

An dieser Stelle sei nur noch erwähnt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper auf Grund bestimmter theoretischer Anschauungen von Hrn. Professor Hantzsch über die Natur der Körper von der Formel $R \cdot N_2O_2H$ studirt worden ist, und dass die schöne Entdeckung Angeli's von der Identität des Productes aus Nitrobenzol und Hydroxylamin mit dem von Bamberger als Nitroso-phenylhydroxylamin bezeichneten Körper keineswegs überrascht hat, sondern vielmehr den elegantesten Beweis für die Richtigkeit dieser später zu entwickelnden Ansichten geliefert hat.

427. Paul Fritsch: Ueber Patentblaufarbstoffe und einige Derivate des Benzylsultons, Benzylsultams und Benzalsultims.

(I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe haben seit einigen Jahren gewisse Sulfosäuren¹⁾ Bedeutung erlangt. Ausgangsmaterialien für die Darstellung derselben sind *m*-Nitrobenzaldehyd und tertiäre aromatische Amine. In den Condensationsproducten wird die Nitro- zur Amidogruppe reducirt und letztere durch Diazotirung und Kochen in Hydroxyl umgewandelt. Durch Sulfurirung der *m*-Oxy- bzw.

m-Alkyloxytetraalkyldiamidotriphenylmethane, $CH \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot OR^2 \\ C_6H_4 \cdot NR_2 \\ C_6H_4 \cdot NR_2 \end{array}$, ent-

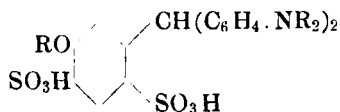
stehen Disulfosäuren, welche bei der Oxydation die Farbstoffe liefern. Dieselben färben Wolle und Seide in saurem Bade grünblau bis blau und dienen als Ersatz für Indigocarmin. Farbstoffe von ähnlicher Nuance entstehen durch Oxydation jener Leukosulfosäuren, welche an Stelle von Hydroxyl bzw. Alkyloxy die Amido- bzw. die Mono- oder Dialkylamido-Gruppe oder Chlor oder Methyl enthalten. Alle diese Farbstoffe werden als verschiedene Marken »Patentblau« in den Handel gebracht.

Aus dem grünen Farbstoff Malachitgrün wird also durch Einfügung der Hydroxyl- bzw. Alkyloxy-Gruppe und zweier Sulfogruppen ein blauer Farbstoff. Erwägt man nun, welche Stellung die beiden Sulfogruppen im Molekül einnehmen mögen, so wird man in Anbetracht des Umstandes, dass behufs Sulfurirung des Tetramethyl-

¹⁾ Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation II, 18. D. R. P. 46384, diese Berichte 22, Ref. 213.

²⁾ R bedeutet Alkyl.

diamidodiphenylmethans¹⁾ dasselbe mit Schwefelsäuremonohydrat auf 110° erhitzt werden muss, während die Sulfurirung des *m*-Oxy- und *m*-Alkyloxytetramethyldiamidotriphenylmethans schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, wohl annehmen dürfen, dass die in letzterem Fall leicht stattfindende Sulfurirung auf die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Molekül zurückzuführen ist, und dass die beiden Sulfo- gruppen in denselben Benzolkern eintreten, welcher die Hydroxylgruppe enthält, und zwar — in Rücksicht auf die bekannte Orientirung von Hydroxyl im Benzolkern gegenüber neu eintretenden Sulfo- gruppen — in *o*- und *p*-Stellung zum Hydroxyl, — eine Vermuthung, welcher auch Nietzki in der 2. Auflage seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« Ausdruck giebt. Demnach wäre für die Leukosulfosäure folgende Constitutionsformel wahrscheinlich:



Der Umstand, dass das Oxydationsproduct die thierische Faser blau färbt, dürfte der Anwesenheit einer Sulfo- gruppe in *o*-Stellung zum Triphenylmethankohlenstoff zuzuschreiben sein, womit im Einklang steht, dass allgemein die Nuance derjenigen Derivate des Bittermandelölgrüns, welche im Phenylrest in *o*-Stellung zum Methankohlenstoff einen Substituenten enthalten, stark blaustichig wird, und dass insbesondere die durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol

1. mit *m*-Amidobenzolsulfosäure²⁾ und darauf folgende Eliminirung der Amidogruppe,

2. mit *m*-Toluolsulfosäure³⁾

— Vorgänge, bei welchen zweifellos die Carbingruppe CH in *o*-Stellung zur Sulfo- gruppe eintritt — und nachherige Oxydation entstehenden Farbstoffe blaugrün färben.

