

Besonders heftig wirkt die Brenztraubensäure auf Barymsuper-  
oxyd. Streut man Pulver davon auf conc. Brenztraubensäure, so wird  
die Masse aus dem Gefäss geschleudert. In starker Verdünnung ist  
die Einwirkung weniger intensiv, ja man muss schliesslich dieselbe  
durch Erwärmen zu Ende führen. Es entsteht ein in Wasser leicht  
lösliches Barymsalz, welches der Lösung mit Alkohol entzogen, ge-  
trocknet und analysirt wurde.

1.0121 Grm. Subst. ergaben 0.7900 Ba  $50_4$  entspr. 45.88 pCt. Ba  
0.7052 - - - 0.5512 - - - 45.93 - -

Wahrscheinlich bewirkt das Ba  $O_2$  ebenfalls Condensation, aber unter  
Wasserabspaltung, eine Säure von der Zusammensetzung



verlangt 65.83 pCt. Ich werde später weiteres darüber berichten.

## 225. H. Hübner und W. Majert: Ueber Chlortoluole.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Es ist schon früher bei Gelegenheit der Leipziger Naturforscher-  
versammlung von uns darauf aufmerksam gemacht worden, dass es  
uns gelungen sei, zu beweisen, dass durch Einwirkung von Chlor  
auf Toluol zwei isomere, das Ortho- und Parachlortoluol entstehen.

Gleichzeitig sind einige Salze der hier zum Beweis benutzten  
Sulfosäuren von Vogt und Henninger <sup>1)</sup> beschrieben worden.

Wir haben diesen Gegenstand inzwischen weiter verfolgt und  
haben auch zur vollständigen Entscheidung dieser Frage das dem  
festen Bromtoluol entsprechende feste Chlortoluol aus dem festen  
Nitrotoluol dargestellt.

Eingehendere Betrachtungen sparen wir uns für spätere ausführ-  
lichere Mittheilungen auf.

### Chlortoluolsulfosäuren.

Das durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von  
Jod erhaltene Gemisch von Chlortoluolen wurde in rauchender  
Schwefelsäure gelöst und die gebildeten Sulfosäuren in die Barium-  
salze übergeführt.

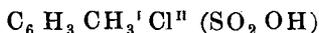
Es gelang uns, drei isomere Salze abzuscheiden, welche sowohl  
durch ihre Krystallform als auch durch ihren Wassergehalt vollständig  
von einander verschieden waren.

Zwei von diesen, das orthochlortoluolsulfosaure Barium und das  
β-parachlortoluolsulfosaure Barium stimmen in ihrem Wassergehalt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 165, 362.

und ihrer Krystallform vollständig mit den entsprechenden Bromverbindungen überein, während es uns nicht gelang, denselben Nachweis der Uebereinstimmung auch bei dem dritten Salze zu liefern. Doch hoffen wir, nachdem wir das feste Chlortoluol, von dem der Theorie nach die dritte Säure abstammen müsste, dargestellt haben, auch bald über diese nähere Mittheilungen machen zu können.

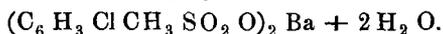
I. Salze der Orthochlortoluolsulfosäure



und einige Abkömmlinge der letzteren.

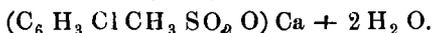
A.

1) Orthochlortoluolsulfosaures Barium



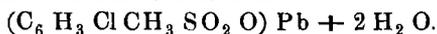
Es krystallisirt in kleinen länglich rautenförmigen Blättchen, die oft an ihren Ecken etwas abgestumpft und gewöhnlich zu mehreren mit ihren schmalen Kanten verwachsen sind. Getrocknet zeigt es einen ausserordentlichen Glanz. Verliert sein Krystallwasser erst bei 180°.

2) Orthochlortoluolsulfosaures Calcium



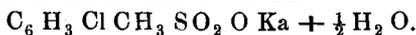
Wurde, wie alle anderen Salze, aus dem Bariumsalze dargestellt. Lange flache, vorn abgestumpfte, zu strahlenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Verliert sein Wasser schon über Schwefelsäure.

3) Orthochlortoluolsulfosaures Blei



Kurze gedrängte, vorn abgeschnittene, zu Rosetten vereinigte Nadeln mit starkem Glanze. Es wurde auch zur Elementaranalyse benutzt.

4) Orthochlortoluolsulfosaures Kalium



Grosse farblose, an den Ecken abgestumpfte, quadratische Tafeln, welche einen perlmutterähnlichen Glanz besitzen und oft zu treppenförmigen Gebilden übereinander gelagert sind. Es ist löslicher, als die drei vorherbeschriebenen Salze. Das Krystallwasser entweicht bei 140°.

5) Orthochlortoluolsulfosaures Natrium



Ist dem vorigen sehr ähnlich, aber leichter löslich, es wurde nicht in so grossen Krystallen erhalten.

6) Orthochlortoluolsulfosaures Kupfer



Es ist das schönste und am besten characterisirte Salz dieser Reihe. Es krystallisirt in hübschen, dicken blauen Krystallen, welche

dem regulären Systeme angehören, und deren Flächen nach allen Seiten hin ausgezeichnet scharf begrenzt sind.

