287 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,118 Grm. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 18,4 pCt. K. Ber. 18,5 pCt.

Flache rhombische Prismen, durch mehrere Pyramiden und das basische Pinakoid begrenzt.

Aus Alkohol, worin es selbst in der Siedhitze nur schwer löslich ist, krystallisirt das Salz in feinen Nadeln.

Das Ammonsalz enthält ebenfalls 1½ Moleküle Wasser, welche es bei 100° oder im Vacuum über Schwefelsäure abgiebt.

1,9835 Grm. verloren 0,2555 Grm. H<sub>2</sub>O = 12,9 pCt. Ber. 12,4 pCt.

Es krystallisirt in flachen rhombischen Prismen, jedoch in anderer Ausbildung wie das Kalisalz. Die Lösung wird beim Eindampfen sauer.

Sulfanilinsaurer Baryt, (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> { NH<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub> } )<sub>2</sub> Ba. 3½ H<sub>2</sub>O.

0,6965 Grm. verloren bei 110° 0,081 Grm. H<sub>2</sub>O = 11,6 pCt.

3,213 Grm. verloren 0,3705 Grm. H<sub>2</sub>O = 11,5 pCt. Ber. 11,6 pCt.

Schöne rhombische Prismen der Formel ∞P̄∞.∞P̄. P̄∞.

Das sulfanilinsäure Kupfer wurde von Gerhardt in kurzen schwarzgrünen Prismen von der Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> { NH<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub> } )<sub>2</sub> Cu · 4 H<sub>2</sub>O erhalten, welche ihr Krystallwasser erst bei einer über 100° liegenden Temperatur abgaben. Ich

erhielt ein ebenso aussehendes Salz mit dem gleichen Gehalt an Krystallwasser; dasselbe wurde aber durch Erhitzen auf 100° vollständig ausgetrieben.

2,4695 Grm. verloren 0,3705 Grm. H<sub>2</sub>O = 15,0 pCt.

1,262 Grm. verloren 0,1865 Grm. H<sub>2</sub>O = 14,8 pCt. Ber. 15,0 pCt.

0,4665 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,094 Grm. Cu<sub>2</sub>S + CuO = 16,1 pCt. Cu. Ber. 15,6 pCt.

Die entwässerten Krystalle waren ferner nicht gelb, sondern bei 100° röthlichbraun, bei gewöhnlicher Temperatur grün.

Sollte dieser Unterschied zwischen dem von Gerhardt und dem von mir dargestellten Salze dem Unterschiede der beiden rhombischen Sulfanilinsäuremodifications parallel gehen?

Bei stärkerem Erhitzen zeigte auch mein Salz das von Gerhardt beschriebene starke Aufblähen.

Das Silbersalz krystallisirt nach Gerhardt in wasserfreien Schüppchen.

Das verhältnissmässig schwer lösliche Anilinsalz bildet Nadeln, welche sich indessen nur aus concentrirten Lösungen isolirt, aus verdünnteren dagegen zu mikrokrySTALLINISCHEN Rosetten vereinigt ausscheiden und, wie sämmtliche bisher untersuchte Salze des Anilins, kein Krystallwasser enthalten. Dieser Körper ist wegen seiner anomalen Zusammensetzung, welcher die Formel  $2\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l}\text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H}\end{array}\right\}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  entspricht, und wegen seines Verhaltens beim Erhitzen nicht uninteressant.

0,292 Grm. gaben 23 Ccm. Stickgas. T. = 20°, Bar. = 756,3 Mm.

0,203 Grm. gaben 0,226 Grm. Ba SO<sub>4</sub>.

	Berechnet.	Gefunden.
N	9,6	9,0
S	14,6	15,3

(Ein neutrales Salz würde 10,5 pCt. N und 12,0 pCt. S enthalten.)

In kochender Lösung erleidet es Dissociation; aber auch in trockenem Zustande verliert es bei 150° den ganzen Anilingehalt, und die freie Säure bleibt zurück.



0,5185 Grm. verloren 0,111 Grm. = 21,4 pCt.

0,644 Grm. verloren 0,140 Grm. = 21,7 pCt. Ber. 21,2 pCt.

Offenbar ist dieses Salz, welches das Anilin nicht fester gebunden enthält, als luftbeständige Salze das Krystallwasser, nur als sog. moleculare Verbindung anzusehen; die schwachen Verwandtschaftskräfte der Sulfanilinsäure vermögen nicht, die latenten Valenzen des Anilinstickstoffs zu erregen, wie es zur Bildung eines normalen „Anilium“-Salzes nothwendig wäre.

Naturgemäss schliesst sich hier die Frage an, ob diese Säure im Stande sei, mit noch schwächeren Basen, wie den Amiden etc., überhaupt Verbindungen einzugehen.

Die Lösungen der sämmtlichen Salze färben sich beim Eindampfen mehr oder weniger braunroth.

### **Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors; Phosphanilidsulfonverbindungen.**

Das Verhalten des Fünffach-Chlorphosphors gegen Sulfanilinsäure ist schon von Glutz und Schrank<sup>1)</sup> geprüft worden; dieselben lassen es indessen unentschieden, ob sich das Chlorid dieser Säure gebildet habe.

