

bindet es sich nicht, mit Chloracetyl erhitzt, verändert es sich zum Theil, aber bestimmte chemische Individuen scheinen sich nicht zu bilden. Eine 3 bis 4 Tage währende Erhitzung auf dem Wasserbade mit Barytlösung in zugeschmolzenen Röhren hat ebenfalls kein Resultat ergeben.

Das Hesperidin löst sich ziemlich leicht, ausser in Alkalien, auch in Anilin auf; beim Erkalten bildet sich kein Niederschlag von Sphärokrystallen, wenn man aber Aether in grosser Menge zusetzt, dann scheidet sich ein sehr reiner Niederschlag von Sphärokrystallen ab, den wir jetzt am Begriffe stehen, zu untersuchen.

Obschon wir unseren Untersuchungen viele Zeit opferten, so befinden wir uns noch am Anfange derselben und machen nur die vorliegende Mittheilung, um anzukündigen, dass wir uns gleichzeitig mit Hrn. Hilger dem Studium des fraglichen Stoffes widmen.

Auch mit dem Studium des Limonins, aus dem Saamen der Früchte des *Citrus aurantium* gewonnen, beschäftigen wir uns und hoffen, bald darüber Mittheilungen zu machen.

65. Emil Berglund: Ueber die Amidosulfonsäure.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium in Lund.)

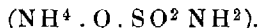
(Eingegangen am 14. Februar.)

H. Rose hat durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid einen Körper dargestellt, welchen er „wasserfreies schwefelsaures Ammoniak“, unter der Formel $2\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$, nannte (Pogg. Annal. XXXII, S. 81). In rein quantitativer Hinsicht unterscheidet sich dieser Körper von gewöhnlichem Ammoniaksulfat durch ein Minus von 1 Mol. Wasser und in qualitativer dadurch, dass in einer wässerigen Lösung desselben das Vorhandensein von Schwefelsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen kaum entdeckt werden kann. In zwei später folgenden Abhandlungen (Pogg. Annal. XLVII, S. 471 und XLIX, S. 183) vervollständigt Rose seine Angaben über den fraglichen Gegenstand und kommt schliesslich zu dem Resultat, dass das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak in zwei isomeren Modificationen, beide daher mit der empirischen Formel $2\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ auftreten kann, nämlich: 1) Sulphatammon, ein weisser, pulverförmiger Körper, welcher direct durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid entsteht; leicht in Wasser löslich, aus der Lösung bildet sich durch Zusatz von Bariumchlorid eine geringe Quantität Bariumsulfat; Strontium und Calciumsalz liefern keine bemerkbare Reaction; 2) Parasulphatammon, welches durch Abdampfen aus

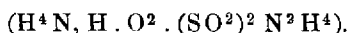
der Lösung des vorgenannten Körpers in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen wird. Die Lösung giebt mit Bariumchlorid keine merkliche Reaction.

Rose's Untersuchungen wurden von Jaquelin aufgenommen (Ann. de Chim. et Phys. 3. Ser, VIII, S. 293). Er stellte das „wasserfreie schwefelsaure Ammoniak“, welches er „Sulphamid“ benennt, in ungefähr derselben Weise wie Rose dar, lässt aber das Ammoniak auf gasförmiges Schwefelsäureanhydrid einwirken und erhitzt das zuerst erhaltene Produkt bis zum Schmelzen, wodurch alles anhaftende Ammoniak ausgetrieben wird. Der auf diese Art erhaltene Körper ist in Wasser löslich und ohne Veränderung krystallisirbar, giebt keine Reaction mit Bariumchlorid und hat die Zusammensetzung $3\text{H}^3\text{N}, 2\text{SO}^3$. Jaquelin hat hieraus einige Derivate dargestellt, von welchen jedoch nur eins seiner Zusammenstellung nach bestimmt worden ist. Sulphamid giebt nämlich in einer ammoniakalischen Lösung von Bariumchlorid einen weissen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2\text{H}^3\text{N}, 3\text{SO}^3, 2\text{BaO}$ haben soll.

Woronin¹⁾, der meines Wissens der letzte ist, welcher sich mit hierher gehörigen Fragen beschäftigt hat, erklärt den durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäureanhydrid zuerst entstehenden Körper für „sulphaminsaures Ammoniumoxyd“



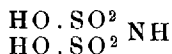
Wird dasselbe in Wasser aufgelöst, so erhält man durch Abdampfen Krystalle von „saurem sulphaminsaurem Ammoniumoxyd“