7) Orthochlortoluolsulfosaures Kupfer-Ammoniak.

Prachtvoll dunkelblaue Kryställchen, welche dem regulären Systeme angehören und leicht Ammoniak verlieren.

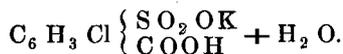
8) Orthochlortoluolsulfosaures Ammoniak



Farblose zu Rosetten vereinigte matte Nadelchen.

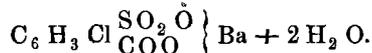
B.

1) Saures orthochlorsulfobenzoësaures Kalium



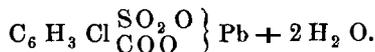
Wurde erhalten durch Oxydation der freien Orthochlortoluolsulfosäure mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Nach dem Neutralisiren der Masse mit kohlensaurem Barium schied es sich in langen feinen farblosen Nadelchen aus, die sich bald miteinander verfilzten und getrocknet dem Asbest täuschend ähnlich sehen.

2) Neutrales orthochlorsulfobenzoësaures Barium



Wurde aus dem Kaliumsalze dargestellt. Es krystallisirt schlecht in kleinen, zu sternförmigen Gruppen vereinigten Nadelchen, welche sich bald in warzenförmige Gebilde umwandeln.

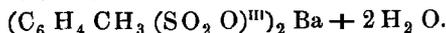
3) Neutrales orthochlorsulfobenzoësaures Blei



Erhalten aus dem Bariumsalze. Es wurde in undeutlichen Warzen erhalten.

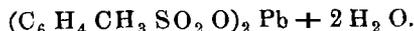
C.

1) Metatoluolsulfosaures Barium



Erhalten durch Behandeln der freien Säure mit Natriumamalgam und nachheriges Kochen der aus dem Natriumsalze gewonnenen freien Säure mit kohlensaurem Barium. Es bildet farblose, durchsichtige warzenförmige Kryställchen, welche keine deutliche Krystallform erkennen lassen.

2) Metatoluolsulfosaures Blei



Müller<sup>1)</sup> hat dieses Salz so ausführlich beschrieben, dass wir

<sup>1)</sup> Fr. G. C. Müller, Dissertation. Göttingen 1871, 19.

seiner Beschreibung nichts hinzufügen können. Wir erhielten es aus wässriger Lösung in zu Rosetten vereinigten Blättchen.

II. Salze der  $\beta$ -Parachlortoluolsulfosäure  
 $C_6 H_3 Cl^{IV} CH_3^I (SO_2 OH)$ .

1)  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaures Barium  
 $(C_6 H_3 CH_3 Cl SO_2 O)_2 Ba + 1 H_2 O$ .

Oft erhielten wir dies Salz in derben, bernsteingelben Warzen, oft als klare durchsichtige Krystallkrusten, oft als farblose, mikroskopische, eckige Blättchen. Geringe Verunreinigungen verhinderten das Salz, in grossen Tafeln zu krystallisiren, in welchen wir es aus dem krystallisirten Parachlortoluol darstellen konnten. Es ist löslicher als das vorherbeschriebene Salz. Es löst sich bei  $14\frac{1}{2}^0$  in 33 Th. Wasser.

2)  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaures Calcium  
 $(C_6 H_3 CH_3 Cl SO_2 O)_2 Ca + 6 H_2 O$ .

Einmal erhielten wir dieses Salz in kleinen, abgestumpften Tafeln, die zu Rosetten mit einander verwachsen waren, ein ander Mal als kleine längliche Blättchen. Die Krystalle verlieren an der Luft Wasser.

3)  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaures Blei  
 $(C_6 H_3 CH_3 Cl SO_2 O)_2 Pb + 8 H_2 O$ .

Schneeweisse Nadeln, welche sich von einem Punkte aus rosettenförmig verzweigen oder drusenförmige Massen bilden. Wie das obige Salz verliert auch dieses schon beim Liegen an der Luft Wasser. Es wurde zur Elementaranalyse benutzt.

4)  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaures Kalium  
 $C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O Ka + 1 H_2 O$ .

Es krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung und besitzt die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Die Krystalle geben sich als kleine zarte, farblose Nadelchen zu erkennen, welche getrocknet einen seidenartigen Glanz besitzen.

5)  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaures Kupfer  
 $(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O) Cu + 7 H_2 O$ .

Es krystallisirt in grossen, hellblauen, naphthalinartigen Blättchen, welche spröde und durchsichtig sind.

6)  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaures Kupfer-Ammoniak.

Kleine, derbe, zu Krusten vereinigte Krystalle, von tiefindigblauem Glanze. An der Luft verwitternd.

III. Salze der  $\alpha$ -Parachlortoluolsulfosäure  
 $(?) C_6 H_3 Cl^{IV} CH_3^I (SO_2 OH) (?)$

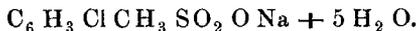
1)  $\alpha$ -parachlortoluolsulfosaures Barium  
 $(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O)_2 Ba + \frac{1}{2} H_2 O$ .

