

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 4, 5.  
*Bulletin de la Société chimique de Paris.* No. 7.  
*Moniteur scientifique Quesneville.* Avril.  
*Revue hebdomadaire de Chimie.* No. 7—11.  
*Revue scientifique.* No. 39—41.  
*Journal of the Chemical society.* March.  
*Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 5.  
*The American Chemist.* No. 6, 8.

Durch Kauf:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 215. No. 4, 5.  
*Comptes rendus.* No. 11—13.

## Mittheilungen.

### 127. H. Limpricht: Ueber die Amidosulfobenzolsäure.

(Eingegangen am 5. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus den drei isomeren Nitrosulfobenzolsäuren, über welche ich in meiner letzten Mittheilung berichtet habe, lassen sich leicht drei isomere Amidosulfobenzolsäuren durch Reduction mit Schwefelammonium gewinnen, deren Reinigung keine Schwierigkeiten hat, wenn man von den reinen Nitrosulfobenzolsäuren ausgeht. Wendet man jedoch das Gemenge dieser letzteren an, so krystallisirt zuerst nadelförmige  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure aus, welcher sich bei der letzten Krystallisation solidere Krystalle der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Amidosäure beimengen. Eine Trennung muss dann durch Auslesen der solideren Krystalle oder Abschleimmen der feinen Nadeln bewirkt werden.

$\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure, von A. Berndsen.

Diese Säure ist zuerst von Laurent<sup>1)</sup>, später von Schmitt<sup>2)</sup>, V. Meyer und Stüber<sup>3)</sup> und H. Rose<sup>4)</sup> dargestellt, aber nicht genau untersucht worden.

Sie krystallisirt in feinen, wasserfreien Nadeln oder in solideren Prismen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , welche langsam verwittern, löst sich ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol und Aether. Das Bariumsalz giebt mit Bromwasser keinen Niederschlag.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{c} N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$ ,  $6 H_2 O$ . Leicht lösliche Säulen.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{c} N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb$ . Schwer lösliche, grosse Prismen.

1) Jahresbericht 1850, 418.

2) Annalen 120, 164.

3) ibid. 165, 164.

4) Diese Ber. V, S. 41.

Die  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure entwickelt beim Erwärmen mit oxydirenden Substanzen kein Chinon. — Beim schmelzen mit Kalihydrat tritt ausser Anilin keine gut characterisirte Verbindung auf.

Mit Brom entsteht, je nachdem man auf 1 Mol. der Säure 2 oder 3 Mol. anwendet Di- oder Tribromamidosulfobenzolsäure, aber kein Tribromanilin.

$\alpha$ -Dibromamidosulfobenzolsäure,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ N H_2 \\ S O_3 H \end{array} \right.$  Kleine,

weisse Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser.

Kaliumsalz,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ N H_2 \\ S O_3 K \end{array} \right.$ ,  $H_2 O$ . Leicht lösliche Blättchen.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right. \right]_2$  Ba,  $6 H_2 O$ . Leicht lösliche, an der Luft verwitternde Säulen.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right. \right]_2$  Pb. Leicht lösliche Blättchen.

Die Diazoverbindung,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ N \\ SO_3 \end{array} \right. N$ , besteht aus hellgelben, mikroskopischen Nadeln.

$\alpha$ -Tribromamidosulfobenzolsäure,  $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ N H_2 \\ S O_3 H \end{array} \right.$ ,  $H_2 O$ .

Farblose, mikroskopische Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right. \right]_2$  Ba,  $9 H_2 O$ . Schwer lösliche, kleine Tafeln.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right. \right]_2$  Pb,  $9 H_2 O$ . Schwer lösliche Blättchen.