Das entstehende Chlorid ist in der That sehr zersetzlich; daher gelang es auch mir nicht, selbst als ich nach Baeyer's<sup>2)</sup> Vorgänge die Einwirkung unter trockenem Benzol von statten gehen liess, ein vollkommen reines Product zu erhalten. Aus der filtrirten Benzollösung schieden sich beim Verdunsten kleine, körnige (unter dem Mikroskop charakteristisch spindelförmige), nur wenig gefärbte Krystalle aus, welche bei 158° schmolzen und sich als stark phosphorhaltig erwiesen.

0,2525 Grm. gaben 0,197 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

0,259 Grm. gaben 0,3435 Grm. AgCl und 0,095 Grm. Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Die späterhin noch weiter aufzulösende Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NSPO<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, welche, aus diesen Daten allein allerdings

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] **2**, 223.

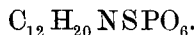
<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 456.

kaum mit genügender Sicherheit ableitbar, dem entstandenen Chlorid zweifelsohne zukommt, verlangt:

		Gefunden.
S	10,4	10,7
P	10,05	10,2
Cl	34,5	32,8

Der Körper ist sowohl in Aether als auch in heissem Chloroform löslich.

In der Absicht, den diesem Chloride entsprechenden Aether darzustellen, goss ich die durch Erwärmen eines trocknen Gemisches von sulfanilinsaurem Kali und Fünffach-Chlorphosphor auf dem Wasserbade erhaltene trübe, bräunliche Flüssigkeit, sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, in absoluten Alkohol, filtrirte und fügte dann Wasser hinzu. Dabei entstand eine starke milchige Fällung, welche sich als gelbbraunliches Oel zu Boden setzte. Dieses erstarrt, meist erst nach einigen Tagen, zu einem Haufwerk von Krystallen, welche zur Reinigung wiederholt in Alkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt werden. Zunächst scheidet sich stets wieder eine Milch aus, welche jedoch allmählich immer rascher erstarrt. Man erhält so schliesslich längliche, schiefwinklige Blättchen, welche sich oft zu langen Spiessen an einander fügen und bei 102° schmelzen. Die Analyse derselben führte zu der Formel



0,4155 Grm. gaben 0,644 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2445 Grm. H<sub>2</sub>O.

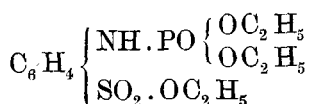
0,321 Grm. gaben 13 Ccm. N. T. = 11,5°, Bar. = 748,3 Mm.

0,4415 Grm. gaben 0,303 Grm. Ba SO<sub>4</sub>.

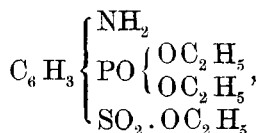
0,3975 Grm. gaben 0,135 Grm. Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>12</sub>	144	42,7	42,2
H <sub>20</sub>	20	5,9	6,5
N	14	4,15	4,7
S	32	9,5	9,4
P	31	9,2	9,5
O <sub>6</sub>	96	28,5	—
	337	99,95	

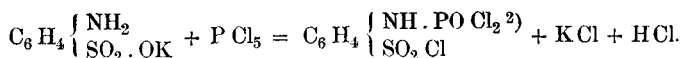
Jene empirische Formel lässt sich auflösen in:



oder:



von welchen Formeln die erstere, wie weiter unten darge-  
gethan wird, die Constitution des Körpers richtig aus-  
drückt. Danach ist der Körper als ein Derivat der von  
Wallach und Heymer<sup>1)</sup> als Phenyläther dargestellten  
Phosphanilidsäure, als Phosphanilidsulfonsäureäther,  
das zu Grunde liegende Chlorid als Phosphanilidsulfon-  
chlorid zu betrachten. Die Bildung dieses letzteren ist  
leicht verständlich nach der folgenden Gleichung:



Die Reaction verläuft jedenfalls in zwei Phasen, indem  
sich zunächst Sulfanilinchlorid und Phosphoroxychlorid bilden.

Ein Analogon dieses Aethers ist der vor einiger Zeit  
von Wachendorff<sup>3)</sup> dargestellte Urethanbenzoësäureäther,  
welcher sich von der Kohlensäure ebenso ableitet, wie der  
in Rede stehende Körper zugleich von der Schwefel- und  
der Phosphorsäure. Als ein entsprechendes, allerdings etwas  
ferner stehendes Derivat der Sulfanilinsäure selbst sei hier  
auch die Verbindung erwähnt, welche Magatti<sup>4)</sup> kürzlich  
aus Phenylsenföl und Schwefelsäureanhydrid erhalten und als  
Anhydrid der Phenylsulfonsulfocarbaminsäure bezeichnet  
hat. Analog dem von mir dargestellten Aether wären diese  
Körper als Carbanilidcarbonsäureäther und Thiocarbanilid-  
sulfonsäureanhydrid aufzufassen.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1235.

<sup>2)</sup> Das aus demselben unter Salzsäureentwicklung entstehende  
Zersetzungsproduct ist wahrscheinlich  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{PO Cl} \\ \text{SO}_2 \text{ Cl} \end{array} \right.$

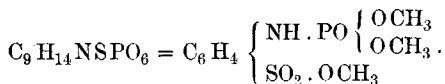
<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 11, 702.

<sup>4)</sup> Dasselbst 11, 2267.

Die Anwendung von Natriumäthylat an Stelle des Alkohols behufs Ueberführung des Chlorids in den Aether scheint keine wesentlichen Vortheile zu bieten; eine Nebenreaction unter Bildung von Sulfonsäure und Chloräthyl hat nicht statt.

