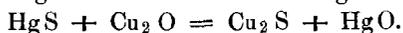


Quecksilberoxyd in dem schwarzen Niederschlag enthalten ist, und dass also der orangegelben Verbindung obige Constitution unmöglich zukommen würde, weil aus derselben sich nicht erklären lässt, wie in Folge der Ersetzung von 2 At. Chlor durch 1 At. Sauerstoff Quecksilberoxyd entstehen kann. Dass dieser Widerspruch indess nur ein scheinbarer ist, und die angenommene Constitutionsformel durch die erwähnte Thatsache nicht irritirt wird, ergibt sich aus folgendem Versuch.

Gefälltes und ausgewaschenes Schwefelquecksilber wird mit ebenso behandeltem Kupferoxydul und etwas Wasser gemengt und gelinde erwärmt. Alsbald findet Reaction statt, die Farbe des Gemischs ändert sich, wird dunkler, und Salzsäure zieht nun vorzugsweise Quecksilber aus, während Kupfersulfür zurückbleibt. Es ist also eine Zersetzung eingetreten nach der Gleichung



Dies ist auch der Vorgang, welcher bei der Zerlegung des gelben Körpers durch Natriumhydrat und hierauf folgendes Erwärmen mit Salzsäure stattfand.

Das Gemenge von 2 Mol. HgS und 1 Mol. Cu_2O tauscht alsbald seine Bestandtheile aus und liefert ein Gemisch von $\text{HgO} + \text{HgS} + \text{Cu}_2\text{S}$; kein Wunder also, dass Chlorwasserstoff nun hieraus Quecksilberoxyd auflöste; obwohl der Niederschlag ursprünglich alles Quecksilber als Sulfid enthalten hatte.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die mehrfach erwähnte gelbe Verbindung fast ebenso leicht aus Zinnober wie aus gefällttem Schwefelquecksilber erhalten werden kann, dass aber durch Digestion von Kupfersulfür oder -sulfid mit Quecksilberchlorid, wie schon bekannt, nur der weisse Körper $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ entsteht. Demnach lässt sich auf diesem Weg keine kupferhaltige Doppelverbindung erzeugen, wie aus Schwefelquecksilber und Kupferchlorid.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, October 1874.

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

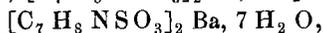
(Eingegangen am 21. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von Gerver¹⁾ ausgeführte Untersuchung der Orthotoluidinsulfosäure liefert noch nicht genügende Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Structurformel und machte eine Wiederaufnahme der Versuche wünschenswerth. Erst in diesem Sommer gelangte ich wieder in Besitz von einigen 100 Gr. Orthotoluidin und veranlasste Hrn. Pagel,

¹⁾ Annalen der Chemie 169, 373.

die daraus dargestellte Sulfosäure nochmals in dieser Richtung zu bearbeiten. Die gewonnenen Resultate haben die Aufgabe zwar noch nicht gelöst, aber der Lösung doch wesentlich näher geführt.

Die Orthotoluidinsulfosäure wurde sowohl durch Erhitzen des Orthotoluidins mit rauchender Schwefelsäure, als auch des äthylschwefelsauren Orthotoluidins auf 200° dargestellt und die Identität der nach beiden Methoden entstehenden Säuren festgestellt. — Hier ist noch ein aus einem Schreibfehler Gerver's abzuleitender Irrthum zu berichtigen: Die Formel des orthotoluidinsulfosauren Bariums ist nicht, wie Gerver angiebt, $[C_7 H_8 N S O_3]_2 Ba, 3 H_2 O$, sondern



und zu Zahlen, welche dieser letzten Formel entsprechen, gelangt man auch, wenn man für 1.904 Gr., die Gerver zur Krystallwasserbestimmung des Salzes angewandt haben will, 0.904 Gr. setzt.

Die Orthotoluidinsulfosäure wurde in die Diazoverbindung und diese in die Bromsulfotoluolsäure übergeführt.

Bromsulfotoluolsäure. Sehr leicht lösliche sechsseitige Blättchen.

Kaliumsalz $C_7 H_6 Br S O_3 K, H_2 O$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Bariumsalz $[C_7 H_6 Br S O_3]_2 Ba, \frac{1}{2} H_2 O$. Warzige Krystalle.

Calciumsalz $[C_7 H_6 Br S O_3]_2 Ca, H_2 O$. Sternförmig vereinigte Blättchen.

Bleisalz $[C_7 H_6 Br S O_3]_2 Pb, 2 H_2 O$. Zu Warzen vereinigte kurze Nadeln.

Kupfersalz $[C_7 H_6 Br S O_3]_2 Cu, 3 H_2 O$. Mikroskopische Tafeln. Chlorür. Gefiederte Krystalle, die bei 53° schmelzen.

Amid. Je nach den Lösungsmitteln, aus denen es krystallisirt, lange Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Krystallisationen zwischen 134° und 137° lag.

Die von Hübner und Post¹⁾ untersuchte Orthobrommetasulfotoluolsäure lieferte ein Chlorür und Amid, welche nach der Beschreibung mit den von mir untersuchten übereinstimmten; aber der Krystallwassergehalt der meisten Salze wurde anders gefunden.

Aus der Bromsulfotoluolsäure wurde durch Behandlung mit Natriumamalgam das Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht und eine

Sulfotoluolsäure gewonnen, die beim Eindampfen der Lösung als krystallinisch erstarrender Syrup zurückblieb. Die Salze waren alle leicht löslich.

Kaliumsalz $C_7 H_7 S O_3 K, 2 H_2 O$. Aus Alkohol dünne hygroskopische Blättchen.

