

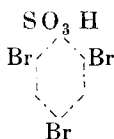
entwicklung in verschiedene Kohlenwasserstoffe verwandelt, von denen ich bis jetzt nur Naphtalin constatirt habe.

Unterwirft man die in der Vorlage gesammelten Produkte der fractionirten Destillation, so erstarren die bei 230—260° übergehenden Antheile bald zu einem Brei, aus dem man durch Filtriren und Absaugen und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol einen Kohlenwasserstoff erhält, welcher Naphtalin ist. Der von mir so gewonnene Körper zeigte den Schmelzpunkt 80°, siedet bei 217° und gab mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung.

#### 154. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 2. April, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

##### 1. Ueber die Tribromsulfobenzolsäure



Das Tribrombenzol, welches zuerst von Stüber<sup>1)</sup> aus dem Tribromanilin erhalten wurde, kann nur eine Sulfosäure von oben gegebener Structur bilden. Reincke hat die Untersuchung derselben übernommen, die von besonderem Interesse erschien, weil sie werthvolle Daten zur Beurtheilung der Tribromsulfobenzolsäuren von anderer Herkunft liefern musste.

Das Tribrombenzol wurde zuerst mit rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt, dabei bildete sich jedoch so viel schweflige Säure, dass später vorgezogen wurde, die Röhren nur 8 Tage auf dem Dampfapparat liegen zu lassen. Ganz wird die Bildung der schwefligen Säure so auch nicht vermieden und man muss die Röhren vor dem Oeffnen gut abkühlen. Der Inhalt, eine dicke, schwarze Masse, wird in Wasser gegossen, von unzersetztem Tribrombenzol und unlöslichen Zersetzungsprodukten abfiltrirt, das Filtrat mit Kalk neutralisirt und aus dem Calciumsalz das Bariumsalz dargestellt. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend.

Die freie Säure krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln.

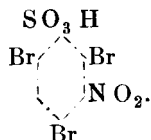
Kaliumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \text{K}, \text{H}_2\text{O}.$

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Ba}, 9\text{H}_2\text{O}.$

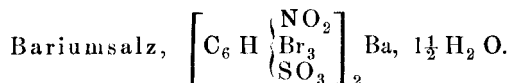
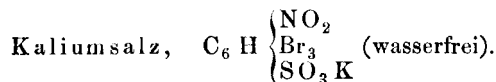
<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 961.

Chlorür,	$C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_5 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$	Derbe Tafeln. Schmelzp. $62^0-63^0$ .
Amid,	$C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$	Mikroskopische Nadeln. Schwärzt sich bei $220^0$ , ohne vorher zu schmelzen.

Die Nitrotribromsulfobenzolsäure



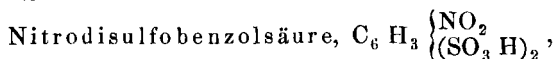
entsteht bei anhaltendem Kochen der Tribromsäure mit concentrirter Salpetersäure. Sie bildet leicht lösliche, sternförmig vereinigte Nadeln.



## 2. Ueber Metadisulfobenzolsäure.

Beim Erhitzen des Benzols mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure entstehen Meta- und Para-Disulfobenzolsäure, wie Körner und Monselise und Barth und Senhofer<sup>1)</sup> gezeigt haben. Wenn man nicht sehr lange und nicht sehr hoch erhitzt, wird — wie schon Barth und Senhofer bemerken, fast nur Metasäure gebildet, die durch Krystallisation ihres Kaliumsalzes leicht rein zu erhalten ist. Heintzelmann hat die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Säure studirt, die, um sie ganz sicher frei von Isomeren zu erhalten, vorher in das gut krystallisirende, bei  $63^0$  schmelzende Chlorid verwandelt wurde, dass beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^0$  wieder die Säure lieferte.

Die Metadisulfobenzolsäure wird beim Kochen mit der concentrirtesten Salpetersäure nicht verändert; mischt man sie jedoch vorher mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure, so tritt auf Zusatz der Salpetersäure sogleich Reaction ein, die durch mehrstündiges Erhitzen in einer Retorte bis zum schwachen Sieden vollendet wird. Das Produkt derselben ist.



die in farblosen, sehr zerfliesslichen Nadeln krystallisirt.