In Folge der nöthigen Reinigungsprocesse ist die Ausbeute gering, besonders da der Aether, so lange er noch flüssig ist, durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzt wird — und zwar unter Bildung von Sulfanilinsäure, offenbar in Folge der Unbeständigkeit der freien Phosphanilidsulfonsäure — andererseits aber gerade unter Wasser noch am besten zu erstarren scheint. Durch directes Umkrystallisiren lassen sich farblose Krystalle kaum erhalten.

Beim Eingiessen des aus sulfanilinsaurem Kali und Phosphorchlorid erhaltenen Productes in Methylalkohol entsteht in entsprechender Weise der Phosphanilidsulfonsäuremethyläther, welcher sich beim Ausfällen mit Wasser ebenfalls zunächst als Milch abscheidet; diese erstarrt indessen bedeutend rascher, als die Aethylverbindung. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol und nochmaliges Fällen wird der Körper gereinigt. Da er sich in flüssigem Zustande noch bedeutend leichter zersetzt, als die homologe Verbindung, so muss man hierbei sehr vorsichtig verfahren. Man thut gut, das erste Mal aus möglichst concentrirter Lösung zu fällen, damit das abgeschiedene Oel sich alsbald zu grösseren Tropfen vereinige, bei der zweiten Operation aber einige fertige Kryställchen hinzuzufügen, wodurch rasche Erstarrung der ganzen Masse eintritt. Man erhält so farblose Schüppchen vom Schmelzpunkt 114°. Die analytischen Daten entsprechen der Zusammensetzung



0,452 Grm. gaben 0,599 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,2055 Grm. H<sub>2</sub>O.

0,2445 Grm. gaben 0,199 Grm. Ba SO<sub>4</sub>.

0,3545 Grm. gaben 0,1355 Grm. Mg<sub>3</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub>.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>9</sub>	108	36,6	36,1
H <sub>14</sub>	14	4,75	5,05
N	14	4,75	—
S	32	10,85	11,2
P	31	10,5	10,7
O <sub>6</sub>	96	32,5	—
	295	99,95	

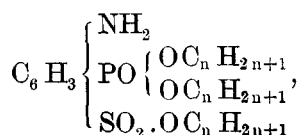
Beide Körper werden von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroleumäthers und des Schwefelkohlenstoffs, leicht aufgenommen; die Methylverbindung ist auch in Aether schwer löslich. Sie krystallisiren aus diesen Lösungen gut aus.

Dass bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Säureamide unter Umständen phosphorhaltige Verbindungen entstehen, ist durch die Untersuchungen von Wichelhaus<sup>1)</sup>, insbesondere aber durch die zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen veröffentlichten Arbeiten Wallach's<sup>2)</sup> zur Genüge bekannt. Wie dieses für die organische Chemie so wichtige Reagens zu den eigentlichen Amidosäuren sich verhält, scheint indessen noch so gut wie gar nicht untersucht worden zu sein. In den Arbeiten über die substituirten Benzolsulfonsäuren, welche im Greifswalder Laboratorium mit so grosser Consequenz durchgeführt sind, vermisst man z. B. bei den Amidosäuren die Erwähnung der Chloride fast durchgängig, welche doch als gute Kriterien der Identität oder Isomerie bei den anderen Säuren regelmässig beschrieben sind. Eine Anwendung der mitgetheilten Reaction auf die Amidobenzoësäuren etc. dürfte daher wohl von allgemeinerem Interesse sein.

Wie gesagt, ist die angenommene Constitution des Aethers nicht die einzig denkbare. Das Phosphoryl könnte auch in das Phenyl eingetreten sein und so Verbindungen

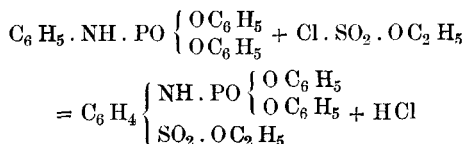
<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 502.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **184**, 28. Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 299. Wallach und Huth, das. **8**, 317; **9**, 424.



welche als Sulfonverbindungen nicht der Phosphanilid-, sondern einer Amidophosphenylsäure<sup>3)</sup> aufzufassen wären, erzeugt haben. Selbst wenn wir die gewiss wahrscheinliche Annahme machen, dass das primär entstandene Phosphoroxychlorid zunächst auf das Amid einwirke, so ist doch bei der bekannten Neigung des Anilids,  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in Amidophenyl,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , überzugehen, eine Atomwanderung innerhalb des Moleküls nicht ausgeschlossen. Gerade das Beispiel der Sulfanilinsäure, welche sich statt der zu erwartenden Sulfanilidsäure bildet, mahnt hier zu vorsichtigem Urtheil. Ist doch von dem genannten Phosphanilidphenyläther selbst nicht mit Sicherheit nachgewiesen, dass sich derselbe in der That von einer wahren Anilidsäure ableite. Aus dem Verlaufe des Spaltungsprocesses des Aethyläthers durch Wasser einerseits und dem Verhalten der Dibrom- und der Dimethylsulfanilinsäure gegen Phosphorchlorid andererseits glaube ich indessen, die oben ausgesprochene Ansicht über die Constitution der neuen Verbindungen mit Bestimmtheit als die richtige erkannt zu haben. —