Stellt man nun diese Untersuchungen, sowie sie detaillirt in den vorstehend citirten Abhandlungen vorliegen, zusammen, so wird man leicht finden, dass Rose's „Sulphatammon“ und Woronin's „sulphaminsaures Ammoniumoxyd“ mit der übereinstimmend angegebenen empirischen Formel $2\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$, ohne Zweifel ein und derselbe Körper sind. Ebenso sind Rose's „Parasulphatammon“, Jaquelin's „Sulphamid“ und Woronin's „saures sulphaminsaures Ammoniumoxyd“ identisch. Für den erstgenannten Körper wird indess die Zusammensetzung $2\text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$, für die letzteren $3\text{H}^3\text{N}, 2\text{SO}^3$ gegeben. Rose's Formel dürfte unter diesen Umständen ohne Weiteres verworfen werden können, da dieselbe sich auf sehr unvollständige analytische Bestimmungen gründet.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefelsäure (HOSO^2Cl) habe ich einen Körper dargestellt, welcher ohne Zweifel als das Ammoniumsalz einer Säure von der Formel

¹⁾ Report. Chim. pure II, S. 452; Zeitschr. f. Ch. 1861, S. 54; Jahresber. 1860, S. 80.

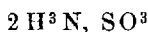


betrachtet werden kann. Die Säure dürfte zweckmässig als Imidosulfonsäure bezeichnet werden. Das fragliche Ammoniumsalz, dessen Formel somit $(\text{H}^4\text{N})^2 \text{O}^2 (\text{SO}^2)^2 \text{NH}$ ist, stellt sich identisch mit Rose's Parasulphatammon, Jaquelin's Sulphamid und Woronin's saurem sulfaminsauren Ammoniumoxyd, und zwar will ich die Gründe anführen, welche mich im Gegensatz zu Woronin's Ansicht zur Annahme der genannten rationellen Formel veranlasst haben. Die wichtigsten sind folgende. Bei der Behandlung mit kochendem Kalihydrat werden $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs mit Leichtigkeit als Ammoniak, gleichwie aus einem gewöhnlichen Ammoniumsalz, ausgetrieben, wogegen das letzte Drittheil erst durch Glühen mit Natronkalk frei gemacht wird. Weiterhin ist es mir gelungen, zahlreiche Derivate des ursprünglichen Salzes darzustellen, welche ohne Ausnahme auf 2 At. Schwefel 1 At. Stickstoff enthalten. Da alle Eigenschaften dieser Körper beweisen, dass sie Verbindungen genau derselben Art sind wie die ursprüngliche, so scheint die Zusammensetzung derselben mit voller Sicherheit anzudeuten, dass nur $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs im Ammoniumsalz für den Bestand der eingehenden Säure erforderlich ist.

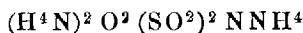
Nimmt man nun an, dass „das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak“ ebensowohl wie die Derivate desselben Salze der Imidosulfonsäure sind, so bleibt noch eine Erklärung für die von Rose und Woronin übereinstimmend gefundene empirische Formel $2 \text{H}^3\text{N}, \text{SO}^3$ für das mit Ammoniak und Schwefelsäureanhydrid ganz ursprünglich erhaltene Produkt zu suchen. Zu diesem Zwecke haben wir zuerst einige Mittheilungen über die Basicität der Imidosulfonsäure zu machen.

Diese Säure ist nicht, wie die Formel derselben vorweg andeuten könnte, 2- sondern eher 3-basisch. Der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff kann, obschon nicht mit derselben Leichtigkeit wie der übrige in die Verbindung eingehende, gegen positive Radicale ausgetauscht werden. Man kann daher eine ganze Reihe von Salzen darstellen, welche nach der generellen Formel $\text{R}^2 \text{O}^2 (\text{SO}^2)^2 \text{NR}$ zusammengesetzt sind. Der Kürze wegen nennen wir diese Salze „basische“. Dieselben sind für die Säure ganz charakteristisch und krystallisiren zuweilen gut.

Sind wir nun mit dieser Eigenschaft der Imidosulfonsäure bekannt, so ist die Erklärung von Rose's und Woronin's Formel



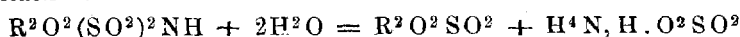
leicht gefunden. Dieselbe möchte rational geschrieben folgendermaassen lauten:



und der Körper somit als „basisches Ammoniumimidosulfonat“ be-

zeichnet werden können. Diese Formel stimmt auch am besten mit den für den fraglichen Körper gefundenen Reactionen überein.

Die Imidosulfonsäure ergibt somit zwei Reihen von Salzen: „neutrale“ mit der generellen Formel $R^2O^2(SO^2)^2NH$ und „basische“ mit der Formel $R^2 \cdot O^2(SO^2)^2NR$. Alle diese Salze zeichnen sich durch das besonders feste Zusammenhängen des in der Verbindung eingehenden Schwefels mit dem Stickstoff aus. Dass dem so ist, wird einerseits dadurch bewiesen, dass sie erst nach längerer Einwirkung von Bariumchlorid und auch dann nur theilweise nach der Reactionsformel



zu Sulfat übergehen, andererseits dadurch, dass der Stickstoff erst durch Glühen mit Natronkalk frei gemacht wird.