Die Salze sind leicht löslich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1477.

Ammoniumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_3 NH_4)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	(wasserfrei).
Kaliumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_3 K)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	(wasserfrei).
Bariumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Ba 4, 5 und 6 $H_2 O$ .
Calciumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Ca, 2 $H_2 O$ .
Bleisalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Pb, 4 $H_2 O$ .
Silbersalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_3 Ag)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	(wasserfrei).
Chlorür,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_2 Cl)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Flache Prismen. Schmelzp. $96^\circ$ .
Amid,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NO_2 \\ (SO_2 NH_2)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Gelbe Nadeln. Schmelzp. $242^\circ$ .
Amidodisulfobenzolsäure,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3 H)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	3 $H_2 O$ .

Die Nitrosäure wird mit Schwefelammonium reducirt. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Die meisten Salze sind leicht löslich.

Ammoniumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3 NH_4)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	$H_2 O$ .
Kaliumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3 K)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	3 und 4 $H_2 O$ .
Bariumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Ba, $3\frac{1}{2} H_2 O$ .
Calciumsalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Ca, $\frac{1}{2} H_2 O$ .
Bleisalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	Pb, 4 $H_2 O$ .
Silbersalz,	$C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3 Ag)_2 \end{smallmatrix} \right\}$	.

Die Diazoverbindung bildet sich, wenn in die Lösung der Amidosäure in absolutem Alkohol salpetrige Säure geleitet wird, scheidet sich aber erst auf Zusatz von Aether als bald krystallinisch erstarrendes Oel ab.

### 3. Ueber die Disulfanilsäure.

Diese Säure ist 1856 von Buckton und Hofmann <sup>1)</sup> entdeckt, später so viel mir bekannt, nicht wieder untersucht. Ihre Eigenschaften, wie aus der Abhandlung jener Chemiker ersichtlich, laden auch nicht grade zu einer erneuten Untersuchung ein. Mir lag daran, die Stel-

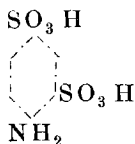
<sup>1)</sup> Ann. 100, 164.

lung der beiden Sulfurylgruppen zu einander kennen zu lernen und Drebes hat darauf bezügliche Versuche ausgeführt.

Sulfanilsäure wurde mit rauchender Schwefelsäure 5—6 Stunden auf 180° im Oelbade erhitzt und aus der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kalk die überschüssige Schwefelsäure entfernt. Die Lösungen der disulfanilsauren Salze sind zuerst dunkelbraun gefärbt, lassen sich nur sehr schwierig vollständig entfärben und zeigen geringe Neigung zu krystallisiren.

Das Kalium-, Barium- und Bleisalz wurden dargestellt, aber keines so rein erhalten, dass die Analyse scharfe Resultate versprach. Die sehr weit eingedampfte Lösung der freien Säure erstarrt durch Abscheidung kleiner Tafeln, die auch in Weingeist leicht löslich sind. Die wässrige Lösung der freien Säure zersetzt sich beim Einleiten salpetriger Säure unter Stickgasentwicklung, die alkoholische Lösung färbt sich beim Einleiten der salpetrigen Säure tief roth, scheidet aber erst auf Zusatz von Aether ein Oel ab, das auf dem Uhrschildchen krystallinisch erstarrt und sich sehr leicht auch unter Aether zersetzt. Dieses ist die Diazoverbindung, welche mit absolutem Alkohol zersetzt liefert

Metadisulfobenzolsäure. Aus der Säure wurde das Kaliumsalz und daraus das Chlorür dargestellt. Es krystallisirte in Prismen deren Schmelzpunkt wegen eines hartnäckig anhängenden Oels nicht über 60° gebracht werden konnte; (das Chlorür der Metadisulfobenzolsäure schmilzt bei 63°). Aber das aus dem Chlorür gewonnene Amid war nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein und schied sich in Schüppchen, aus verdünnterer Lösung in feinen Nadeln ab, die genau den richtigen Schmelzpunkt des Metadisulfobenzolamids, nämlich 229° zeigten. — Die Structur der Disulfanilsäure ist demnach:



#### 4. Ueber Metamidodisulfobenzolsäure und eine andere Disulfobenzolsäure.

Auch diese Arbeit ist von Drebes unternommen, aber noch nicht vollendet. — Metamidodisulfobenzolsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° erhitzt wird in eine Disulfosäure übergeführt, die ziemlich schwer lösliche Salze bildet und deshalb der Untersuchung nicht die Schwierigkeiten entgegengesetzt, wie die Disulfanilsäure. Die freie Säure ist eine in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol leicht lösliche, krystallinische Masse.

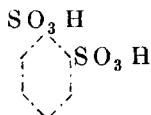
Bariumsalz,  $C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right. Ba, H_2O.$

Bleisalz,  $C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ (SO_3)_2 \end{smallmatrix} \right. Pb, H_2O.$

In den braun gefärbten Mutterlaugen dieser Salze sind noch viel leichter lösliche enthalten, die möglicher Weise einer isomeren Säure angehören.

Die concentrirte weingeistige Lösung der Metamidodisulfobenzolsäure wird von salpetriger Säure nur roth gefärbt, ohne dass sich etwas abscheidet, Aether fällt aber die Diazoverbindung als bald krystallinisch erstarrendes Oel. Bei Zerlegung mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck entsteht

#### Orthodisulfobenzolsäure



die leicht lösliche aber doch ziemlich gut krystallisirende Salze mit Kalium und Barium bildet.

Das Chlorür krystallisirt in grossen, farblosen, vierseitigen Tafeln, die bei  $105^0$  schmelzen.

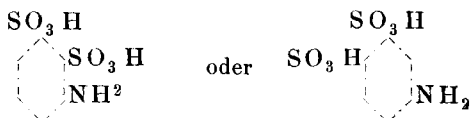
Das Amid bildet entweder weisse Nadeln, oder aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Warzen, die bei  $233^0$  schmelzen.

Vom Chlorür und Amid der Meta- und Para-Disulfobenzolsäure sind die Schmelzpunkte bekannt, weichen aber von den hier beobachteten ab, woraus geschlossen werden muss, dass diese Disulfobenzolsäure die Orthosäure ist.

#### Disulfobenzolsäure.

	Ortho.	Meta.	Para.
Chlorür	$105^0$	$63^0$	$132^0$
Amid	$233^0$	$229^0$	$288^0$

Die Metamidodisulfobenzolsäure kann daher nur die Structur



besitzen.

#### 5. Ueber Dinitrosulfobenzolsäuren.

Schon vor einem Jahr<sup>1)</sup> machte ich Mittheilungen über vergebliche Versuche, welche v. Homeyer zur Darstellung der Dinitrosulfobenzolsäure angestellt hatte; statt dieser Säure wurde Dinitrodisulfo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 289.

benzolsäure erhalten. Ich habe den Gegenstand weiter verfolgt und auf zwei Wegen die gesuchten Verbindungen erhalten.

Dinitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure erhitzt. Reines bei  $89^{\circ}$  schmelzendes Metadinitrobenzol wurde mit rauchender Schwefelsäure 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Stieg die Temperatur nicht über  $150^{\circ}$ , so bildeten sich wohl theerige Zersetzungsprodukte aber keine Sulfosäure, die grösste Menge des Dinitrobenzols blieb unverändert. Wurde die Temperatur auf  $170^{\circ}$  erhöht, so platzten die Röhren sehr oft, beim Oeffnen derselben entwickelte sich schwefliche Säure in grosser Menge und neben noch unverändertem Dinitrobenzol und theerartigen Massen war Dinitrosulfobenzolsäure in geringer Menge entstanden. — Ich habe nur das Bariumsalz untersucht, welches bei langsamer Krystallisation in grossen, rothen, regulären Octaëdern krystallisirt. Trotz der damit verbundenen Unbequemlichkeiten werde ich doch versuchen die Säure auf diesem Wege in grösserer Menge darzustellen.