Ich will hier gleich noch auf zwei andere Reactionen aufmerksam machen, vermittelt welcher man möglicherweise Phosphanilidsulfonsäureverbindungen gewinnen kann: einmal wird sich durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Phosphanilidsäurephenyläther gemäss der Gleichung:



vielleicht ein Diphenyläthyläther bilden, wenigstens lassen Versuche von Wenghöffer<sup>1)</sup> über die Einwirkung jener

<sup>1)</sup> Michaëlis und Benzing, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 513.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] **16**, 448. Eventuell würde dabei auch die entsprechende Diphenyläthersäure entstehen, wenn nicht in Folge der

Sulfurylverbindung auf Anilin dies nicht unmöglich erscheinen; zweitens aber kann in Analogie mit der Piria'schen Reaction (Reduction von Nitroverbindungen mit schweflig-saurem Ammoniak) die Einwirkung von phosphorigsaurem Ammoniak auf Nitrophenylsulfonsäuren zum Ziele führen.

**Spaltung des Phosphanilidsulfonsäureäthers** durch Wasser. Die Aethylverbindung schmilzt in kochendem Wasser leicht zu einem farblosen Oele, welches darin untersinkt und sich allmählich auflöst, wobei die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt und im Destillate Alkohol deutlich nachweisbar wird. Bei stärkerem Eindampfen scheiden sich schliesslich Krystalle ab, welche aus reiner Sulfanilinsäure bestehen, während Phosphorsäure nur in Spuren vorhanden ist. Wird das alkoholfreie Filtrat der Krystalle, mit etwas Wasser verdünnt, im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit auf  $150^{\circ}$ — $160^{\circ}$  erhitzt, so ist in der ein wenig dunkel gefärbten Flüssigkeit jetzt reichlich Phosphorsäure nachweisbar, während das Destillat derselben wieder eine schwache Jodoformreaction giebt. Es hat also zweifelsohne zunächst eine Spaltung in Sulfanilinsäure, Alkohol und Aetherphosphorsäure stattgefunden, welche letztere erst bei der höheren Temperatur weiter in Phosphorsäure und Alkohol zersetzt wird. Eine Abspaltung von Aetherphosphorsäure aus einer Verbindung, welche das Phosphoryl direct an Phenyl gebunden enthielte, ist aber höchst unwahrscheinlich.

Von salpetriger Säure wird die in Wasser suspendirte Aethylverbindung leicht angegriffen; es entsteht eine ölige Diazoverbindung, welche sich unter sofortiger Zersetzung auflöst; beim Verdunsten krystallisirt dann eine Säure in Nadeln aus. Dieser Process ist jedoch noch nicht eingehender untersucht worden.

#### Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dibromsulfanilinsäure.

Die Anwendung der beschriebenen Reaction auf die von Schmitt entdeckte Dibromsulfanilinsäure schien mir ein dop-

---

Gegenwart der beiden Phenolreste die Reaction überhaupt einen complicirteren Verlauf nimmt.

peltes Interesse zu besitzen. Goslich<sup>1)</sup> hat nämlich aus der Paramidometanitrophenylsulfonsäure, welche jener Säure analog als Nitrosulfanilinsäure zu betrachten ist, mittelst Chlorphosphor ein Chlorid,  $C_6H_3(NH_2)(NO_2)SO_2 \cdot Cl$ , dargestellt, und es fragt sich nun, ob im vorliegenden Falle das Brom ebenso wie dort das Nitryl den Eintritt des Phosphoryls in das Molekül verhindere. Sollte dies aber, wie bei der sonst sich documentirenden Verschiedenheit der Wirkung, welche Halogene und Nitryl in Bezug auf den Eintritt neuer Atomgruppen in aromatische Verbindungen ausüben, vielleicht zu erwarten war, nicht geschehen, so ist damit zugleich die angenommene Constitution der neuen Körper bestätigt; denn bekanntlich werden — sofern es sich von Anfang an um directe Substitution handelt — durch Atome oder Radicale saurer Natur stets nur die Ortho- und Para-Wasserstoffatome des Anilins (wie des Phenols) vertreten, diese sind aber im vorliegenden Falle nicht mehr vorhanden.

Fünffach-Chlorphosphor und dibromsulfanilinsaures Kali, ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz, wirken bei gelindem Erwärmen auf einander ein, indem die Masse sich verflüssigt und reichlich Salzsäure entwickelt. Als die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde, wie früher, das Product in Alkohol gegossen und dann filtrirt. Die klare Flüssigkeit schied in geringer Menge kleine farblose Nadelchen ab, über deren Untersuchung weiter unten berichtet ist, sie wurde daher nochmals filtrirt und dann mit Wasser versetzt. Dabei wurde je nach der Concentration entweder direct eine flockige Fällung erhalten, die sich unter dem Mikroskop als aus sternförmig vereinigten Nadelchen bestehend zu erkennen gab, oder zunächst eine Milch, welche sich jedoch rasch in oft ziemlich lange, haarfeine Nadeln umwandelte. Dieser Körper war in der That phosphorhaltig. Liess jedoch schon der zwischen weiten Grenzen differirende Schmelzpunkt, welcher durch wiederholte Fällung noch erniedrigt zu wer-

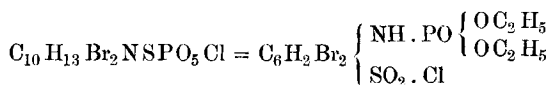
---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **180**, 103.

