

Diese Substanz ist nur wenig löslich in siedendem Wasser, noch weniger in heissem 90 pCt. Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Ihre Lösungen haben einen intensiv bitteren Geschmack. Sie schmilzt bei 180° C. Beim fortgesetzten Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie allmählich in Aldehyd, Sulfoharnstoff und Ammoniak. Viel rascher wird die Spaltung im obigen Sinne durch verdünnte Säuren bewirkt. Als in einem Versuche 20 Grm. der Substanz in Wasser suspendirt und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurden, begann bei ungefähr 50° C. die Flüssigkeit sich zu lösen; es destillirte reiner Aldehyd über, und der auf dem Wasserbade verdunstete Rückstand bestand nur aus Salmiak und Sulfoharnstoff. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Alkohol wurde der Letztere von dem Salmiak getrennt und in das Platindoppelsalz übergeführt. Die Platinbestimmung ergab 42.92 pCt. Platin, während nach Reynolds <sup>1)</sup> die Platinverbindung des Sulfoharnstoffs 43.15 pCt. Pt verlangt.

Bern, im Februar 1874.

---

#### 54. Jul. Post und Fr. Brackebusch; Ueber substituirte Phenolsulfosäuren.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor fast einem Jahre hat der eine von uns <sup>2)</sup> vorläufige Mittheilungen über eine Reihe von Untersuchungen gemacht, über welche seitdem kein Bericht erstattet worden ist, weil noch keine derselben zum Abschluss gekommen war.

Bei der Nitrirung von Phenol schien ein drittes bislang unbekanntes Nitrophenol von sehr niedrigem Schmelzpunkt entstanden zu sein. Die geringe Menge, welche damals zu Gebote stand, erlaubte keinen sicheren Schluss auf die Existenz dieser neuen Verbindung. Wir haben, in der Hoffnung, grössere Mengen zu erhalten, Phenol in Eisessiglösung nitrirt und dabei durch Anwendung des früher erwähnten Verfahrens (Befreiung des entstandenen flüssigen Nitrophenols von dem festen durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser) eine zur Untersuchung hinreichende Quantität eines sehr niedrig schmelzenden Nitrophenols erhalten. Bei der Analyse zeigte sich aber, dass dasselbe so sehr von höheren Homologen des Nitrophenols, welche von dem angewandten Phenol herrührten, wahrscheinlich Nitrokresol, verunreinigt war, dass eine Trennung fast unmöglich wurde. Man muss sich daher

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 150, S. 234.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, S. 395.

zu einer exacten Untersuchung über diesen Gegenstand zunächst ganz reines Phenol, wohl am zweckmässigsten aus reinem Diazobenzol, darstellen und dieses dann vorsichtig nitriren.

Auch die Untersuchung, ob durch Nitrirung des sogenannten Metasulfophenols dieselbe Säure entstehe, welche man durch Sulfurirung des bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Nitrophenols erhält, ist noch nicht beendigt. Die Nitrirung der Metaverbindung ist weit schwieriger in den gewünschten Schranken zu halten, als die des Parasulfophenols.

Zur Entscheidung der interessanten Frage, ob die Amidosulfophenole, welche einerseits durch Amidirung von Nitrophenol und Sulfurirung des Amidophenols, andererseits durch Amidirung der aus demselben Nitrophenol gebildeten Nitrophenolsulfosäuren erhalten werden, identisch oder nur sehr ähnlich seien, wurden, da Wassergehaltsbestimmungen, der leichten Zersetzbarkeit dieser Körper wegen, unmöglich waren, Löslichkeitsbestimmungen versucht. Da die Löslichkeit eine so sehr geringe (Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur etwa 0.010 pCt. der aus dem bei  $45^{\circ}$  schmelzenden, nur 0.0067 pCt. der aus dem bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Nitrophenol derivirenden Sulfoverbindung), so wurden die Bestimmungen mit grossen Mengen von Lösung (3 bis 400 Grm. jedes Mal) vorgenommen. Aber auch dabei verwehrte die während des langsamen Verdunstens über Schwefelsäure sich vollziehende Zersetzung eine genaue Bestimmung. 366.556 Grm. einer bei  $14^{\circ}$  gesättigten Lösung des durch Sulfurirung von Orthoamidophenol erhaltenen Orthoamidosulfophenols hinterliessen beim Verdunsten 0.208 Gramm des Orthoamidosulfophenols, entsprechend 0.00567 pCt. 338.126 Gr. einer in gleicher Weise gesättigten Lösung des auf umgekehrtem Wege erhaltenen Orthoamidosulfophenols lieferten nach dem Verdunsten 0.267 Grm. Orthoamidosulfophenol = 0.00789 pCt. 234.637 Gr. einer bei  $14^{\circ}$  gesättigten Lösung des durch Amidirung von Nitrosulfophenol aus dem bei  $45^{\circ}$  schmelzenden Nitrophenol erhaltenen Amidosulfophenols hinterliessen beim Verdunsten 2.289 Grm. oder 0.0096 pCt. Amidosulfophenol. 92.429 Gr. einer bei  $14^{\circ}$  gesättigten Lösung des auf umgekehrtem Wege dargestellten Amidosulfophenols lieferten nach dem Verdunsten 0.941 Amidosulfophenol, entsprechend 0.010187 pCt.