Zur Darstellung der Diazoverbindung der  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure wird durch die heiss gesättigte, wässrige Lösung der Säure während des Erkaltens salpetrige Säure geleitet, bis die zuerst sich abscheidende Amidosäure wieder vollständig gelöst ist. Nach 24stündigem Stehen in niedriger Temperatur hat sich die Diazoverbindung abgesetzt, welche auf einem Filter gesammelt und nach dem Abgießen noch feucht verarbeitet wird, weil sie vollkommen trocken leicht explodirt. Durch eine Explosion von etwa 10 Grm. der trocknen Diazoverbindung bei Berührung mit einem Hornspatel wurde ich bedeutend im Gesicht und an den Händen verletzt. Auch die an-

den Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen vollkommen den der übrigen Glieder dieser Gruppe. Dass V. Meyer und Stüber sie abweichend fanden erklärt sich daraus, dass sie nicht die reine Diazoverbindung, sondern ein Gemenge derselben mit unveränderter Amidosulfobenzolsäure unter Händen hatten.

**$\alpha$ -Bromsulfobenzolsäure.** Die Diazoverbindung liefert beim Eindampfen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ein Gemenge von  $\alpha$ -Bromsulfobenzolsäure und Sulfophenolsäure, welches nach dem Neutralisiren mit kohlenurem Barium Krystalle von  $\alpha$ -bromsulfobenzol-saurem Barium und eine nicht krystallisirende Mutterlauge von sulfophenolsaurem Barium giebt

Ammoniumsalz. Sehr leicht lösliche, warzige Krystalle.

Kaliumsalz,  $C_6 H_5 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 K \end{array} \right.$ ,  $H_2 O$ . Kleine Warzen.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$ ,  $2 H_2 O$  und  $2\frac{1}{2} H_2 O$ . Kleine, schneeweisse Warzen.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb$ ,  $2 H_2 O$ . Wie das Bariumsalz.

$\alpha$ -Bromsulfobenzolchlorür ist ölförmig.

$\alpha$ -Bromsulfobenzolamid,  $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_2 N H_2 \end{array} \right.$ . Aus heissem Wasser feine Nadeln oder glänzende Blättchen, aus Weingeist solidere Prismen. Schmelzpunkt  $153^0 - 154^0$  <sup>1)</sup>.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert die  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure Resorcin.

$\alpha$ -Nitrobromsulfobenzolsäure bildet sich beim Eintragen des  $\alpha$ -bromsulfobenzolsauren Bariums in die concentrirteste Salpetersäure.

Ammoniumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 N H_4 \end{array} \right.$ . Lange, gelbe Säulen.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_3 Ba$ ,  $3 H_2 O$ . Kleine, gelbe Prismen

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_3 Pb$ ,  $3 H_2 O$ . Gelbe Warzen.

Das  $\alpha$ -nitrobromsulfobenzolsaure Ammonium giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $180^0$

<sup>1)</sup> In diesen Ber. VII, S. 1352, sind die Schmelzpunkte der drei Bromsulfobenzolamide zu niedrig angegeben, nämlich zu  $156^0 - 149^0$  — und  $180^0$ , während sie sind  $159^0 - 153^0$  bis  $154^0$  — und  $186^0$ . Der Fehler wurde veranlasst durch die Ungenauigkeit des angewandten Thermometers, welches — wie sich sehr bald bei Vergleichung mit einem Normalthermometer herausstellte — die Temperaturen über  $100^0$  zu niedrig zeigte.

$\alpha$ -nitramidosulfobenzolsaures Ammonium, bei Behandlung mit Schwelammonium

$\alpha$ -amidobromsulfobenzolsaures Ammonium, beide Säuren werden untersucht.

Das aus der Mutterlauge des  $\alpha$ -bromsulfobenzolsauren Bariums gewonnene sulfophenolsaure Barium war nicht in eine zur Analyse geeignete Form zu bringen und ebensowenig das Kaliumsalz. Die freie Säure wurde deshalb mit concentrirter Salpetersäure in

Trinitrosulfophenolsäure verwandelt. Die freie Säure zum Syrup verdunstet, erstarrt zu einer schwach gelben Krystallmasse.

Kaliumsalz,  $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} (N O_2)_3 \\ O H \\ S O_3 K \end{array} \right.$ ,  $H_2 O$ . Ziemlich leicht lösliche, rothe Prismen.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H \left\{ \begin{array}{l} (N O_2)_3 \\ O H \\ S O_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$ ,  $3 H_2 O$ . Ziemlich leicht lösliche, zu Warzen vereinigte, gelbe Prismen.