Analytische Resultate über die Zusammensetzung der erwähnten Farbstoffe liegen bis jetzt in der chemischen Literatur nicht vor. Das eigenthümliche Verhalten derselben zu Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten, bezüglich dessen die Patentschrift folgende Angaben macht:

»Die blaue Farbe der wässrigen Lösung der Farbstoffe verschwindet nicht auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte, selbst nicht beim Kochen mit Ammoniak oder Sodalösung, und geht erst in Violet über beim Kochen mit Natronlauge«

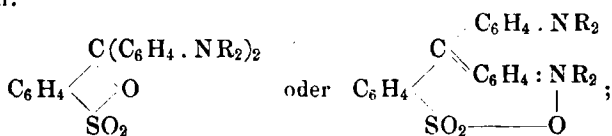
legt die Vermuthung nahe, dass in diesen Farbstoffen der Malachitgrünreihe, welche in *o*-Stellung zum Methankohlenstoff eine Sulfo-

¹⁾ D. R. P. 65017; diese Berichte 26, Ref. 70.

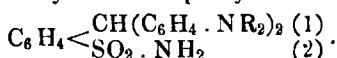
²⁾ D. R. P. 80982; diese Berichte 28, Ref. 674.

³⁾ D. R. P. 87176; Chem.-Ztg. (Cöthen) 1896, 567.

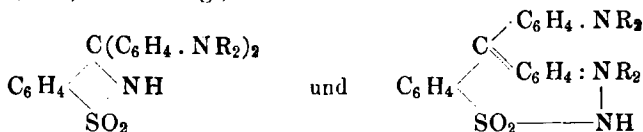
gruppe enthalten, dieselbe anhydridartig gebunden ist im Sinne der Formeln:



die erstere würde der Lactonformel, die zweite¹⁾ der chinoïden Formel der Phtaleïne entsprechen. Wie directe Beweise für die Richtigkeit einer der beiden Formeln erbracht werden können, vermag ich nicht abzusehen; Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution lassen sich aber vielleicht gewinnen durch die Untersuchung des Oxydationsproductes eines Tetraalkyldiamidotriphenylmethan-*o*-sulfamids,

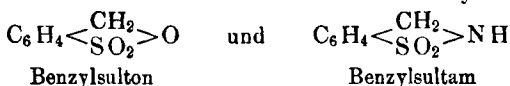


Vorausgesetzt, dass das Oxydationsproduct die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{13}(\text{NR}_2)_2\text{NSO}_2$ zeigt, so könnte von den beiden Formeln

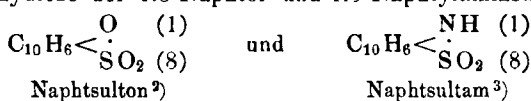


wohl nur die erstere in Betracht kommen, und das Studium einer solchen Verbindung, ob Farbstoff oder nicht, ob überhaupt gefärbt oder nicht, scheint mir aus den angegebenen Gründen von Interesse zu sein.

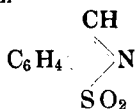
Wenn die Lactonformeln die Constitution der Farbstoffe ausdrücken, so würden sie als Derivate der beiden Anhydride



betrachtet werden können, deren Nomenclatur der Bezeichnung der inneren Anhydride der 1.8-Naphtol- und 1.8-Naphtylaminsulfosäure als



nachgebildet ist. Anschliessend bringe ich für ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Benzylsultam



die Bezeichnung Benzalsultim in Vorschlag.

¹⁾ Für die chinoïde Formel entscheidet sich Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe«, II. Auflage, S. 117.

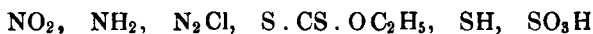
²⁾ Ann. d. Chem. 247, 345.

³⁾ Diese Berichte 27, 2138.

Ich stellte mir zunächst die Aufgabe, nach einer Methode zu suchen, welche es ermöglichte, Abkömmlinge jener Anhydride zu gewinnen, und weiterhin die Aufgabe, an möglichst einfachen Derivaten derselben deren besondere Reactionen zu studiren.

