

102. C. Goslich: Ueber Bromsulfo benzolsäure.

(Eingegangen am 18. März; vorgetrag. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den im hiesigen Laboratorium dargestellten, isomeren Bromsulfo benzolsäuren habe ich eine — die schon früher von Couper¹⁾, Garrick²⁾, Hübner und Alsberg³⁾, Wölz⁴⁾ u. A. beobachtete, beim Auflösen des Brombenzols in rauchender Schwefelsäure entstehende — einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Ich werde sie zur Unterscheidung von den andern δ -Bromsulfo benzolsäure nennen.

Auf ihre Darstellung brauche ich hier nicht einzugehen, da ich sie genau ebenso wie jene Chemiker durch Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure erhielt. Um aber zu entscheiden, ob bei dieser Operation nicht isomere Säuren sich bilden, wurde das Bariumsalz in 8 Fractionen krystallisirt und die Löslichkeit derselben bestimmt. Sie war bei allen die gleiche.

100 CC. Lösung bei 12° enthalten 2.7 Gr. des trockenen Salzes. Und da auch in der Krystallform kein Unterschied wahrzunehmen war, so folgt daraus, dass ich mit einer einheitlichen Säure zu thun hatte.

Die von mir untersuchten Salze sind:

Ammoniumsalz, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$ Grosse, wasserhelle Säulen.

Kaliumsalz, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 K \end{array} \right.$ Feine, weisse Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ba. Grosse, glänzende Blätter.

Calciumsalz, $\left[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ca, 2 H₂O. Warzenförmig gruppirte Krystalle.

Bleisalz, $\left[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Pb, 2 H₂O. Warzenf. gruppirte Blättchen.

Das Chlorür, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$ krystallisirt aus Aether in grossen, durchsichtigen, dem Axinit ähnlichen Krystallen. Schmelzp. 75°.

Das Amid, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$, krystallisirt in Nadeln, die bei 160—161° schmelzen.

Das Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Resorcin.

Nitrobromsulfo benzolsäure. Das bromsulfo benzolsaure Barium wird in concentrirte Salpetersäure (1.5) eingetragen, und die vom

¹⁾ Annalen der Chemie 104, 266.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, 549.

³⁾ Annalen der Chemie, 156, 329.

⁴⁾ ibid. 168, 88.

salpetersauren Barium getrennte Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Aus dem Rückstand wird das Bariumsalz und aus diesem die übrigen Salze dargestellt.

Ammoniumsalz, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$ · Schöne, gelbe Blättchen, die sich bei 180^0 zersetzen.

Kaliumsalz, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 K \end{array} \right.$ Schwer lösliche, gelbe Blättchen.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$, $1\frac{1}{2} H_2 O$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

Calciumsalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ca$, $2\frac{1}{2} H_2 O$. Fast weisse, feine Nadeln.

Bleisalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb$, $2 H_2 O$. Gelbe, warzenförmig gruppirte Nadeln.

Das Chlorür, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$, war aus Aether nicht in vollkommen reinen Krystallen zu erhalten, daher der Schmelzpunkt, 55^0 , nur annähernd richtig ist.

Das Amid, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$, krystallisirt in hellgelben, glimmerartig glänzenden Blättchen, die bei 177^0 schmelzen.

Amidobromsulfobenzolsäure, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 H \end{array} \right.$. Das Ammoniumsalz der vorhergehenden Säure wird mit Schwefelammonium reducirt. — Weisse, feinkörnige Krystalle.

Das Barium- und Bleisalz sind in Wasser äusserst schwer lösliche, unkrystallinische Pulver.

Beim Erhitzen der Amidobromsulfobenzolsäure mit Jodwasserstoffsäure auf $120 - 130^0$ wird das Br durch H ersetzt und es entsteht eine in feinen Nadeln krystallisirende

α -Amidosulfobenzolsäure, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$, welche identisch ist mit der schon früher durch Reduction der Nitrosulfobenzolsäure gewonnenen Verbindung. Da ihre Beschreibung Gegenstand eines in einigen Tagen folgenden Berichtes sein wird, unterlasse ich es, hier näher auf sie einzugehen.

Nitroamidobromsulfobenzolsäure. Die Nitrobromsulfobenzolsäure wird mit weingeistigem Ammoniak auf 180^0 erhitzt, das Ammoniak

verdunstet und der Rückstand mit Bariumhydrat gekocht. Das Bariumsalz dient zur Darstellung der übrigen Salze.

Ammoniumsalz, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$. Kleine, gelb gefärbte Krystalle.

Kaliumsalz, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$, $H_2 O$. Kleine, gelb gefärbte Krystalle.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ba, $2\frac{1}{2} H_2 O$. Gelbe Blättchen.

Bleisalz, $\left[C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Pb, $2 H_2 O$. Büschelförmig gruppirte, breite, gelbe Nadeln.

Das Chlorür, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$, krystallisirt aus Aether in grossen, rhombischen Tafeln, die bei $59-60^\circ$ (annähernd) schmelzen.

Das Amid, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$, bildet fast weisse Nadeln, die bei $155-156^\circ$ schmelzen.

Die in Alkohol suspendirte Nitroamidofenylsulfobenzolensäure wird beim Einleiten salpetriger Säure in die Diazoverbindung (mikroskopische Tafeln) verwandelt, welche mit absolutem Alkohol zersetzt liefert α -Nitrosulfobenzolensäure. Dieses ist die schon von andern Chemikern beschriebene Säure.

Ammoniumsalz, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$. Feine, gelbe Nadeln.

Kaliumsalz, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$. Gelbe Nadeln.

Bariumsalz, $\left[C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ba, $H_2 O$. Meist warzenförmig gruppirte, gelbe Nadeln.

Das Chlorür, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$, krystallisirt aus Aether in grossen, durchsichtigen Prismen, die bei 61° schmelzen.

Das Amid, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$, bildet feine, weisse Nadeln, die bei $160-161^\circ$ schmelzen.

Diese α -Nitrosulfobenzolensäure giebt bei der Reduction mit Schwefelammonium — wie vorher zu sehen war — dieselbe α -Amidofenylsulfobenzolensäure, welche aus der Nitrobromfenchylsulfobenzolensäure nach Ersetzung der Gruppe NO_2 durch NH_2 und Substitution des Br durch H sich gebildet hatte.

Greifswald, 17. März 1875.