

Wenn sich, wie wir nicht bezweifeln, die in der Aethyl- und Propylreihe gewonnenen Erfahrungen auch in anderen Reihen bestätigen, so besitzen wir darin ein Mittel, das, ähnlich wie die zuvor beschriebene Bildung von Nitrolsäuren, erlaubt zu bestimmen, ob ein Nitrokörper ein primäres oder ein secundäres Alkoholradical enthält; die secundären Nitrokörper werden nur ein, und zwar ein indifferentes Monobromderivat liefern, die primären dagegen ein Mono- und ein Dibromderivat, von denen das erste sauer, das zweite indifferent ist.

Wir gedenken nunmehr auch ein tertiäres Nitroderivat (aus tertiärem Jodbutyl) darzustellen; nach unseren bisherigen Erfahrungen erwarten wir, dass dieser Körper überhaupt gar kein Bromsubstitutionsprodukt liefern wird, eben so wie ihm selbst wahrscheinlich saure Eigenschaften abgehen werden.

Ein gewisses Interesse beanspruchen in dieser Hinsicht endlich die Substitutionsprodukte des Nitromethans. Das Nitromethan ist der einzige Nitrokörper, dessen Dibromderivat CHBr_2NO_2 vermuthlich noch saure Eigenschaften besitzen wird und welches erst nach Einführung von 3 Atomen Brom ein indifferentes Substitutionsprodukt (Brompicrin) liefert. Die Darstellung der Bromderivate des Nitromethans ist von uns bereits in Angriff genommen.

Zürich, den 22. Mai 1874.

215. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Die bei Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Paratoluidin entstehenden beiden Sulfosäuren sind die Ortho- und Metasulfosäure; gleichzeitig bildet sich noch eine Disulfosäure. Diese Metasulfosäure und die Disulfosäure hat Dr. v. Pechmann untersucht.

Ueber Darstellung, Trennung u. s. w. der Säuren verweise ich auf die demnächst in den Annalen erscheinende ausführlichere Abhandlung. — Die Metasulfosäure liefert bei der Destillation mit Kalihydrat Paratoluidin; erhitzt man aber in einer Schale weniger stark, so tritt Paraoxybenzoësäure mit Spuren von Protocatechusäure auf.

Die aus der Metasulfosäure mit salpetriger Säure sich bildende Diazoverbindung giebt bei der Zersetzung mit Weingeist unter erhöhtem Druck

Metasulfotoluolsäure, die in farblosen, zerfliesslichen Krystallen anschießt. Die Zusammensetzung des

Bariumsalzes ist $(C_7H_7SO_3)_2Ba, 2H_2O$, des Bleisalzes, $(C_7H_7SO_3)_2Pb, H_2O$. — Das Chlorür ist ein nicht krystallisirendes Oel, das Amid bildet Tafeln, die etwas unter 100° schmelzen.

Beim Kochen mit Wasser wird aus der Diazoverbindung Parakresolmetasulfosäure erhalten, von welcher die folgenden Salze untersucht wurden:

Kaliumsalz, $C_7H_7SO_4K, 2H_2O$;

Bariumsalz, $(C_7H_7SO_4)_2Ba$ und $C_7H_7SO_4Ba, 2H_2O$;

Bleisalz, $(C_7H_7SO_4)_2Pb, 3H_2O$.

Aus dieser Säure entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Paraoxybenzoësäure mit geringen Mengen Protocatechusäure.

Die Kresolsulfosäure verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure in

Dinitrokresol, das auch entsteht, wenn die Diazoverbindung, in concentrirter Salpetersäure gelöst, längere Zeit stehen gelassen wird, oder wenn man die wässrige Lösung, aus welcher die Diazoverbindung sich abgeschieden hat, eindampft. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 84° schmelzen, und vereinigt sich mit Basen zu schön roth gefärbten wasserfreien Salzen. Untersucht wurden:

Ammoniumsalz, $C_7H_5(NO_2)_2ONH_4$;

Kaliumsalz, $C_7H_5(NO_2)_2OK$;

Bariumsalz, $(C_7H_5(NO_2)_2O)_2Ba$;

Bleisalz, $(C_7H_5(NO_2)_2O)_2Pb$;

Silbersalz, $C_7H_5(NO_2)_2OAg$.