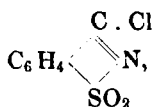
Zur Erreichung dieses Zieles sind bisher drei Wege eingeschlagen worden:

I. Ausgehend von *o*-Nitrotriphenylmethan sollte analog den in dem D. R. P. 70296¹⁾ beschriebenen Reactionen die Nitrogruppe auf dem Wege

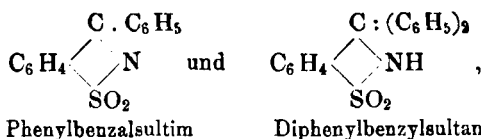


in die Sulfogruppe verwandelt werden, eine Absicht, welche zunächst bei der leicht zugänglichen *m*-Nitroverbindung zu verwirklichen versucht wurde, aber wegen der sich ergebenden Schwierigkeiten aufgegeben werden musste.

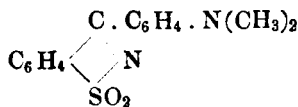
II. Als Ausgangsmaterialien wurden solche Körper angewendet, welche die Sulfogruppe bereits in *o*-Stellung enthielten. So ergab Pseudosaccharinchlorid²⁾,



mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen:

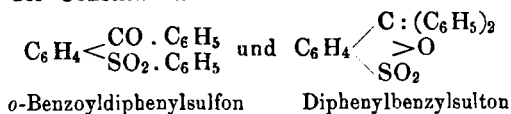


mit Dimethylanilin und Aluminiumchlorid aber nur ein Condensationsproduct, vermuthlich



Dimethyl-*p*-amidophenylbenzalsultim.

Aus dem Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure wurden durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid ebenfalls zwei Körper, vermuthlich von der Constitution

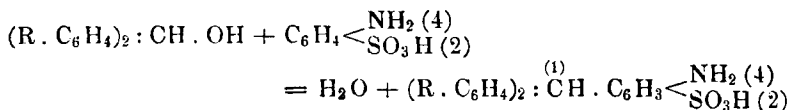


erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 26, Ref. 955.

²⁾ Diese Berichte 26, 2293.

III. Durch Condensation von substituirten Benzhydrolen mit *m*-Amidobenzolsulfosäure, ein Vorgang, bei welchem aller Voraussicht nach eine Reaction im Sinne der Gleichung:



zu erwarten war, und Eliminirung der Amidogruppe mussten in *o*-Stellung sulfurirte Triphenylmethanderivate darstellbar sein.

Die Gewinnung der Tetramethyldiamidotriphenylmethan-*o*-sulfosäure nach diesem Verfahren ist in dem D. R. P. 80982¹⁾ beschrieben; beim Arbeiten nach den Angaben der Patentschrift — Diazotirung des Condensationsproductes in alkoholischer Lösung und Kochen mit Kupferoxydul — wurde ein so wenig zur Weiteruntersuchung einladendes Product erhalten, dass es gerathen schien, nach einem anderen Verfahren zwecks Eliminirung der Amidogruppe zu suchen.

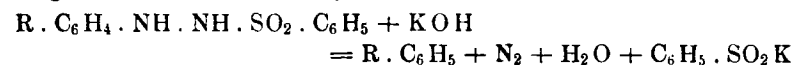
Ein solches Verfahren ist von Limpricht²⁾ und v. Ulatowski gefunden worden und besteht darin, dass aromatische Amine von der Formel



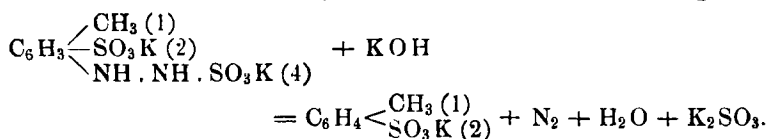
in Sulfazide von der Zusammensetzung



verwandelt und dann mit Alkalien erhitzt werden, wobei eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



stattfindet; diese Reaction ist in einem der Ges. f. chem. Ind. in Basel³⁾ ertheilten Patente zur Anwendung gelangt mit dem Unterschiede, dass nicht das Sulfazid, sondern hydrazinsulfonsaures Alkali mit Alkalien erhitzt wird; in dem speciellen Falle der erwähnten Patentschrift wird *m*-sulfo-*p*-tolylhydrazinsulfonsaures Alkali in toluol-*o*-sulfonsaures Alkali umgewandelt im Sinne der Gleichung:



Bei Anwendung dieser Reaction für den vorliegenden Zweck — Eliminirung der Amidogruppe in dem Condensationsproduct — ist es gelungen, in guter Ausbeute das Alkalisalz einer Sulfosäure zu ge-

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 674.

