

ersten Nomenclatur anerkannt hat, indem er in der ausführlichen Abhandlung diese Namen abgeändert. Dies Ungenügende bemerkten natürlich auch wir und schlugen daher einige Aenderungen der Namen vor. Wir suchten das in einer für Hrn. W. Heintz am wenigsten unangenehmen Form zu machen, was ihm leider ganz entgangen ist.

2) Die von uns vorgeschlagene Bezeichnung der Hydramine findet bekanntlich schon Anwendung bei gewissen sauerstoffhaltigen Ammoniakderivaten des Glycols. Wir finden daher folgende Worte des Hrn. W. Heintz nicht passend: „Was hat es ferner für einen Sinn, für die aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Ammoniak entstehende Basis den Namen Diacetonhydramin zu wählen, während eine Dehydroverbindung dieser Basis gar nicht bekannt ist und zufolge der Zersetzbarkeit derselben schwerlich je daraus wird erhalten werden können“. (Diese Ber., S. 1520.) Das Unpassende dieser Worte tritt noch deutlicher hervor, wenn man es mit dem vergleicht, was Hr. W. Heintz selbst in seiner ausführlichen Abhandlung über Dehydrodiacetonamin sagt: „Es ist mir wahrscheinlich, dass das zum Entwässern benutzte geschmolzene Kalihydrat schon in der Kälte auf die Basis (Diacetonamin) so einwirkt, dass sich aus derselben Wasser ausscheidet. Dann muss eine dem Dehydrotriacetonamin entsprechende Basis, das Dehydrodiacetonamin entstehen, welche ich bisher freilich noch nicht beobachtet habe“.

Den 25. December 1874.

509. C. Böttiger: Beitrag zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- und Triderivaten des Benzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute zu Bonn.)

(Eingegangen am 23. Decbr.)

Durch hereingebrochene Ferien an der Fortsetzung einer von mir im hiesigen Institute begonnenen grösseren Untersuchung verhindert, sehe ich mich veranlasst, diese vorläufige Mittheilung in wenig abgerundeter Form der Gesellschaft schon jetzt vorzulegen.

Eine grosse Anzahl der in den letzten Jahren veröffentlichten chemischen Arbeiten handelt von derstellungsfrage der Seitenketten aromatischer Verbindungen, namentlich erfreuten sich die Biderivate des Benzols eines eingehenden Studiums, so dass wir in den Stand gesetzt sind, theoretische Voraussagungen, mit grösserer Sicherheit wie ehemals, durch den Versuch zu realisiren. Ich glaubte nun auf Grund dieser gewonnenen, grösseren Stabilität berechtigt zu sein, das Studium der Ortsfrage der Triderivate in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen und durch Herstellung neuer Uebergänge zwischen Bi- und

Triderivaten manche Frage noch sicherer zu beantworten, als dies bislang geschehen konnte.

Zum Ausgangspunkte meiner Untersuchung wählte ich die Sulfosäuren, welche sich von den verschiedenen Brombenzoësäuren herleiten (einstweilen Meta- und Para-Säure) und folgende Reactionen.

Behandeln mit Natriumamalgam. Durch Elimination des Broms gelangt man zu verschiedenen Sulfobenzoësäuren, von welchen eine genau, die beiden anderen nur unvollkommen bekannt sind.

Schmelzen mit Kalihydrat. Diese Reaction scheint zu Ortsbestimmungen zulässig zu sein, da neben meist übereinstimmenden Resultaten die Ausbeuten zufriedenstellende sind. Von den 6 theoretisch möglichen oder 4 bekannten Modificationen erhielt man eine oder die andere.

Schmelzen mit ameisensaurem Natron. Wenn die Zulässigkeit der Platzangaben von der Ausbeute der Reaction abhängig gemacht wird, so scheint dieses Verfahren verwerflich.

Sulfometabrombenzoësäure. Zur Darstellung der Peligot'schen Brombenzoësäure (1:3) diente das von Angerstein und Friedburg modificirte Reinecke'sche Verfahren, Erhitzen von Brom mit Benzoësäure und Wasser auf 200° . Angerstein und Friedburg stellten die Säure zuerst in reinem Zustande dar; sie überzeugten sich durch eingehendes Studium von der Abwesenheit gleichzeitig auftretender Isomeren¹⁾.

Rötters van Lennep²⁾ hat bereits die Sulfosäure dargestellt. Sie entsteht beim Einleiten von SO_3 in mit etwas rauchender Schwefelsäure befeuchtete Brombenzoësäure und mehrtägiges Erhitzen des verflüssigten Produktes auf ca. 180° , jedoch immer nur zu einem gewissen Theil. Der genannte Autor hat nachgewiesen, dass seine Säure ein einheitliches Individuum ist, hat Salze dargestellt und einige anderweitige Reactionen ausgeführt. Ich kann seine Angaben bestätigen,