$\beta$ -Amidosulfobenzolsäure oder Sulfanilsäure ist schon von mehreren Chemikern, vorzüglich von Schmitt bearbeitet, eine ausführliche Untersuchung derselben ist jetzt hier unternommen worden.

$\gamma$ -Amidosulfobenzolsäure, von A. Berndsen und H. Limpricht.

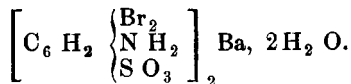
Die Säure krystallisirt in matten, soliden Rhomboëdern ohne Krystallwasser, oder in wasserhellen, vierseitigen Säulen und anderen Formen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welche nicht verwittern. Sie ist ausgezeichnet durch die häufig bei ihr vorkommenden schönen Farben, bald ist sie rein gelb, bald hellroth bis dunkelroth, bald violett gefärbt; durch Behandlung ihrer Lösung mit Thierkohle wird sie wieder entfärbt. In Wasser ist sie in der Kälte schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich. Das Bariumsalz giebt mit Bromwasser einen Niederschlag.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} N H_2 \\ S O_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$ . Ziemlich grosse, wasserhelle Krystalle.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} N H_2 \\ S O_2 \end{array} \right. \right]_2 Pb$ ,  $\frac{1}{2} H_2 O$ . Ziemlich schwer lösliche Blättchen oder Säulen.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit 2 Mol. Brom einen Niederschlag von Tribromanilin und das Filtrat mit Chlorbarium einen Niederschlag von

$\gamma$ -Dibromamidofenylsulfobenzolsäure Barium,



Schwer lösliche, kleine Nadeln.

Die Diazoverbindung wird durch Einleiten salpetriger Säure in die in Wasser suspendirte, fein zerriebene Amidosäure dargestellt. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln.

$\gamma$ -Bromsulfofenylsäure, aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure erhalten, scheint nicht zu krystallisiren.

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{S O}_3 \end{Bmatrix} \right]_2 \text{Ba}$ . Kleine, leicht lösliche Warzen,  $\gamma$ -Bromsulfofenylchlorür ist ölförmig.

$\gamma$ -Bromsulfofenylamid,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{S O}_2 \text{N H}_2 \end{Bmatrix}$ , krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in gezackten Prismen, die bei  $186^\circ$  schmelzen.

Das  $\gamma$ -bromsulfofenylsäure Kalium wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Resorcin verwandelt.

Von dieser  $\gamma$ -Amidofenylsulfobenzolsäure stand uns nur so wenig zu Gebote, dass wir vorläufig die Untersuchung auf die hier mitgetheilten Versuche beschränken mussten.

Greifswald, den 4. April 1875.

## 128. W. Weith: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak.

(Eingegangen am 8. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich tritt bei der Einwirkung von Holzgeist auf salzsaures Anilin mit grosser Leichtigkeit Methyl für Wasserstoff in das Anilin ein und führt diese Reaction in der Regel bis zur Bildung von Dimethylanilin. Der Vorgang beruht offenbar auf einer Spaltung des Anilinchlorhydrates in Anilin und Salzsäure, letztere, auf den Holzgeist einwirkend, erzeugt Chlormethyl, welches mit dem Anilin Methylanilin und Salzsäure liefert. Die regenerirte Salzsäure bildet neues Chlormethyl, das schliesslich mit Methylanilin reagirend, salzsaures Dimethylanilin entstehen lässt. Der Salmiak sollte sich gegen Methylalkohol dem Anilinchlorhydrat analog verhalten, und es schien mir von Interesse zu untersuchen, wie weit sich die Methylierung beim Erhitzen von Salmiak und Holzgeist treiben lasse. Ueber das Verhalten beider Körper zu einander liegen ältere Versuche von Berthelot<sup>1)</sup> vor. Derselbe fand, dass beim Erhitzen mit Holzgeist auf  $300^\circ$  sich

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [3] Bd. 38, S. 69.