²⁾ Diese Berichte 20, 123S.

³⁾ D. R. P. 68708; siehe diese Berichte 26, Ref. 650.

winnen, welches bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung einen grünblauen Farbstoff liefert.

Obschon das bisher erhaltene experimentelle Material noch überaus lückenhaft ist, konnte ich doch nicht länger zögern, dasselbe schon jetzt zu veröffentlichen, weil Ira Remsen, wie ich erst kürzlich durch ein Referat¹⁾ in diesen Berichten erfuhr, über einige gelegentlich der vorliegenden Untersuchung dargestellte Körper schon vor etwa Jahresfrist berichtet hat, weil eine Publication im Interesse meines bisherigen Mitarbeiters liegt und weil ich durch dieselbe mir das Recht sichern möchte, in der angefangenen Richtung weiter arbeiten zu können.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Pseudosaccharinchlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CCl \\ \searrow SO_2 \end{matrix} N$.

Dieselbe erfolgte nach den Angaben von Jesurun²⁾ mit der Abänderung, dass das Reactionsproduct nicht auf Eis gegossen, sondern dass zunächst die Chlorverbindungen des Phosphors durch Erhitzen auf 180° möglichst vollständig entfernt, und der Rückstand sofort in Benzol gelöst wurde. Beim Erkalten fällt das Chlorid aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol vom Schmelzpunkt 149° (Jesurun giebt 143—145° an) erhalten wird.

Condensation von Pseudosaccharinchlorid mit Benzol.

Das Chlorid wurde mit der etwa zehnfachen Menge Benzol übergossen, und eine dem angewandten Chlorid gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid hinzugefügt; alsbald tritt Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde es einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen in kalte, sehr verdünnte Salzsäure eingetragen. Nach tüchtigem Durchschütteln wurde die Benzollösung abgehoben, über Potasche getrocknet und der Krystallisation überlassen. Es waren zwei durch ihre Krystallform wohl unterschiedene Körper entstanden, welche durch Auslesen getrennt und durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol in reinem Zustande erhalten wurden.

Das bei 164° schmelzende Product bildet glasglänzende, rhombische Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9NSO_2$.

Procente: C 64.1, H 5.8, S 13.2.

Gef. » » 64.2, » 5.2, 5.5, » 13.1.

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 352—356.

²⁾ Diese Berichte 26, 2293.

Der andere bei 210° schmelzende Körper wird in Form zugespitzter Prismen erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{15}NSO_2$.

Procente: C 71.0, H 4.7, S 10.0.

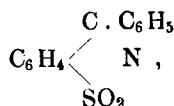
Gef. » » 71.1, » 4.8, » 9.9.

Eine eingehendere Prüfung ergab, dass

1) der bei 164° schmelzende Körper fast ausschliesslich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid und Benzol in der Kälte (Gewichtsverhältniss von Aluminiumchlorid zu Chlorid etwa 1 : 1),

2) der bei 210° schmelzende Körper sowohl durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid und Benzol in der Wärme (Gewichtsverhältniss von Aluminiumchlorid zu Chlorid etwa 2 : 1), wie auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Benzollösung des bei 164° schmelzenden Productes in der Wärme entsteht.

Gemäss Bildungsweise und Analyse hat der niedriger schmelzende Körper die Constitution



ist demnach zu bezeichnen als Phenylbenzalsultim und ist zweifellos identisch mit dem von Remsen und Saunders¹⁾ durch Behandlung des *o*-Benzoylbenzolsulfochlorids, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{SO}_2 \text{Cl} \end{array}$, mit Ammoniak erhaltenen Körper, für welchen dieselben den Schmelzpunkt 163° angeben.