Wir suchten in Folge dessen Brom oder Jod in die Amidosulfophenole einzuführen, um aus der Gleichartigkeit oder Verschiedenheit der Produkte event. einen Schluss auf die der Ausgangspunkte zu ziehen. Diese Experimente, in Eisessig ausgeführt, scheinen in der That geglückt; jedoch ist die Menge der nebenbei entstehenden anderen Produkte so gross, dass die Isolirung der neuen Verbindungen grosse Schwierigkeiten macht. Die Nebenprodukte liessen sich auf keine Weise ausschliessen. Bei der Bromirung des aus dem bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Nitrophenol derivirenden Amidosulfophenols entstand

stets — man mochte mit viel oder wenig Eisessig verdünnen — eine beträchtliche Menge von Bromanil. Bei der Bromirung der isomeren aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol gebildeten Amidosäure schied sich gleichfalls ein in Eisessig löslicher brauner Körper ab, aus dem bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein in Alkali löslicher und durch Säuren daraus wieder abscheidbarer, mithin wahrscheinlich phenolartiger Körper neben einem sehr niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoff überging. Dass zugleich eine Bromirung der Amidosulfophenole stattfand, schliessen wir daraus, dass die krystallinische Substanz, welche vollständig das Aussehen der ursprünglichen hatte, und welche wir daher für unangegriffen hielten, beim Zersetzen mit Natrium nicht unerhebliche Mengen von Bromnatrium gab. — Um diese Bromsubstitutionsprodukte zunächst bequemer kennen zu lernen, haben wir vorgezogen, erst die Nitrophenolsulfosäure zu bromiren und dann durch Amidirung die Produkte darzustellen (s. folg. Abhandlung), welche der Analogie nach mit jenen, auf umgekehrtem Wege erhaltenen, identisch sein müssen. Für die Darstellung der Amidosulfophenole sei noch bemerkt, dass man nicht nöthig hat, erst die mit weiläufigen Operationen verknüpfte Bereitung der Amidophenole vorzunehmen. Nachdem man das betreffende Nitrophenol durch Zinn und Salzsäure in gewohnter Weise amidirt, concentrirt man die Flüssigkeit stark auf dem Wasserbade und fügt dann zu der noch heissen Lösung ein vielfaches Volumen roher Salzsäure. Schon beim Erkalten, fast vollständig nach 24 Stunden, scheidet sich das Zinkdoppelsalz des Amidophenols in schönen Krystallen ab. Man kann diese nun sofort durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, gerade so, wie es der eine von uns für die freie oder salzsaure Amidoverbindung beschrieben, in das entsprechende Sulfoamidophenol überführen. Dabei ist nur zu beachten, dass man zur Erzielung einer erheblichen Ausbeute nur kleine Mengen, etwa 10 Grm. des Doppelsalzes, auf einmal sulfuriren darf. — Auch für die Amidirung sei erwähnt, dass man durch Manipulation mit kleinen Mengen und Anwendung von viel Salzsäure heftige Explosionen vermeidet. Sehr leicht berühren nämlich im anderen Falle Tröpfchen von geschmolzenem Nitrophenol die heissen Wandungen des Kolbens, werden überhitzt und bringen die ganze Menge des vorhandenen Nitrophenols zu gefährlichen Detonationen.<sup>1)</sup> — In der am Eingange erwähn-