¹⁾ Auch ich habe das erhaltene Produkt einer genaueren Untersuchung gewürdigt und möchte Folgendes anführen. Das metabrombenzoësäure Baryum ist in Wasser ungemein schwer, in gewöhnlichem, namentlich heissem Alkohol leichter löslich. Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist ungeeignet, sie aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, oder die wässrige Lösung ihrer Salze dem Sonnenlichte auszusetzen. In letzterem Falle röthen sich farblose Flüssigkeiten. Die Lösung des orthobrombenzoësäuren Baryum's kann nach Zincke's Beobachtung zum Syrup verdunstet werden, ohne dass Abscheidung erfolgt, dagegen gewinnt man das Salz leicht in Nadeln krystallisirt beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung. Die Orthosäure ist in heissem Wasser viel leichter löslich wie die Metasäure und wird in langen, schönen Nadeln gewonnen. In der That brachte mich die Benutzung dieser Momente in den Besitz einer kleinen Menge Säure, welche ich unzweifelhaft als Orthosäure anspreche, obgleich es mir nicht gelang, von der sichtlich noch etwas verunreinigten Substanz den richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen. Ich fand $149-151^{\circ}$. Die Menge dieser Säure, welche neben 200 Gramm Metasäure gebildet wurde, betrug 0.1 Gr.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1871.

behalte mir jedoch die Darstellung einiger Salze und Aether vor. Beim Behandeln dieser Säure mit Natriumamalgam gelingt es leicht ihr Brom zu entziehen und eine Sulfobenzoëssäure zu erhalten. Das Natriumsalz derselben lässt sich dadurch isoliren, dass man in die alkalische Flüssigkeit Kohlensäure bis zur Sättigung einleitet, zur Trockne bringt und den Rückstand mit siedendem, gewöhnlichen Alkohol auszieht. Bromnatrium und kohlensaures Natron bleiben grösstentheils zurück.

Um zu entscheiden, welche von den 3 möglichen Modificationen der Sulfobenzoëssäuren vorlag, glaubte ich durch ein vergleichendes Studium, Ueberführung in die Oxysäuren, am ehesten zum Ziele zu gelangen. Von Sulfobrombenzoëssäuren, worin COOH und Br sich in der Stellung 1 : 3 befinden, sind theoretisch 4 Modificationen möglich, sie führen zu allen 3 Sulfobenzoëssäuren. Die Metasulfobenzoëssäure ist schon lange Zeit bekannt, die Ortho- und Parasäure dagegen nur oberflächlich durch einen vorläufigen Versuch von Ira Remsen¹⁾, welcher beide durch Oxydation von o- und p-Toluolsulfosäure mit saurem chromsauren Kali und H_2SO_4 erhalten hatte. Da die von Remsen versprochenen weiteren Mittheilungen bis heute nicht erfolgt sind, fühlte ich mich veranlasst seine Versuche aufzunehmen. Ich glaubte zur Oxydation verdünnte Salpetersäure verwenden zu können, muss jedoch gestehen, dass der Erfolg nicht der erwartete war. Bei sichtbarer lebhafter Einwirkung bildeten sich merkwürdiger Weise eine solche Menge Nitroderivate, dass mir die Isolirung der Sulfobenzoëssäure einstweilen nicht gelang. (Diese Nitrokörper, welche prächtig krystallisirte Kali- und Baryum-Salze liefern, sind die von Märcker²⁾, Church³⁾, Otto, Jaworsky⁴⁾ Beck⁵⁾ und A. Wolkoes⁶⁾ beschriebenen Nitrotoluolsulfosäuren). Ein vorläufiger Versuch eine kleine Menge übriggebliebenes p-toluolsulfos. Kali mit Chromsäure, bei Zufügung der zur Bindung des Kali nothwendigen Menge H_2SO_4 , zu oxydiren, verlief augenscheinlich gut. Zur Weiterführung bedarf es jedoch der Neudarstellung der Kalisalze der beiden Toluolsulfosäuren. Die hier beregten Schwierigkeiten scheinen Remsen veranlasst zu haben, von der Fortsetzung seiner Versuche abzusehen. —

Nach einigem Studium lieferte das Schmelzen mit Kalihydrat günstige Ausbeute. Man erhält eine Dioxybenzoëssäure, über deren Merkmale ich mich in einer späteren Mittheilung eingehender verbreiten werde.

1) Zeitschrift für Chemie 1871.

2) Annalen Bd. 136, 83.

3) Jahrb. 1855, 634.

4) Zeitschr. 1865.

5) Desgl. 1869.

6) Desgl. 1871.