Dem bei 210° schmelzenden Product, welches aus dem bei 164° schmelzenden durch Addition von 1 Mol. Benzol entsteht, kommt

wahrscheinlich die Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{SO}_2 \end{array} > \text{NH}$ zu, wonach es zu

bezeichnen ist als Diphenylbenzylsultam, welches voraussichtlich auch durch Condensation von Benzhydrol mit *m*-Amidobenzolsulfosäure, Eliminirung der Amidogruppe, Umwandlung in das Sulfamid und Oxydation desselben darstellbar sein wird. Für die angenommene Constitution spricht auch der Umstand, dass es gelingt, ein Kaliumsalz des Sultams darzustellen, welches aus verdünntem Alkohol in zolllangen, farblosen Nadeln krystallisirt; obschon die Analyse nur annähernd stimmende Zahlen ergab, sprechen dieselben doch für die

Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{C} : (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{SO}_2 \end{array} > \text{NK}$.

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 356; Chem. Centralblatt 1895, II, 46.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}NSO_2K$.

Procente: C 63.5, H 3.9, K 10.9.

Gef. » » 62.6, » 4.2, » 9.7.

Versuche, das Diphenylbenzylsulfat durch Erhitzen mit conc. Salzsäure, mit in Eisessig gelöstem Chlorwasserstoff, mit alkoholischer Kalilauge im Einschmelzrohr auf Temperaturen von 100–150° aufzuspalten, waren bisher ohne Erfolg.

Condensation von Pseudosaccharinchlorid mit Dimethylanilin.

1 Gewichtstheil Chlorid wurde in etwa 10 Gewichtstheilen Dimethylanilin unter Erwärmen gelöst, und in die gekühlte Lösung 1½ Gewichtstheile Aluminiumchlorid eingetragen. Das Gemisch blieb einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wurde dann in Wasser eingetragen und zur Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf destillirt. Der Rückstand wurde durch Abpressen von Wasser möglichst befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Toluol in Form farbloser Blättchen vom Schmelzpunkt 221° erhalten; bei langsamem Verdunsten der Lösung in Aceton entstehen sehr schöne, glasglänzende, vierseitige, säulenförmige Krystalle.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1) durch Verbrennung im Schiffchen:

C	63.1	62.7	62.5
H	4.4	4.5	4.4

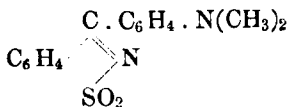
2) durch Verbrennung der mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischten Substanz:

C	63.0	62.6	61.3	61.8	61.9
H	4.7	5.2	5.1	4.2	4.5
N	10.7				

3) durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure:

C	61.8	61.8	61.6	61.8
S	11.9	11.9		

4) für eine Verbindung von der Constitution



berechnen sich

C	62.9	H	4.9	N	9.8	S	11.2
---	------	---	-----	---	-----	---	------

Die Substanz machte einen durchaus einheitlichen Eindruck; die gefundenen analytischen Zahlen weichen indess von den berechneten so stark ab, dass ich es einstweilen dahingestellt sein lassen möchte,

ob dem Condensationsproduct wirklich die angegebene Constitution zukommt.

Darstellung des Chlorids der *o*-Sulfobenzoëssäure und Condensation desselben mit Benzol.

Zu der Zeit, als die in der Ueberschrift angedeuteten Versuche vorgenommen wurden, waren mir die Untersuchungen von Remsen¹⁾ und seinen Mitarbeitern über die beiden isomeren Chloride der *o* Sulfobenzoëssäure und deren Umsetzungen noch nicht bekannt; auch eine vorläufige Notiz von Remsen²⁾ war mir leider entgangen.

Durch Behandlung des Reactionsproductes von Phosphorpentachlorid und *o*-Sulfobenzoëssäure mit Benzol und Aluminiumchlorid ist es mir ebenfalls gelungen, zwei isomere Körper von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}SO_3$ zu erhalten; die Darstellung zweier isomerer Chloride der *o*-Sulfobenzoëssäure hingegen ist nicht gelungen.

Wegen des zum Theil abweichenden Ergebnisses sollen die angestellten Versuche kurz beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial diente sowohl das saure Ammoniumsalz wie das Dikaliumsalz der *o*-Sulfobenzoëssäure. Dieselben wurden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden war. Das Reactionsproduct wurde nunmehr entweder direct, oder, nachdem das Phosphoroxychlorid im trockenen Kohlendioxidstrom abdestillirt worden war, mit Benzol geschüttelt, die Benzollösung von dem anorganischen Salz durch Filtriren getrennt, sofort mit Aluminiumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Eiswasser allmählich zugefügt, die Benzollösung abgehoben, und der nach dem Verdunsten des Benzols erhaltene Rückstand durch Krystallisation gereinigt. Meist war bei der Reaction ein bei 186° schmelzender Körper entstanden; einige Male wurde eine bei 162° schmelzende Substanz erhalten. Beide Körper gaben bei der Analyse auf die Formel $C_{19}H_{14}SO_3$ stimmende Zahlen.