<sup>1)</sup> Ich war gerade damit beschäftigt, die Amidophenolsulfosäuren zu diazoiren, namentlich um dadurch Entscheidung über Identität oder Nichtidentität der von demselben Nitrophenol derivirenden Amidosulfophenole zu erhalten, als Bennewitz (Journ. f. pract. Chem. VIII, 1, 2 u. 3, S. 50 ff.) die Darstellung derselben bereits beschrieb. Derselbe hatte, bis dahin unbekannt mit meinen Versuchen über Amidosulfophenole, diese Verbindungen durch Reaction zwischen schwefligsaurem Kali u. Dichloramidophenol erhalten und weiter charakterisirt. Seine Beobachtungen und Angaben stimmen genau mit den früheren von mir gemachten überein. Auch ich habe ein sehr zersetzliches Barytsalz erhalten und ebenfalls in der vorläufigen Mit-

ten ersten Mittheilung über diesen Gegenstand war gesagt, dass man bei der Darstellung der Nitrophenolsulfosäure aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol Zersetzungsprodukte, über die Körner bei der Darstellung geklagt, fast ganz vermeiden könne, wenn man von der Erwärmung des Gemisches von Nitrophenol und Schwefelsäure absähe. Dabei blieben dann nicht unbeträchtliche Mengen von Nitrophenol unangegriffen, welche aber durch Darstellung der Barytsalze bequem beseitigt werden konnten. Wir haben jetzt gefunden, dass man auch diesen letzten Uebelstand leicht umgehen, das Gemisch von Schwefelsäure und Nitrophenol ohne Nachtheil einen halben Tag lang auf dem Wasserbade erhitzen und so die Umwandlung in Nitrophenolsulfosäure zu einer vollständigen machen kann, wenn man das Nitrophenol in ganz trockenem Zustande anwendet. Dann steigert sich auch die Temperatur wenig bei der Vermischung. — In jener Abhandlung ist auch gesagt worden, dass die Nitrophenolsulfosäure gleich nach ihrer Freimachung aus dem Barytsalze krystallisire. Das, was damals für die freie Säure gehalten wurde, war das sogenannte saure Barytsalz derselben. Da die Säure selbst von Körner beschrieben war, so wurde sie nicht weiter berücksichtigt, sondern gleich amidirt. Dabei war es ja gleichgültig, ob die freie Säure oder ein Salz angewendet wurde. Wir müssen jetzt constatiren, dass die Säure sehr leicht löslich ist und erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in schönen, wohl ausgebildeten, farblosen Säulen erscheint.

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure, sowie auch von Chlor, wahrscheinlich auch von Brom und Jod, auf das bei 45° schmelzende Nitrophenol stets zwei isomere Produkte nebeneinander. Der Analogie nach wäre das Gleiche bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf den genannten Körper zu erwarten. Wir haben uns daher bemüht, neben der bekannten von Kekulé dargestellten Nitrophenolsulfosäure eine zweite zu entdecken. Eine Zeit lang schien es auch, als sei eine solche vorhanden. Indessen war es nur eine Verschiedenheit in der Gestalt der Krystalle, wie man sie so oft bei den Phenolderivaten findet, welche uns über das Vorhandensein einer isomeren getäuscht hatte.

theilung bemerkt, dass man der Zersetzung der Amidosulphenole beim Eindampfen dadurch begegnen kann, dass man diese Operation im Wasserstoffstrome (Einlegen eines Stückchens Zink) vornehme. Da Bennewitz seine Arbeit nicht weiter zu verfolgen gedenkt, so habe ich bereits Versuche begonnen, die genannten Diazverbindungen nach bekannter Vorschrift in die noch schlecht untersuchten Monochlor-, Monobrom-, Monojodsulfosäuren überzuführen. — Die Darstellung der Diazverbindungen aus den Amidosulphenolen ist ausserordentlich leicht und bequem. Ueber

die neue, von Bennewitz gewählte Formel:  $C_6H_3 \begin{cases} N::=N--OH \\ OH \\ SO_2.OH \end{cases}$  der erstgenannten Verbindungen werde ich mir später eine Bemerkung erlauben. Post.