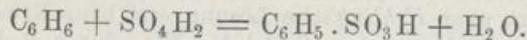


XXII. Aromatische Sulfosäuren.

Die aromatischen Sulfosäuren (s. S. 114) entsprechen in ihren Eigenschaften vielfach den Sulfosäuren der Fettreihe. Sie entstehen indess direct nach S. 322 aus den Kohlenwasserstoffen und conc. oder rauchender Schwefelsäure, auch SO_3HCl : „Sulfiren“ („Sulfuriren“, „Sulfoniren“).

Benzolsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ (*Mitscherlich* 1834). Aus Benzol und concentrirter Schwefelsäure:

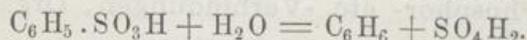


Wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryum- oder Bleicarbonat auf Grund der Wasserlöslichkeit ihres Baryum- oder Bleisalzes getrennt (analog der Aethylschwefelsäure) oder durch Kochsalzzusatz als Natriumsalz abgeschieden.

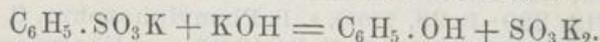
Bildung aus Diazobenzolchlorid s. S. 377 und B. 23, 1454.

Kleine, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln ($+ 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Das *Baryumsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Verhalten. 1. Die Benzolsulfosäure ist sehr beständig, insbesondere wird sie analog der Aethylsulfosäure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Hingegen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° , mit concentrirter Phosphorsäurelösung, oder durch Wasserdampf bei höherer Temperatur (s. S. 341) gespalten in Benzol und Schwefelsäure:



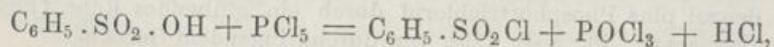
2. Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Phenol:



3. Bei der Destillation mit Cyankalium bildet sie Benzonitril:



4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das zugehörige Chlorid, **Benzolsulfochlorid**:

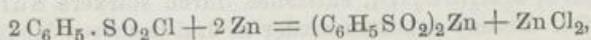


ein unter 0° erstarrendes Oel, Sm.-P. $14,5^\circ$, S.-P. 120° (bei 10 mm), welches als Säurechlorid durch heisses Wasser rückwärts zersetzt wird, mit Alkoholen die entsprechenden Ester liefert und durch Umsetzung mit Ammoniak in **Benzolsulfamid**, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, übergeht.

Letzteres bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist sublimierbar und entspricht in seinen Eigenschaften den Amidon der Carbonsäuren. Nur ist die Amidogruppe durch die stark acidificirende Wirkung der SO_2 -gruppe derart beeinflusst, dass ihr Wasserstoff gegen Metall ersetzbar ist und die Sulfamide somit sich *in wässrigen Alkalien lösen*.

Auch mit primären und secundären Aminen liefert das Benzolsulfochlorid Sulfamide, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHR}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NRR}'$, von welchen die ersterer Art noch in Alkali löslich, diejenigen letzterer Art aber unlöslich sind. Tertiäre Amine können natürlich keine Sulfamide liefern. Hierauf beruht eine gute Trennung der primären, secundären und tertiären Basen (*Hinsberg*, B. 23, 2962).

5. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub entsteht **benzolsulfinsaures Salz**:



ebenso durch Behandeln mit Thiophenol bei Alkaligegegenwart (Nebenproduct Phenyldisulfid). Die Benzolsulfinsäure bildet grosse, glänzende, in heissem Wasser leicht, auch in Alkohol und Aether lösliche Prismen. Sie hat reducirende Eigenschaften, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt:



Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol entsteht das Sulfon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$, **Sulfobenzid**, welches man auch durch Oxydation des Phenylsulfids, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ (s. d.), erhält. In Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, unzersetzt destillirende Tafeln. Es ist ganz analog dem Diäthylsulfon. Auch gemischte Sulfone sind bekannt, z. B. Phenyläthylsulfon, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2$.

Mit den Sulfonen isomer sind die (leicht zersetzlichen) Ester der Benzolsulfinsäure, z. B.: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$; vgl. B. 24, 1147.

In die Benzolsulfosäure können substituierend Chlor, Brom, Nitro- und Amidogruppen eintreten.

Die **Nitrobenzolsulfosäuren**, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$, vorwiegend die Meta-Verbindung, entstehen sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure wie beim Sulfuriren von Nitrobenzol. Geben durch Reduction

Amidobenzolsulfosäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$. Die Para-säure, **Sulfanilsäure** (*Gerhardt* 1845), wird auch durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure, oder von schwefelsaurem Anilin auf 180 bis 200° gewonnen. Sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, rhombische, verwitternde Tafeln (+ H_2O).

Verbindet sich mit Basen (z. B. zu sulfanilsaurem Natron, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$, grosse Tafeln), aber nicht mit Säuren.

Die Constitution der Sulfanilsäure dürfte der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\rangle$ (inneres Salz) entsprechen. Die Metasäure, auch **Metanilsäure** ge-

nannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle$ (Anhydrid von $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \cdot OH \\ SO_3H \end{array} \right\rangle$), wird durch Eingiessen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von grosser Wichtigkeit (S. 383).

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$ (vorwiegend Meta-), und -trisulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)_3$, entstehen durch stärkere Sulfurirung des Benzols. Erstere existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen $C_6H_4(CN)_2$ (Nitrile der Phtalsäuren). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die m-Disulfosäure in Resorcin [m-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol im Stande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, welche als Biderivate in drei verschiedenen Modificationen existiren. Von diesen entsteht direct hauptsächlich die p-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön krystallisirt. — Die Sulfosäuren der drei Xylole,

Xylolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$, dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 344).

Ueberhaupt werden die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen häufig wegen der Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die **o-Brom-m-nitro-p-Toluolsulfosäure**, $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$.

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den complicirtesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch im Stande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser etc. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfurirten Farbstoffe stehen freilich oft den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft und Echtheit, z. B. Lichtechtheit (Indigo), nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. a. S. 384.

XXIII. Phenole.

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und

Ein
C
Phen
C₆H₄
o-:
[31] [188]
C₆H₃
z. B.
C₉
C₁₀
C₆H₃(C
Thym
Carva
C₁₁ Per
Säuren
von de
reihe
Stelle
D
ristisc
unzers
theils
meist
septis
V
ähnlic
versei
Thio
S
sie du
Alkoh
Molec
mitte