Analyse des bei 186° schmelzenden Körpers:

Ber. Procente: C 70.8, H 4.4, S 9.9.

Gef. » » 70.6, » 4.1, » 9.9, 10.0.

Analyse des bei 162° schmelzenden Körpers:

Ber. Procente: C 70.8, H 4.4, S 9.9.

Gef. » » 71.1, » 4.2, » 10.0.

Der bei 186° schmelzende Körper fällt aus der Toluollösung in grossen zu Gruppen vereinigten Krystallen aus und ist zum Unterschied von dem bei 162° schmelzenden schwer löslich in warmem Benzol, welches also bei gleichzeitigem Entstehen der beiden Stoffe

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 352—356.

²⁾ Diese Berichte 26, 2634.

ein Trennungsmittel für dieselben abgibt. Der bei 162° schmelzende Körper krystallisirt aus Benzol in prismatischen Tafeln.

Unter solchen Umständen erschien es angezeigt, zunächst das Chlorid der *o*-Sulfobenzoëssäure in möglichst reinem Zustande darzustellen und dann mit Benzol zu condensiren. Zu dem Zweck wurde das Anhydrid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > O$ mit der berechneten Menge Phosphor-pentachlorid im Rohr auf 170° erhitzt; der Rohrinhalt war flüssig und wurde im luftverdünnten Raum destillirt; es ergaben sich zwei Fractionen:

eine unter 15 mm Druck bei 110° und
 „ „ 15 mm „ „ 183° siedende.

Die erstere erwies sich durch die Analyse:

Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

Procente: Cl 40.5.

Gef. „ „ 40.2.

als *o*-Chlorbenzoylchlorid; die andere erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten, porzellanartigen Masse, welche bei der Analyse für das

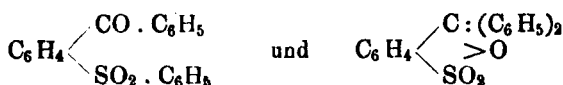
Chlorid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ stimmende Zahlen ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 29.7.

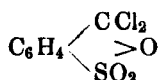
Gef. „ „ 29.8.

Durch Condensation dieses Chlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid wurde in sehr guter Ausbeute nur der bei 186° schmelzende Körper gewonnen.

Ich schliesse mich der von Remsen und Saunders¹⁾ geäußerten Ansicht, dass von den beiden Formeln



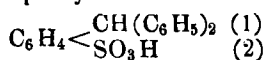
wahrscheinlich die erste dem bei 186° schmelzenden, die zweite dem bei 162° schmelzenden Körper zukommt, an, führe aber die Entstehung des letzteren nicht auf ein isomeres Chlorid



zurück, weil es nicht gelang dasselbe aufzufinden; der Vermuthungen über die Umstände, denen die Bildung des bei 162° schmelzenden Körpers zugeschrieben werden dürfte, enthalte ich mich vorläufig; die Constitution desselben wird als erwiesen gelten können, wenn es möglich sein sollte durch Condensation von Benzhydrol mit *m*-Amido-

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 356.

benzolsulfosäure, Eliminirung der Amidogruppe und Oxydation der dann zu erwartenden Triphenylmethansulfosäure



ein mit dem obigen identisches Product zu erhalten.

Das Verhalten des für Diphenylbenzylsulton gehaltenen Körpers zu Alkalien bezüglich der Fähigkeit dadurch aufgespalten zu werden ist bisher nicht studirt worden.

Darstellung¹⁾ der

Tetramethyl-*p*-triamidotriphenylmethan-*o*-sulfosäure.