Bariumsalz $[C_7 H_7 S O_3]_2 Ba, 2 H_2 O$. Kleine Warzen.

1) Annalen der Chemie 169, 34.

Bleisalz $[\text{C}_7 \text{H}_7 \text{SO}_3]_2 \text{Pb}, 2 \text{H}_2 \text{O}$. Kurze zu Warzen vereinigte Nadeln.

Chlorür. Nicht krystallisirendes Oel.

Amid. Ziemlich grosse Blätter, bei 104° schmelzend.

Aus der Orthobrommetasulfotoluolsäure von Hübner und Post erhielt Müller ¹⁾ die Metasulfotoluolsäure, welche mit der hier beschriebenen Säure identisch erklärt werden müsste, wenn sich nicht eine Differenz im Schmelzpunkte des Amids fände, den Müller bei $90\text{--}91^\circ$ liegend fand.

Derselbe Chemiker verwandelte die Bromsulfotoluolsäure in die Nitrobromsulfotoluolsäure, deren

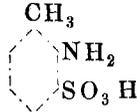
Bariumsalz $[\text{C}_7 \text{H}_5 \text{BrNO}_2 \text{SO}_3]_2 \text{Ba}, 2 \text{H}_2 \text{O}$ zusammengesetzt war. Bei gleicher Behandlung erhielt Pagel aus seiner Säure ein nitrobromsulfotoluolsaures Barium von derselben Zusammensetzung.

Diese Nitrosäure wurde in die

Amidosäure übergeführt, die in mikroskopischen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirte und deren

Bariumsalz $[\text{C}_7 \text{H}_5 \text{BrNH}_2 \text{SO}_3]_2 \text{Ba}, \text{H}_2 \text{O}$ in Nadeln anschoss.

Am meisten Wahrscheinlichkeit hat nach den vorstehenden Untersuchungen die Annahme, dass die aus Orthotoluidin und Schwefelsäure sich bildende Säure Orthotoluidinmetasulfosäure



ist, und dass die hiermit nicht im Einklang stehenden Thatsachen auf Beobachtungsfehlern beruhen, die bei nochmaliger, mit genügendem Material ausgeführter sorgfältiger Prüfung schwinden werden.

Pagel hat auch die von Weckwarth ²⁾ beschriebene Diazverbindung der Paramidoorthosulfotoluolsäure, welche beim Auflösen letzterer in rauchender Salpetersäure sich bildet, untersucht. Es ist nicht anzurathen, sie im Sommer darzustellen, weil nur in sehr niedriger Temperatur keine Zersetzung der salpetersauren Lösung eintritt.

Aus der Nitrodiazverbindung entsteht beim Kochen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 250 Mm. hohen Quecksilbersäule die

Nitrosulfotoluolsäure, die in sternförmig gruppirten, sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Ihr

Bariumsalz $[\text{C}_7 \text{H}_6 \text{NO}_2 \text{SO}_3]_2 \text{Ba}, 2\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$ bildet schön roth gefärbte, büschelförmig vereinigte Nadeln.

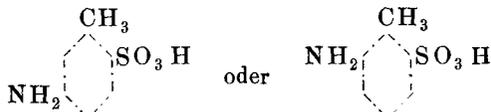
¹⁾ Annalen der Chemie 169, 47.

²⁾ Annalen der Chemie 172, 202.

Durch Reduction mit Schwefelammonium wird sie in Amidosulfotoluolsäure verwandelt, welche in schwer löslichen kleinen Nadeln auftritt und deren

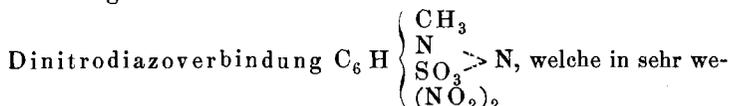
Bariumsalz $[\text{C}_7 \text{H}_6 \text{NH}_2 \text{SO}_3]_2 \text{Ba}$, $2\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}$ in leicht löslichen kleinen Prismen anschießt.

Diese Amidosäure ist verschieden von allen bekannten isomerischen Verbindungen, daher ihre Structur



sein muss.

Zugleich mit der Nitrodiazoverbindung und zuweilen in vorherrschender Menge entsteht eine



nig beständigen, gelben Krystallen aus der salpetersauren Lösung der Paramidoorthosulfotoluolsäure sich abscheidet.

Die in diesen Berichten (Bd. VII, S. 451) von mir mitgetheilte Beobachtung Weckwarth's, dass beim Kochen der Metabromorthosulfotoluolsäure das Brom als Bromsilber abgeschieden wird und eine Kresolsulfosäure entsteht, ist ebenfalls von Pagel genauer geprüft. Die Abscheidung von Bromsilber hat seine Richtigkeit, aber trotz vielfach modificirter Versuche gelang es nicht, der Kresolsulfosäure habhaft zu werden. — Hayduck hat dieselben Versuche mit den gebromten Sulfotoluolsäuren, die sich von der Orthoamidoparasulfotoluolsäure ableiten, ausgeführt, konnte jedoch die Abscheidung von Bromsilber nicht constatiren.

Greifswald, den 20. October 1874.

404. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber den Zusammenhang substituirtter Benzole und Phenole.

(Eingegangen am 23. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Es lagen bis jetzt keine Versuche vor, welche erkennen liessen, in welcher Beziehung die verschiedenen Chlornitrobenzole und die daraus entstehenden Chloraniline zu den Chlorphenolen, Dichlorbenzolen u. s. w. stehen. Für die Theorie aromatischer Verbindungen sind diese Verhältnisse aber von grösster Bedeutung,