

Hülfe der sauren Baryumsalze trennen. Ich wies die Orthosäure nach durch Schmelzen ihres Kalisalzes mit Kali- und Natronhydrat; in jedem Falle erhielt ich Salicylsäure. —

Von der Sulfoparabrombenzoesäure habe ich noch dargestellt und untersucht das Blei-, Zink-, Magnesium-, Kalk-, Silber- und Kaliumsalz, und zeichnen sich namentlich das Blei- und Magnesiumsalz durch Schönheit der Krystallform aus.

Bonn, 5. März 1875.

### 109. M. Hayduck: Ueber eine neue Amidosulfotoluolsäure.

(Eingegangen am 22. März.)

Bekanntlich bilden sich bei Behandlung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure, Nitriren der Sulfotoluolsäuren und Reduciren der Nitrosulfotoluolsäuren zwei Amidosäuren, — Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure —, welche schon genau untersucht sind. In den Mutterlaugen, aus welchen sich die Paramidoorthosulfotoluolsäure abgeschieden hat, ist nun noch eine dritte Säure in sehr geringer Menge enthalten, die von dem sie begleitenden Salmiak durch Waschen mit wenig kaltem Wasser befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Diese Amidosulfotoluolsäure,  $C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$ ,  $H_2O$ , krystallisirt in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sehr leicht in heissem Wasser und auch ziemlich reichlich in kaltem Wasser löslich sind.

Das Bariumsalz,  $\left[ C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$ , wird durch Weingeist aus der concentrirten, wässrigen Lösung in feinen Blättchen gefällt.

Das Bleisalz zersetzt sich vollständig beim Eindampfen seiner Lösung.

Zur Darstellung der Diazoverbindung muss die Säure in kalt gehaltenem, absoluten Alkohol suspendirt werden. Beim Einleiten salpetriger Säure entsteht dann ein dicker Krystallbrei, der abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Diazoverbindung bildet feine, mikroskopische Nadeln, die sich beim Erwärmen mit Alkohol, Wasser und Säuren unter Stickgasentwicklung zersetzen. Bromwasserstoffsäure setzt sich mit ihr um zu

Bromsulfotoluolsäure, deren

Bariumsalz  $\left[ C_7H_6 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$ ,  $H_2O$  zusammengesetzt ist und in kleinen, kugelförmigen Massen anschießt.

Das Chlorür der Bromsulfotoluolsäure ist ein allmählig krystallinisch erstarrendes Oel.

Das Amid krystallisirt aus Aether-Weingeist in kleinen, warzenförmig zusammengehäuften Blättchen, schmilzt noch nicht bei 230°, sondern erst beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Diese Versuche sind hinreichend, die Verschiedenheit der Amidosulfotoluolsäure und Bromsulfotoluolsäure von den bisher bekannten Isomeren zu beweisen.

Greifswald, den 21. März 1875.

### 110. C. Liebermann und F. Palm: Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Abkömmlingen der Pikrinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obwohl die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen fortdauernd zur Erkennung und Trennung der Letzteren benutzt werden, so fehlt doch bisher jede nähere Kenntniss über die Natur dieser Verbindungen und den Grund ihres Entstehens. Gewöhnlich werden sie als lose Doppelverbindungen aufgefasst. Versucht man aus der Constitution der Componenten eine Vorstellung über den atomistischen Bau dieser Verbindungen zu gewinnen, so wird man dazu geführt, den in der Pikrinsäure enthaltenen Nitrogruppen (vielleicht ihrer Zahl und Stellung wegen) den wesentlichen Antheil an der Bildung dieser Verbindungen zuzuschreiben, zumal die einzige, der Pikrinsäure in ihrem Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe ähnliche Substanz, Fritzsche's Reactif, gleichfalls (zwei) Nitrogruppen enthält. Bei der salzartigen Natur der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe bleibt jedoch die Mitbetheiligung des Hydroxyls der Pikrinsäure bei der Reaction nicht ausgeschlossen.

Um die Frage nach dem Wirkungswerth des Hydroxyls der Pikrinsäure hierbei zu entscheiden, kann man wegen der überaus leichten Zerlegbarkeit der Pikrinsäurekohlenwasserstoffe in ihre näheren Bestandtheile nicht an einen Austausch des Hydroxyls in den fertigen Verbindungen denken. Wir haben daher versucht, in wie weit hydroxylfreie Abkömmlinge der Pikrinsäure ähnliche Doppelverbindungen zu bilden im Stande sind, und haben unsre Erwartung, auch bei mangelndem Hydroxyl ähnliche Verbindungen entstehen zu sehen, am Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) und am Trinitranilin (Pikramid) bestätigt gefunden.

Um die Verbindungen des Pikrylchlorids mit Kohlenwasserstoffen zu erhalten, braucht man nur concentrirte alkoholische Lösungen derselben zusammenzubringen und wenn nöthig einen Theil des Alkohols abzdampfen. Die Verbindungen krystallisiren beim Erkalten in schönen, lebhaft gefärbten, langen Nadeln; sie lassen sich ohne Zersetzung mit wenig Alkohol auswaschen und aus demselben Mittel