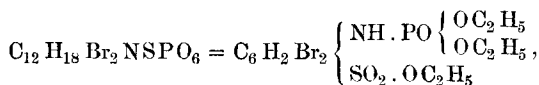


den schien, vermuthen, dass der Körper eine Zersetzung erlitten habe, so zeigte eine quantitative Bestimmung des Phosphorgehaltes ganz unzweifelhaft, dass durch das Wasser eine theilweise Abspaltung des Phosphorsäurerestes stattgefunden hatte.

Dass jedoch in der That die Reaction ganz ähnlich wie bei der Sulfanilinsäure verläuft, also unter Bildung von Dibromphosphanilidsulfonchlorid, ergab sich positiv aus der Untersuchung der erwähnten Nadelchen, welche direct aus Alkohol auskrystallisirt waren, trotzdem die erhaltenen Zahlen nicht auf eine ganz einheitliche Verbindung deuteten. Jenes Chlorid nämlich wird durch Alkohol wesentlich in der Weise zersetzt, dass von den darin enthaltenen drei Chloratomen nur zwei, offenbar die im Rest des Phosphoroxychlorids gebundenen, durch Aethoxyl ersetzt werden, während das dritte, als Sulfonchlorid vorhanden, unangegriffen bleibt; theilweise allerdings wird das Chlorid auch gänzlich in Aether verwandelt, welcher sich dann der niederfallenden intermediären Verbindung beimischt. Die Nadelchen bestehen demnach wesentlich aus Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid:



gemengt mit etwas Dibromphosphanilidsulfonsäureäther:



wie die folgenden analytischen Daten ausweisen:

0,1585 Grm. gaben 0,1515 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,060 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,171 Grm. gaben 0,084 Grm.  $\text{BaSO}_4$ .

0,256 Grm. gaben 0,0605 Grm.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

0,2205 Grm. gaben 0,228 Grm.  $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ .

0,2695 Grm. gaben beim Kochen mit salpetersaurem Silber 0,068 Grm.  $\text{AgCl}$ .

Berechnet für			Gefunden.
$C_{10}H_{13}Br_2NSPO_5Cl$			
$C_{10}$	120	24,7	26,1
$H_{13}$	13	2,7	4,2 <sup>1)</sup>
N	14	2,9	—
S	32	6,6	6,75
P	31	6,4	6,6
$Br_2$	160	33,0	33,3 <sup>2)</sup>
Cl	35,5	7,3	6,2
$O_5$	80	16,5	—
	485,5	100,1	

Durch Beimengung des Aethers zu dem Aetherchlorid wird der Kohlenstoffgehalt erhöht, der Chlorgehalt aber herabgedrückt, während die procentischen Mengen an Schwefel, Phosphor und Brom dadurch nur wenig geändert werden.

Der Körper schmilzt bei etwa 170°; er ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol.

Wenn es mir allerdings wesentlich nur darauf ankam, den Verlauf der Reaction zwischen Phosphorchlorid und Dibromsulfanilinsäure zu studiren, und dieser Zweck auch als erreicht anzusehen ist, so muss ich es doch aus einem Grunde bedauern, das beschriebene Aetherchlorid nicht in ganz reinem Zustande erhalten zu haben: es ist, so viel mir bekannt, der erste überhaupt dargestellte Körper, welcher acht verschiedene Elemente atomistisch verbunden enthält.

### Dimethylsulfanilinsäure und deren Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor.

Es war vorauszusetzen, dass ganz verschieden von der Dibromsulfanilinsäure sich die Dimethylsulfanilinsäure dem Chlorphosphor gegenüber verhalten würde. Während bei jener, nach den bisherigen Erfahrungen zu schliessen, das

<sup>1)</sup> Der Wasserstoffgehalt ist leider zu hoch gefunden, worauf indessen, namentlich bei der geringen, zur Verbrennung angewandten Substanzmenge, wohl kein Gewicht gelegt zu werden braucht.

<sup>2)</sup> Aus der Gesamtmenge des Silberniederschlags nach Abzug des aus der letzten Bestimmung sich ergebenden AgCl berechnet.

Phosphoroxychlorid unter Substitution im Amid eingewirkt haben wird, kann dasselbe hier, falls nicht durch die nascierende Salzsäure eine Abspaltung von Methyl stattfindet, offenbar nur in das Phenyl eintreten. Wahrscheinlicher ist wohl die Annahme, dass diese secundäre Reaction des Phosphoroxychlorids überhaupt nicht erfolgt. In der That wurde durch Behandeln des entstandenen Productes mit Alkohol auch einfach der Aether der Dimethylsulfanilinsäure, und damit ein neues Argument zu Gunsten der Auffassung der aus den beiden anderen Säuren dargestellten Körper als Phosphanilidverbindungen erhalten. — Der Beschreibung jenes Aethers muss ich indessen noch einige Notizen über die Säure und deren Bariumsalz voranschicken.

Die Dimethylsulfanilinsäure wurde von G. A. Smyth<sup>1)</sup> und ziemlich gleichzeitig von Armstrong und Prevost<sup>2)</sup> durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, später von Wenghöffer<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf Dimethylanilin erhalten.