Lange, spießförmige, die ganze Flüssigkeit durchsetzende Nadeln,

welche nach dem Umkrystallisiren konstant kleine, mit einander verwachsene, an den Ecken abgestumpfte ausserordentlich glänzende Blättchen lieferten.

Sie sind im Wasser ungemein leicht löslich — 7 Th. Wasser lösen 1 Th. Salz bei  $14\frac{1}{2}^{\circ}$  — und verwittern nicht.

2)  $\alpha$ -parachlortoluolsulfosaures Natrium



Dieses schöne Salz wurde erhalten in Folge von Verunreinigung des angewandten  $\text{BaCO}_3$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Je nach der Concentration der Lösung wurde es erhalten in langen, spießförmigen, derben Nadeln oder in kleinen, starkglänzenden, langgestreckten, an den Ecken abgestumpften Vierecken.

Beide Arten von Krystallen verwittern äusserst leicht.

#### Ueber festes Chlortoluol.

Reines festes Nitrotoluol wurde mit Zinn und Salzsäure in das entsprechende Amidotoluol übergeführt.

Das salzsaure Salz des letzteren wurde mit rauchender Salzsäure übergossen und in den Krystallbrei salpetrige Säure eingeleitet.

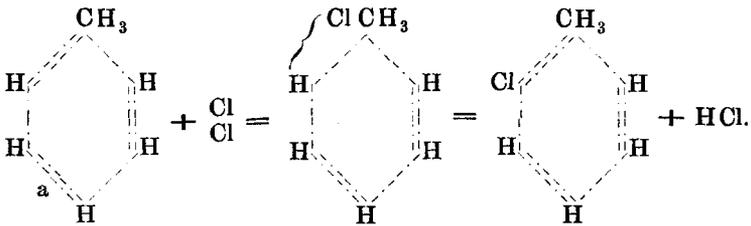
Nachdem die Masse eine gelbbraune Färbung angenommen und die Krystalle vollständig gelöst waren, wurde die Flüssigkeit am Kühler gekocht. Es entwich Stickstoff, und mit den Säure- und Wasserdämpfen destillirte ein Oel über, welches ausser Chlortoluol noch Kressol, Nitrokressol und Nitrotoluol enthielt. Deshalb wurde das ganze Produkt mit Zinn und Salzsäure behandelt, mit Wasser überdestillirt und endlich zur Befreiung von Kressol mit Natronlauge geschüttelt und nochmals mit Wasser überdestillirt.

Das nunmehr auf diese Weise erhaltene Chlortoluol siedete bei  $160\frac{1}{2}^{\circ}$  und erstarrte beim Abkühlen auf ungefähr  $0^{\circ}$  zu einer farblosen, blätterigen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt lag genau bei  $+6.5^{\circ}$ .

Augenblicklich sind wir mit der Untersuchung der Sulfosäuren aus dem festen Chlortoluol beschäftigt. Aus dem krystallisirten Chlortoluol ist sehr leicht das  $\beta$ -parachlortoluolsulfosaure Barium  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCH}_3\text{SO}_2\text{O})_2\text{Ba} + 1\text{H}_2\text{O}$  zu erhalten. Es bildet aus stark eingedampften Laugen krystallisirt Anhäufungen von derben Krystallen, aus Wasser umkrystallisirt grosse, farblose Blätter. Wir beabsichtigen, auch das Ortho- und Metachlortoluol rein darzustellen und einem genaueren Studium zu unterwerfen. Ebenso werden wir die Nitro- und Amidverbindungen der drei Chlortoluole in den Bereich unserer Untersuchung ziehen.

Endlich sei noch gestattet, hier eine Ansicht auszusprechen über die Wirkung des Jods in der Kälte bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol.

Vielleicht ist anzunehmen, dass das Chlor in der Kälte und dann, wenn es sich erst vom Jod lösen muss, auf das Toluol schwächer einwirkt und sich daher unter Aufhebung einer Bindung der Benzolkohlenstoffatome nur an diese anlagert, während in der Wärme eine Anlagerung nicht eintritt, sondern das Methyl angegriffen wird. Das bei Anlagerung gebildete Bichlorid (Bromid) müsste sich dann bei geringer Erwärmung in ein Methylmonochlorbenzol durch Abgabe von Salzsäure umwandeln.



Nach dieser Gleichung würde das Orthochlortoluol gebildet werden. Wirkt dagegen das Chlor auf die Doppelbindung bei a, so müsste Para- oder Metachlortoluol entstehen etc. Es liessen sich aus dieser Annahme Schlüsse auf die Art und Anzahl der entstehenden isomeren Verbindungen ziehen.

## 226. H. Hübner und H. Retschy: Ueber Amidobenzol und eine einfache Darstellung des Metadiamidobenzols (Schmelzp. 102—103°).

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde hauptsächlich zu folgendem Zweck unternommen.

Aus dem Benzol müssen sich, wenn in ihm zwei von Wasserstoff verschiedene Bestandtheile eingeführt sind, bekanntlich zwei Paare gleicher Verbindungen ableiten lassen, die sich möglicherweise nur durch die Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheiden.