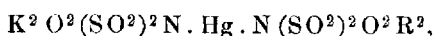
Die neutralen Salze sind im Allgemeinen sehr leicht löslich; nur diejenigen mit Ammonium, Kalium und Barium sind krystallisirbar. Das Kaliumsalz zeichnet sich durch grosse Schwerlöslichkeit aus.

Uebrigens ist das Kaliumsalz insofern von ganz besonderem Interesse, weil sich dasselbe mit Claus' sogenannten „disulfammonsäurem Kali“ (Ann. d. Ch. u. Ph. 152 S. 335 und 158 S. 53 u. 194) identisch erwiesen hat. Claus nimmt jedoch die Formel



an, welche sich nur durch 2 At. Wasserstoff von der im Vorigen für neutrales Kaliumimidosulfonat angegebenen unterscheidet. Durch Analyse kann es daher schwerlich bewiesen werden, welche dieser Formeln den Vorzug verdient, aber Claus' Formel ist sowohl mit der Darstellung von Imidosulfonaten (aus H^3N und $HO \cdot SO^2Cl$) als mit gewissen Reactionen derselben unvereinbar. Inwiefern die veränderte Auffassung des disulfammonsäuren Kali auf die Formeln der übrigen von Claus dargestellten schwefelstickstoffsäuren Salze von Fremy einwirken, lässt sich nicht ohne besondere Untersuchungen feststellen. Soviel scheint jedoch gewiss zu sein, dass die vorher schon etwas unsichere Stellung des sogenannten „tetrasulfammonsäuren Kali“ noch mehr unbaltbar wird.

Die basischen Salze sind viel beständiger und überhaupt schwerer löslich als die neutralen. Die meisten werden in krystallinischer Form erhalten und in der Regel gehen sie bei Behandlung mit sogar schwachen Säuren zu neutralen über. Ein Bleisalz ergibt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Imidosulfonsäure, welche jedoch sehr unbeständig ist. Interessant ist eine Reihe von Salzen unter der allgemeinen Formel:



worin das Quecksilber mit besonderer Kraft gebunden ist. Dieselben könnten daher zweckmässig als Salze einer selbstständigen Säure

Quecksilberimidosulfonsäure ($\text{H}^4\text{O}^4(\text{SO}^2)^4\text{N}^2\text{Hg}$) betrachtet werden, besonders da diese in freier Form dargestellt werden kann. Man erhält dieselbe durch Behandlung des Salzes $\text{Ba}^2\text{O}^4(\text{SO}^2)^4\text{N}^2\text{Hg}$ mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure. Jedoch ist sie von geringer Beständigkeit.

Göthsborg, September 1875.

66. Oscar Jacobsen: Ueber die Trimethylbenzole des Steinkohlentheeröls und ihre Trennung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die beiden Trimethylbenzole, Mesitylen und Pseudocumol, welche von Fittig durch die Darstellung ihrer Trinitroderivate und deren Reductionsprodukte in dem früher sogenannten Steinkohlentheercumol nachgewiesen wurden, hat man bisher nicht aus diesem Material abzuscheiden vermocht, so dass man für die Gewinnung des Mesitylens auf die Condensation des Acetons, für die des Pseudocumols auf die Fittig'sche Synthese angewiesen blieb.

Eine auf die Abscheidung dieser Kohlenwasserstoffe aus dem Theeröl abzielende Untersuchung erschien mir aber auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil verschiedene Beobachtungen die Vermuthung nahe legten, dass ausser jenen beiden auch das dritte, noch nicht bekannte Trimethylbenzol im Steinkohlentheer enthalten sein möchte.

Ich rechne dahin die auch von Fittig gemachte Beobachtung, dass aus dem wiederholt bei $160-167^{\circ}$ übergegangenen Steinkohlentheercumol durch Nitrirung immer eine kleine Menge einer dritten, schon unter 185° schmelzenden Trinitroverbindung erhalten wird.

Besonders aber musste es mir auffallen, dass ich bei einer vor Jahren ausgeführten Untersuchung der mesitylenschwefelsauren und der damals sogenannten isocumolschwefelsauren Salze¹⁾ nicht das so charakteristische, mesitylenschwefelsaure Barium aus dem Steinkohlentheercumol erhalten hatte und dadurch zu der Erkenntniss geführt worden war, dass das Isocumol ein Gemenge des Mesitylens mit einem Isomeren sei.

Auch jetzt habe ich vergeblich versucht, aus damals dargestelltem isocumolschwefelsauren Barium durch Krystallisation unter den mannigfachsten Bedingungen das ganz verschiedene Bariumsalz der Mesitylenschwefelsäure abzuscheiden.

¹⁾ Annalen d. Chemie 146, S. 85.