Die Eigenschaften der freien Säure sind genauer nur von dem erstgenannten Forscher beschrieben, dessen Angaben ich im allgemeinen bestätigen kann. Sie krystallisirt in schief achteckigen, wahrscheinlich triklinen Platten, welche, wie schon Smyth gefunden, 1 Molekül Krystallwasser enthalten, ausserdem aber auch eine grosse Neigung zur Bildung mikroskopischer Wassereinschlüsse zu besitzen scheinen. An der Luft verwittern sie nicht. Was das Verhalten der Säure in der Hitze betrifft, so weichen allerdings meine Beobachtungen von denen des genannten Chemikers erheblich ab; derselbe giebt nämlich an, dass bei 150° Schmelzung und Zersetzung unter starkem Aufblähen eintreten, während ich dieselben Erscheinungen erst bei 230° wahrnahm, einer Temperatur, bei der auch die Sulfanilinsäure sich zersetzt.

Das Ergebniss einer Verbrennung der aus dem Aether

---

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 344; **7**, 1237.

<sup>2)</sup> Armstrong, Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 663.

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] **16**, 448.

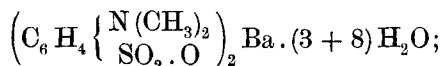
wieder abgeschiedenen Säure, die bei 205° noch ganz ungeschmolzen war, möge hier angeführt werden:

0,308 Grm. gaben 0,540 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1595 Grm. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	47,8	47,8
H	5,5	5,75

Das Bariumsalz wurde von Smyth in Platten von der Zusammensetzung  $(C_6H_4 \{ \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ SO_2 \cdot O \end{smallmatrix} \})_2 Ba \cdot 3 H_2O$ , von Armstrong und Prevost in Nadeln mit derselben Krystallwassermenge erhalten. Die Vermuthung Armstrong's, dass beide Salze identisch seien, ist jedenfalls richtig, indem die Dimensionen der stets flachen Nadeln je nach der Concentration der Lösung zwischen äusserster Zartheit und beträchtlicher Entwicklung in Länge und Breite schwanken können; letzterenfalls kann man an ihnen die Combination  $oP \cdot \bar{P}\infty \cdot \infty P$  erkennen.

Ich lege Gewicht darauf, alle diese Formen als Blatt-nadeln zu bezeichnen: aus stark verdünnter Lösung krystallisirt nämlich ein anderes Salz in ausgesprochenen, rhombischen Platten, welche lamellar aufgebaut sind und der Formel  $oP \cdot P$  entsprechen, dabei Neigung zu hemimorpher oder auch sphenoidischer Ausbildung zu besitzen scheinen. Im Gegensatz zu den luftbeständigen Krystallen des ersteren Salzes verwittern diese an der Luft äusserst rasch. Sie haben die Zusammensetzung:



drei Moleküle Wasser sind gerade wie in dem nadelförmigen Salze fester gebunden und gehen erst bei 100° fort, acht derselben dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur daraus ab:

1,0865 Grm. verloren an der Luft 0,210, bei 100° weitere 0,075 Grm. H<sub>2</sub>O.

1,0475 Grm. verloren 0,2045 und 0,0725 Grm. H<sub>2</sub>O.

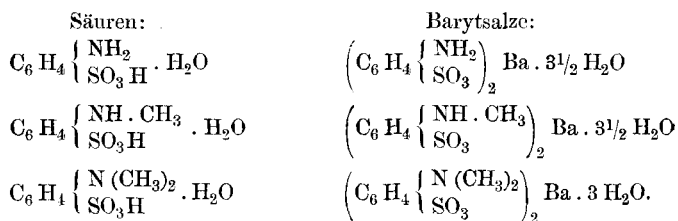
	Berechnet.	Gefunden.
8 H <sub>2</sub> O	19,6	19,3
3 H <sub>2</sub> O	7,35	6,9

Die äusserst schnell vor sich gehende Verwitterung bietet unter dem Mikroskop ein sehr interessantes Bild dar. Sie wird dadurch eingeleitet, dass feine Sprünge in der Richtung der Brachyaxe entstehen, welche von weniger ausgebildeten Sprüngen in der Richtung der Makroaxe netzförmig durchsetzt werden. Als bald wird von verschiedenen Centren aus die Masse mehr oder weniger opak, und man sieht von dort ganz deutlich Nadeln strahlenförmig fortwachsen, die ganze Fläche schliesslich erfüllend. Diese Nadeln sind offenbar das Salz mit drei Molekülen Krystallwasser. Die Oberfläche der verwitterten Platten verleiht ihnen einen eigenthümlich strahligen, milden Schimmer.