6 g Tetramethyldiamidobenzhydrol, 4 g *m*-Amidobenzolsulfosäure, 120 g Wasser, 4 g concentrirte Schwefelsäure werden so lange am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe mit Essigsäure keine Blaufärbung mehr ergibt, ein Zeichen, dass Hydrol nicht mehr vorhanden ist. Beim Stehen dieses Condensationsgemisches über Nacht scheidet sich etwas *m*-Amidobenzolsulfosäure ab, welche durch Absaugen entfernt wird. Die grüne Lösung wird mit Thierkohle und sehr wenig Zinkstaub geschüttelt, filtrirt und mit Natronlauge nahezu neutralisirt; giebt man jetzt zu der gekühlten Lösung eine concentrirte Auflösung von Natriumacetat hinzu, so fällt die Sulfosäure in nahezu farblosen, verfilzten Nadelchen aus; sie wird abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und i. V. getrocknet. An der Luft färbt sie sich rasch blau. Die Ausbeute ist bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien eine fast quantitative.

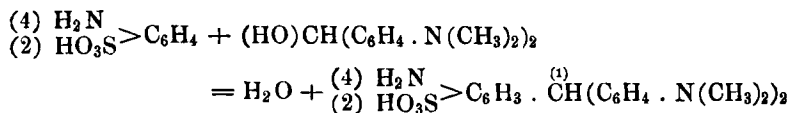
Da die i. V. getrocknete Substanz noch Wasser enthält, wurde sie für die Analyse bei 110° im Wasserstoffstrome getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{SO}_3$.

Procente: C 64.9, H 6.4, N 9.9, S 7.5.

Gef. » » 65.4, » 6.6, » 10.0, » 7.5.

Die Condensation des Hydrols mit der Sulfosäure hat also im Sinne der Gleichung



stattgefunden; dass hierbei der Methankohlenstoff in *p*-Stellung zur Amidogruppe der Amidosulfosäure eingegriffen hat, ist, wie bereits eingangs erwähnt wurde, ausserordentlich wahrscheinlich und soll bei Fortsetzung der Arbeit zu beweisen versucht werden.

Versuche, die Amidogruppe nach bekannten Reactionen durch Brom oder Jod zu substituiren, schlugen fehl. Wahrscheinlich dürfte

¹⁾ Gemäss den Angaben des D. R. P. 80982; diese Berichte 28, Ref. 674.

es aber auf dem bereits in der Einleitung erwähnten Wege — Diazotirung der Tetramethyl-*p*-triamidotriphenylmethan-*o*-sulfosäure, Eintragen der Diazolösung in Natriumsulfit, Reduction mit Zinkstaub und Erhitzen des hydrazinsulfonsauren Salzes mit Alkalien — gelungen sein, die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen; über das Ergebniss dieser Versuche wie über das Ergebniss des schon angedeuteten Versuches, das *o*-Sulfamid des Tetramethyldiamidotriphenylmethans darzustellen und zu einem Sultam zu oxydiren, soll später berichtet werden.

Hrn. Dr. W. Prenntzell, welcher die Bearbeitung des experimentellen Theiles dieser Abhandlung mit Eifer und Geschick durchgeführt hat, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

428. Rud. Wegscheider: Zur Theorie der Esterbildung.

(Eingegangen am 1. October.)

Das im 12. diesjährigen Hefte dieser Berichte erschienene Referat über die Mittheilung von A. Angeli: »Ueber das V. Meyer'sche Gesetz der Veresterung« veranlasst mich, darauf aufmerksam zu machen, dass die theoretischen Erörterungen Angeli's vollkommen mit den von mir ein Jahr früher über denselben Gegenstand gegebenen übereinstimmen. In meiner Arbeit: »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung«¹⁾ habe ich die Annahme intermediärer Additionsproducte (Theorie der Esterbildung von Henry) zur Erklärung der schwierigen Esterificirung diorthosubstituierter aromatischer Säuren mittels Salzsäure und Alkohol (im Gegensatz zur Esterbildung aus dem Silbersalz) und zur Erklärung der Schwerverseifbarkeit der betreffenden Ester herangezogen²⁾. In einer bald darauf in diesen Berichten³⁾ veröffentlichten Mittheilung habe ich auch die Ausdehnung dieser Auffassung auf die Verseifung der Säurechloride und Nitrile erwähnt. Diese Veröffentlichungen waren Hrn. Angeli, wie er mir brieflich mitzutheilen die Güte hatte, bei Abfassung seiner Mittheilung nicht bekannt gewesen.

Salzburg, 1. August 1896.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 16, S. 130 ff., insbesondere S. 137 und 148 (1895).

²⁾ Die betreffenden Ausführungen sind in das in diesen Berichten erschienene Referat nicht aufgenommen worden.

³⁾ Diese Berichte 28, 1474.