Nitrosulfobenzolsäure mit rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt. Ganz reine Metanitrosulfobenzolsäure wurde mit dem gleichen Vol. rauchender Schwefelsäure und dem doppelten Vol. concentrirter Salpetersäure während 14 Tagen in einer Retorte in gelindem Sieden erhalten und die überdestillirte Salpetersäure von Zeit zu Zeit zurückgegossen, die Flüssigkeit dann in einer Schale bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure erwärmt, der Rückstand mit Kalk von Schwefelsäure befreit u. s. w.

Die freie Säure habe ich noch nicht untersucht. Die Salze krystallisiren sehr gut.

Ammoniumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ SO_3 NH_4 \end{smallmatrix} \right.$  (wasserfrei?)

Kaliumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ SO_3 K \end{smallmatrix} \right. H_2 O.$

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right. \right]_2 Ba, 3 H_2 O.$

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right. \right]_2 Pb, 3 H_2 O.$

Chlorür,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ SO_2 Cl \end{smallmatrix} \right. \cdot$  Kleine, weisse Warzen.  
Schmelzp.  $97^{\circ}$ .

Amid,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ SO_2 NH_2 \end{smallmatrix} \right. \cdot$  Kurze, gelbe Nadeln.  
Schmelzp.  $235^{\circ}$ .

Schwefelammonium reducirt diese Säure zu

Diamidosulfobenzolsäure,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (NH_2)_2 \\ SO_3 H \end{smallmatrix} \right. \cdot \frac{1}{2} H_2 O,$

die in grossen, roth gefärbten, leicht löslichen Säulen krystallisirt.

Die hier beschriebene Dinitrosulfobenzolsäure ist aber nicht die einzige, welche bei Behandlung der Metanitrosulfobenzolsäure mit

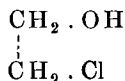
Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht. Das aus der rohen Säure dargestellte Bariumsalz giebt zuerst die oben erwähnten Krystalle, während die Mutterlauge ein viel löslicheres, kaum zum Krystallisiren zu bringendes Bariumsalz enthält. Ich habe dieses in das bisher krystallisirende Kaliumsalz verwandelt, dessen Analyse auch der Zusammensetzung eines dinitrosulfobenzolsauren Kaliums entsprach.

Greifswald, 1. April 1876.

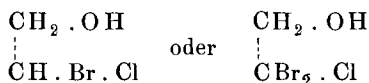
### 155. E. Demole: Einwirkung des Broms auf Aethylenchlorhydrat.

(Eingegangen am 2. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es wird allgemein angenommen, dass das bei längerer Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol entstehende Chloral mehrere Phasen durchmacht, und dass in der ersten Phase Aldehyd gebildet wird, der dann in Chlorprodukte übergeht, entweder in Acetal und Trichloracetal, welches durch HCl in Chloral und Aethylchlorür zersetzt wird, oder indem es direkt 3 Wasserstoffatome gegen 3 Chloratome auswechselt. Mit dem Brom muss sich die Reaction ähnlich verhalten. Wenn also Aethylalkohol mit Brom Bromal liefert nach vorübergehender Aldehydbildung, so fragt es sich, ob das Chlorhydrin auf analoge Weise mit Brom Monochlordibromaldehyd giebt, nach vorübergehender Bildung von gechlortem Aldehyd oder ob der geschlorte Aldehyd, besonders oxydirbar, sich direkt in Chloressigsäure verwandelt, oder ob endlich die Verbindung



1 oder 2 H gegen Br auswechselt, um die Verbindung



zu geben, ohne dass dabei die Alkoholgruppe einer Oxydation unterliegt.

In der Hoffnung, dass die Einwirkung des Broms auf Chlorhydrin in letzterem Sinne stattfinde, wenigstens theilweise [nach Analogie mit der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin (Carius)], habe ich das Studium derselben unternommen. Obgleich die hierbei erhaltenen Resultate nicht die erwarteten sind, so statte ich gleich wohl Bericht darüber ab, da mir dieselben nicht ohne vollständiges Interesse erscheinen.

Das angewandte Chlorhydrin, dessen Siedepkt. zwischen 128—131°