Aus dem Bariumsals wurde vermittelt schwefelsauren Kalis das Kalisalz dargestellt, welches in ebenfalls leicht verwitternden Blättern krystallisirt, so dass es fast scheint, als ob in Hinsicht auf Luftbeständigkeit die Dimethylsulfanilinsäureverbindungen sich im allgemeinen umgekehrt verhalten, wie die der Sulfanilinsäure; von diesen sind die Salze beständig, während die Säure in der Hauptmodification leicht verwittert; unter jenen dagegen neigen die Salze zur Verwitterung, die Säure selbst ist luftbeständig.<sup>1)</sup>

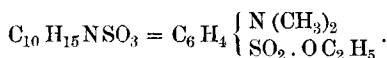
Während der dimethylsulfanilinsäure Baryt selbst in der Wasserbadwärme von Phosphorchlorid nur langsam angegriffen wird, tritt das Kalisalz schon beim Zusammenmischen

<sup>1)</sup> Andererseits ist die Analogie, welche die Sulfanilinsäureverbindungen und deren methyilirte Derivate in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse des Krystallwassers zeigen, recht interessant:



Dabei sind für die Monomethylsulfanilinsäure die von Limpricht und Mundelius (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1350) gefundenen Werthe zu Grunde gelegt, welche allerdings von den von Smyth (daselbst 7, 1237) erhaltenen abweichen.

mit demselben in Reaction. Zur Darstellung des Chlorids resp. Aethers thut man daher gut, von diesem Salze auszugehen. Die entstandene flüssige Masse wird in Alkohol oder, wie es scheint besser, Natriumäthylat-Lösung gegossen, und das Filtrat<sup>1)</sup> alsdann mit Wasser ausgefällt. Die abgeschiedene Milch erstarrt gewöhnlich erst nach längerer Zeit zu einer meist kaum krystallinischen Masse, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen zu reinigen ist. Man erhält so weisse, atlasglänzende Schüppchen, welche im Aussehen dem sogenannten Paragonitglimmer ähneln, bei 85° schmelzen und den erwarteten Dimethylsulfanilinsäureäther darstellen. Die analytischen Daten führen zu der Formel



0,329 Grm. gaben 0,6275 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,187 Grm. H<sub>2</sub>O.

0,170 Grm. gaben 8,5 Ccm. N. Bar. = 751,5 Mm., T. = 19,5°.

0,144 Grm. gaben 0,1485 Grm. Ba SO<sub>4</sub>.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>10</sub>	120	52,4	52,0
H <sub>15</sub>	15	6,5	6,3
N	14	6,1	5,7
S	32	14,0	14,2
O <sub>3</sub>	48	21,0	—
	229	100,0	

Der Körper ist in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich; auch von kochendem Wasser wird er etwas gelöst und scheidet sich beim Erkalten zunächst als Milch wieder aus; bei längerem Erhitzen wird er unter Regeneration der Säure zersetzt.

Die Diazoverbindung der Sulfanilinsäure und Fünffach-Chlorphosphor wirken beim Erwärmen auf dem Wasser-

<sup>1)</sup> Da, namentlich bei Anwendung von Natriumäthylat die Filtration sehr langsam von statten geht, so kann man auch die unfiltrirte Flüssigkeit direct mit Wasser behandeln, welches die Chlormetalle auflöst und den Aether abscheidet.

bade durchaus nicht auf einander ein, was immerhin mit der jetzt allgemein üblichen Betrachtungsweise dieses Körpers als Anhydrid besser harmonirt, als mit der durch die Formel  $C_6H_3N_2 \cdot SO_3H$  ausgedrückten Auffassung.<sup>1)</sup>

### Oxydation der Sulfanilinsäure durch übermangansaures Kali.

Durch dichromsaures Kali oder Braunstein und Schwefelsäure wird die Sulfanilinsäure bekanntlich, wie einerseits Victor Meyer und Ador<sup>2)</sup>, andererseits Schrader<sup>3)</sup> gefunden haben, zu Chinon oxydirt. Vermittelst des übermangansauren Kalis dagegen durfte man nach den Versuchen von Glaser<sup>4)</sup>, Alexeyeff<sup>5)</sup>, sowie von Hoogewerff und van Dorp<sup>6)</sup>, welche auf analoge Weise aus Anilin Azobenzol erhielten, erwarten, eine Sulfonsäure dieses letzteren Körpers zu gewinnen.

Die Sulfanilinsäure wurde als Kalisalz, das übermangansaure Kali in vierprocentiger Lösung angewandt. Die Oxydation geht schon in der Kälte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd leicht von statten, nur zum Schluss wurde sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Da die Flüssigkeit dabei eine Orangefarbe annimmt, so ist das Ende der Reaction sehr schwierig zu erkennen; immerhin zeigt der Uebergang in eine violettrothe Nüance, dass zur Oxydation von 1 Theil sulfanilinsaurem Kali etwa  $2\frac{3}{4}$  Theile übermangansaures Kali nöthig sind, während, wenn der Process unter ganz analogen quantitativen Verhältnissen

---

<sup>1)</sup> Da eine passende Benennung für diese und die grosse Anzahl gleich constituirter Verbindungen noch nicht eingeführt ist, so möchte ich an dieser Stelle mir erlauben, für dieselben den Ausdruck „Sulfondiazide“ vorzuschlagen, welcher in „Lactid, Salicylid“ etc. sein Analogon hat.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **159**, 1. Ber. Berl. chem. Ges. **4**, 5.

<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 759.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Chem. [2] **2**, 308.

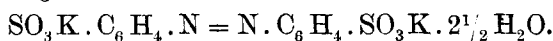
<sup>5)</sup> Dasselbst [2] **3**, 34.

<sup>6)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1936; **11**, 1202.

wie sie Hoogewerff und van Dorp beim Anilin feststellten, verliefte, etwa  $3\frac{3}{4}$  Theile erforderlich sein würden.