Aus der Diazoverbindung entsteht bei Einwirkung der Bromwasserstoffsäure die

Parabrommetasulfotoluolsäure, farblose Blättchen oder Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Bariumsalz, $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba, 7H_2O$;

Bleisalz, $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb, 3H_2O$.

Das Chlorid bildet bei 61° , das Amid bei 147° schmelzende Nadeln.

Die Metasulfosäure des Toluidins zersetzt sich bei Behandlung mit 2 Mol. Brom vollständig in Schwefelsäure und Dibromtoluidin (Schmelzp. 74°), mit weniger Brom entsteht ausserdem eine

Bromsulfotoluidinsäure, $3 \left(C_6H_2Br \begin{matrix} CH_3 \\ \left\{ SO_3 \\ NH_2 \end{matrix} H \right\} \right), 2H_2O$, die n gelblichen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Nadeln krystallisirt:

Kaliumsalz, $C_7H_7BrNSO_3K$;

Bariumsalz, $(C_7H_7BrNSO_3)_2Ba, 2H_2O$;

Bleisalz, $(C_7H_7BrNSO_3)_2Pb$;

Silbersalz, $C_7 H_7 Br N SO_3 Ag$.

Die aus dieser gebromten Säure dargestellte Diazoverbindung ist ein braunrothes, krystallinisches Pulver, welches, mit Weingeist zerlegt, eine

Bromsulfotoluolsäure liefert:

Kaliumsalz, $C_7 H_6 Br SO_3 K$;

Bariumsalz, $2(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Ba, 7 H_2 O$;

Bleisalz, $(C_7 H_6 Br SO_3)_2 Pb, 3 H_2 O$.

Das Chlorid krystallisirt in bei 53^0 schmelzenden Nadeln, das Amid in bei 134^0 schmelzenden Blättchen.

Mit rauchender Salpetersäure entsteht aus der Metasulfosäure des Tolidins eine

Orthonitrodiazoverbindung, $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NO_2 \\ SO_3 \\ N \end{array} \right\} > N$, die in Na-

deln krystallisirt. Aus ihr wurde mit absolutem Alkohol die Nitrosulfotoluolsäure dargestellt und diese mit Schwefelammonium in die Amidosäure übergeführt, welche, mit Kalihydrat destillirt, Orthotolidin lieferte, wodurch die Orthostellung der Gruppe NO_2 bewiesen ist.

Die Disulfosäure, $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NH_2 \\ (SO_3 H)_2 \end{array} \right\}$, $H_2 O$ bildet sich beim

Erhitzen der Ortho- und Metasulfosäure des Paratolidins mit rauchender Schwefelsäure, daher in ihr die Gruppen $SO_3 H$ die Stellen 2 und 3 besetzt haben müssen. Sie krystallisirt in Warzen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, und giebt ein Bariumsalz, das $C_7 H_7 N (SO_3)_2 Ba, 3 H_2 O$ zusammengesetzt ist.

Greifswald, den 22. Mai 1874.

216. Karl Heumann: Bequemste Darstellungsweise des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Es sind eine ganze Reihe von Bildungsarten des Kupferchlorürs bekannt, von denen sich aber die meisten ihrer geringen Ergiebigkeit halber nicht zu Darstellungsmethoden dieser Verbindung eignen.

Durch Einleiten von schwefeliger Säure in die gemischten Lösungen von Kochsalz und Kupfersulfat oder durch längeres Digeriren von Kupferchlorid mit Kupferspähen oder von Kupferhammerschlag mit Salzsäure erhält man reines Kupferchlorür, doch sind diese Manipulationen umständlich und zeitraubend. Dagegen liefert eine schon von