Durchgeführt habe ich den Schmelzversuch mit ameisensaurem Natron. Hierbei scheint es mir, um einigermaassen Ausbeute zu erzielen, besonders darauf anzukommen, dass man mit kleinen Mengen operirt und die Temperatur sehr allmähig bis zu beginnender Bräunung des Produktes steigert. Nach dem Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure, Ausschütteln der schwachbraun gefärbten Lösung mit Aether, Verdunsten desselben, erhielt ich bei 5 Operationen constant eine kleine Menge einer in kaltem Wasser schwer löslichen Säure. Um eine geringe schleimige Verunreinigung zu entfernen, kochte ich die wässrige Lösung mit Thierkohle und filtrirte. Das Filtrat schied beim Erkalten ein weisses Pulver aus, welches ohne Kohle abzuscheiden sublimirt werden konnte und über 300° schmolz. Die mit Ammoniak erzielte neutrale Lösung der Säure giebt mit BaCl^2 einen in kaltem Wasser fast ganz, in heissem ungemein schwer löslichen Niederschlag. Beim Versetzen der heissen, wässrigen Säurelösung mit BaCl^2 entsteht beim Erkalten eine nadelförmige Krystallisation des sauren Salzes. Alle diese Eigenschaften charakterisiren die Substanz als Trimesinsäure. Legt mau diesem Resultate einigen Werth bei, was allerdings wegen der ungemein kleinen Ausbeute problematisch sein dürfte, so kann man den Seitenketten in der angewandten Sulfobrombenzoësäure die Stellung 1 : 3 : 5 zuertheilen. Demnach müsste das oben erwähnte sulfobenzoësäure Natron das Salz der lang bekannten Metasäure sein, wie sich leicht ergründen lassen wird. Trifft dies zu, so gewinnt die Schmelzreaction mit ameisensaurem Natron an Verwendbarkeit zu theoretischen Voraussagungen.

Sulfoparabrombenzoësäure. Eine derartige Säure ist von G. Weiss¹⁾ bereits durch Oxydation von Sulfobromtoluol in kleiner Menge erhalten worden. Er beschreibt sie als ein an der Luft zerfliessliches, krystallinisches Magma, ihr Baryumsalz als in Wasser ungemein leicht lösliche Blättchen, und giebt den Seitenketten aus Gründen, welche ich hier nicht auseinander setze, die Stellung 1 : 2 : 4. Solcher Säuren können im Allgemeinen nur noch eine entstehen, nämlich 1 : 3 : 4.

Die von mir verwendete Parabrombenzoësäure verdanke ich der Güte des Hrn. Zincke. Hr. Koch im hiesigen Laboratorium stellte mir neuerdings eine beträchtliche Menge dieser Säure zur Verfügung. Ich spreche den genannten Herren meinen besten Dank aus.

Die Einführung der Sulfogruppe in die Parabrombenzoësäure vollzieht sich viel leichter und vollständiger als dies bei der Metasäure der Fall ist. Eintägiges Erwärmen der mit SO_3 verflüssigten Substanz auf 160° führt sie völlig in das erwartete Produkt über. Die Sulfosäure wurde in das Baryumsalz übergeführt. Dasselbe erwies sich als ein Gemenge eines in Wasser sehr schwer und eines darin unge-

¹⁾ Annalen Bd. 169, 28.

mein leicht löslichen Salzes. Es waren demnach 2 Modificationen Sulfo Säure entstanden, und ist das zuletzt erwähnte Salz jedenfalls mit dem von G. Weiss erhaltenen identisch. Dass dieser Autor bezüglich seiner Annahme der Stellung der Seitenketten in seiner Säure Recht haben kann, ergibt sich schon daraus, wenn man den gegenseitigen Einfluss der in den Kern eingetretenen Reste und deren Wirkung auf das Gesamtverhalten der Substanz in Betracht zieht. Die das lösliche Baryumsalz liefernde Säure ist Hauptprodukt und verdient, da sie noch ganz unbekannt ist, ein eingehenderes Studium. Das neutrale Baryumsalz krystallisirt in durchsichtigen, grossen, in heissem Wasser leichter wie in kaltem löslichen, harten Aggregaten, deren Form sich vielleicht an ausgebildeten Individuen wird bestimmen lassen. Es hält 3 Moleküle Wasser, deren letzter Antheil erst bei 220° entweicht. Das saure Salz ist ebenfalls schwer löslich, es schießt beim Erkalten der mit Salzsäure versetzten heissen Lösung des neutralen Salzes in harten Nadeln an. Die Analyse des bei 200° getrockneten Salzes ergab einen Gehalt von 2 Molekülen Wasser. Das Kupfersalz wurde durch Wechselerzsetzung aus dem Baryumsalz gewonnen, es ist im Wasser ungemein leicht löslich und wird in prächtigen, langen, breiten, blauen Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser einschliessen, gewonnen. Der Wassergehalt wurde aus dem Gewichtsverlust, den das Salz bei 130° erfuhr, bestimmt, da es bei 150° geringe Zersetzung gezeigt hatte. Um die Wasserbestimmungen zu controlliren, wurden die lufttrockenen Salze gleichfalls analysirt. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, wird nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und im Exsiccator bis zu geeigneter Concentration, in langen, dicken, durchsichtigen Prismen erhalten. Andere Salze dieser und auch der Weiss'schen Säure, sowie Aether, habe ich einstweilen wegen Mangel an Zeit nicht dargestellt, werde aber nicht ermangeln dies in aller Kürze nachzuholen. Desgleichen konnte ich mit beiden Säuren die oben erwähnten Reactionen noch nicht durchführen, hoffe aber auch hierüber in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

510. O. Wallach und A. Boehringer: Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. December.)

Nachdem der Eine von uns nachgewiesen hatte ¹⁾, dass bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Diäthyloxamid eine starke,

¹⁾ O. Wallach, diese Ber. VII, 326.