Die Flüssigkeit, welche im Laufe der Oxydation eine alkalische Reaction angenommen hatte, wurde filtrirt und eingedampft. Dabei schieden sich schön rothe, häufig zwilingsartig verwachsene Kryställchen ab, welche durch die Analyse als das erwartete azophenyldisulfonsaure Kali erkannt wurden, während in der Mutterlauge die Producte der tiefer greifenden Oxydation: Oxalsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak, nachzuweisen waren.

Das azophenyldisulfonsaure Kali hat die Zusammensetzung:



1,9565 Grm. verloren bei 100° 0,1915 Grm. H<sub>2</sub>O.

0,3195 Grm. verloren 0,031 Grm. H<sub>2</sub>O.

0,3635 Grm. wasserfreies Salz gaben 23,75 Ccm. N. T. = 20°, Bar. = 747 Mm.

0,2845 Grm. gaben 0,316 Grm. Ba SO<sub>4</sub>.

0,2975 Grm. gaben 0,1275 Grm. K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.

	Berechnet.	Gefunden.
im wasser- freien Salz.	N 6,7	7,3
	S 15,3	15,25
	K 18,7	19,2
	H <sub>2</sub> O 9,7	9,8 9,7

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung giebt mit Chlorbarium einen orangefarbenen, selbst in siedendem Wasser kaum löslichen, krystallinischen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine in heissem Wasser lösliche Fällung von derselben Farbe. Durch Zinnchlorür wird sie beim Erwärmen entfärbt, offenbar unter Bildung von Hydrazophenyldisulfonsäure.

Der Körper ist wegen seiner Beziehung zu dem der Klasse der Tropäolinfarbstoffe angehörigen, von Griess<sup>1)</sup> beschriebenen Parazosulfoxybenzolphenol, sowie dem von Jäger<sup>2)</sup> erhaltenen Parazophenol von Interesse. Wenn man

1) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2192. Auch Witt, das. 12, 259.

2) Daselbst 8, 1499.



ferner aus ihm eine Monosulfonsäure gewinnen kann, so wird deren Vergleichung mit der von dem erstgenannten Chemiker<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Azobenzol erhaltenen Säure vielleicht zu theoretisch nicht unwichtigen Schlussfolgerungen führen.

Uebrigens ist auch noch eine Azophenyldimetasulfonsäure bekannt; dieselbe wurde ziemlich gleichzeitig von Claus und Moser<sup>2)</sup>, sowie von Limpricht und Mahrenholtz<sup>3)</sup> durch Reduction der Metanitrophenylsulfonsäure mit Natriumamalgam resp. Zinkstaub dargestellt. Analog wird sich nun vermuthlich auch die Azophenyldiparasulfonsäure, von der oben vorläufig nur das Kalisalz näher beschrieben ist, durch Reduction der entsprechenden Nitrophenylsulfonsäure bilden. Dahin abzielende Versuche muss ich, um Collision zu vermeiden, den genannten Forschern überlassen. Indessen wird es mir gestattet sein, die durch Oxydation erhaltene Säure genauer zu studiren, da eine Identificirung auf verschiedenen Wegen resultirender Körper immer wünschenswerth erscheint.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Die Sulfanilinsäure krystallisirt ausser in den beiden bekannten rhombischen Modificationen mit einem Molekül Krystallwasser, welche sich nur durch die Festigkeit, mit der dieses gebunden ist, nicht aber wesentlich krystallographisch unterscheiden, auch in monosymmetrischen Platten mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Von ihren Salzen ist die Anilinverbindung durch die anormale Zusammensetzung  $2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  bemerkenswerth.

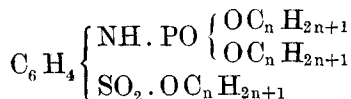
Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entsteht

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **131**, 89; **154**, 208.

<sup>2)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 762.

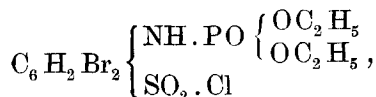
<sup>3)</sup> Dasselbst **11**, 1046.

ein zersetzliches Chlorid  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot POCl_2 \\ SO_2 \cdot Cl \end{array} \right.$ , welches durch Methyl- oder Aethylalkohol in Phosphanilidsulfonsäureäther



übergeführt wird. Von der Aethylverbindung wurde nachgewiesen, dass dieselbe durch siedendes Wasser in Sulfanilinsäure, Alkohol und Aetherphosphorsäure gespalten wird.

Durch successive Einwirkung von Phosphorchlorid und Alkohol auf Dibromsulfanilinsäure bildet sich in ähnlicher Weise wesentlich Dibromphosphanilidäthersulfonchlorid:



während die Dimethylsulfanilinsäure bei gleicher Behandlung Dimethylsulfanilinsäureäther  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ SO_2 \cdot OC_2H_5 \end{array} \right.$  giebt.

Der dimethylsulfanilinsäure Baryt krystallisirt entweder in luftbeständigen Blattadeln mit drei, oder in Platten mit elf Molekülen Krystallwasser; letztere Form geht durch Verlust von acht Molekülen Wasser leicht in die erstere über.

Durch übermangansaures Kali wird die Sulfanilinsäure zu Azophenyldiparasulfonsäure oxydirt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

## Ueber Oxyphenylessigsäure und ihre Abkömmlinge;

von

Dr. Paul Fritzsche.

Der erste Versuch, durch Einwirkung von Monochlor-essigsäure auf Alkoholate eine neue Reihe substituierter Essig-