

**321. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.**

(Eingegangen am 8. August.)

Ueber die drei isomeren Amidosulfobenzolsäuren und einige Derivate derselben habe ich S. 454 dieser Berichte einige Mittheilungen gemacht. Dort wurde schon erwähnt, dass diese Untersuchungen fortgesetzt würden, und hier sollen die Resultate des Sommersemesters auszugsweise veröffentlicht werden. Ich hätte gewünscht, noch einige Zeit damit warten zu können, um vorher einige Versuche wiederholen und andere zu Ende bringen zu können, aber da mit denselben und verwandten Gegenständen augenblicklich mehrere Chemiker beschäftigt sind, halte ich es für geboten, mit der Veröffentlichung nicht länger zu zögern.

Zur Ermittlung der relativen Stellung der Seitenketten in den 3 Amidosulfobenzolsäuren hatte ich früher die aus ihnen dargestellten Bromsulfobenzolsäuren mit Kalihydrat geschmolzen, aber kein zum beabsichtigten Zwecke brauchbares Resultat erhalten, denn alle liefern Resorcin. Ich habe jetzt mit mehr Erfolg versucht, die Frage durch Darstellung von Dicarbonsäuren aus den Bromsulfobenzolsäuren zu beantworten.

1.  $\beta$ -Amidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure). Die aus  $\beta$ -Amidosulfobenzolsäure, sowie auch die damit identische aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulfobenzolsäure geben bei Destillation ihres Kaliumsalzes mit trockenem Blutlaugensalz ein Dicyanbenzol, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist in schönen, glänzenden, bei  $215^{\circ}$  schmelzenden Nadeln anschießt. Mit Salzsäure auf  $150^{\circ}$  in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, wird es glatt in Ammoniak und Terephtalsäure zersetzt. Letztere wurde in so grossen Mengen gewonnen, dass Salze und Aether aus ihr dargestellt werden konnten.

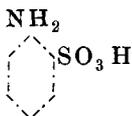
2.  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure. Die aus der  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure erhaltene Bromsulfobenzolsäure lieferte bei gleicher Behandlung ein Dicyanbenzol, das in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirte und bei  $147^{\circ}$ — $148^{\circ}$  schmolz. Es lieferte beim Erhitzen mit Salzsäure Isophtalsäure.

3.  $\gamma$ -Amidosulfobenzolsäure. Um denselben Versuch mit der von der  $\gamma$ -Amidosulfobenzolsäure sich ableitenden Bromsulfobenzolsäure auszuführen, fehlte mir das Material; es ist aber wohl nicht zu bezweifeln, dass, wenn überhaupt die Zersetzung wie bei den Isomeren erfolgt, Phtalsäure entstehen wird.

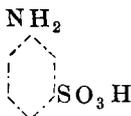
Ich lasse es noch unentschieden, ob wirklich nur ein einziges Dicyanid bei der Destillation der Bromsulfobenzolsäuren mit Blutlaugensalz entsteht, oder isomere in geringer Menge auftreten. Beim

Umkristallisiren der Dicyanide aus Weingeist nämlich blieben ölförmige Mutterlaugen, aus welchen sich bei längerem Stehen noch einige Krystalle absetzten, die einen andern Schmelzpunkt als das Hauptprodukt besaßen, zu genauerer Untersuchung jedoch nicht hinreichten.

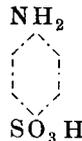
Für die 3 Amidosulfobenzolsäuren kann man demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit die folgenden Structurformeln aufstellen.



$\gamma$ -Amidosulfobenzolsäure.



$\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure.



$\beta$ -Amidosulfobenzolsäure  
(Sulfanilsäure).

Nöltling, welcher die Güte hatte mir seine Dissertation zu übersenden, spricht sich in demselben Sinne aus.

#### Derivate der Paramidosulfobenzolsäure.

Wie schon Schmitt beobachtete, entsteht aus Sulfanilsäure bei Einwirkung von Brom eine Dibromsulfanilsäure, welche leicht auf bekannte Weise durch Ersetzung des  $\text{NH}_2$  durch  $\text{H}$  in eine Dibromsulfobenzolsäure übergeführt werden kann. Diese Dibromsulfobenzolsäure hat Lenz untersucht.

Dibromsulfobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \text{H}$ . In Wasser und Weingeist leicht lösliche, krystallinische Masse. Die Salze krystallisiren gut und sind zum Theil schwer löslich in Wasser.

Ammoniumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \text{NH}_4$ . Wasserfrei.

Kaliumsalz,  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \text{K}$ . Wasserfrei.

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Ba}$ ,  $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Calciumsalz,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Ca}$ ,  $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

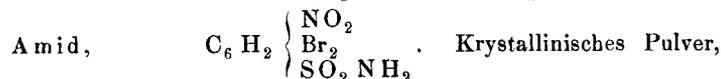
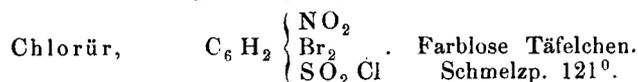
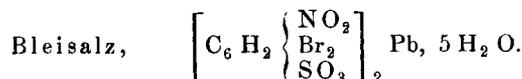
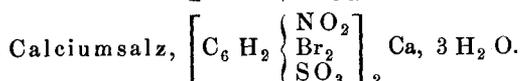
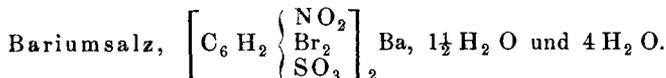
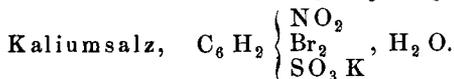
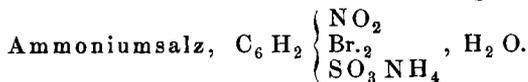
Bleisalz,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Pb}$ ,  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Chlorür,  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right. \text{Cl}$ . Grosse, gut ausgebildete Krystalle. Schmelzpunkt  $57^{\circ}.5$ .

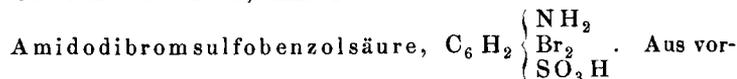
Amid,  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right. \text{NH}_2$ . Blendend weisse Nadeln. Schmelzp.  $201^{\circ}.5$ .

Nitrodibromsulfobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \text{H}$ ,  $x \text{H}_2\text{O}$ .

Aus der vorigen Säure mit Salpetersäure erhalten. Farblose, sechsseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser, über Schwefelsäure verwitternd. Die concentrirte Lösung giebt mit Kalium- und Bariumsalzen, die verdünnte auch mit Bleisalzen Niederschläge.

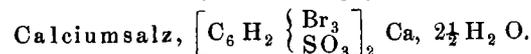
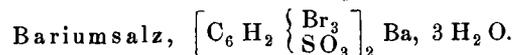
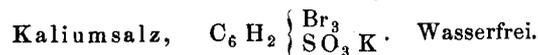
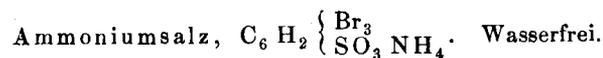


bei  $300^\circ$  sich schwärzend, ohne zu schmelzen.



hergehender Säure mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Leicht lösliche, mikroskopische Blättchen, mit Barium und Blei schwer lösliche Salze bildend. Die weingeistige Lösung scheidet beim Einleiten salpetriger Säure die Diazoverbindung in langen Nadeln aus.

Tribromsulfobenzolsäure,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 H \end{array} \right.$ . Aus der Diazoverbindung der Dibromsulfanilsäure mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Leicht lösliche, krystallinische Masse. Die meisten Salze sind schwer löslich.



Bleisalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}, 3\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{O}.$

Chlorür,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \text{Cl} \end{array} \right\}.$  Es wurden gelbe, krystallinische Massen mit dem Schmelzpunkt  $125^\circ$  und farblose Nadeln mit dem Schmelzp.  $195^\circ$  beobachtet.

Amid,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 \end{array} \right\}.$  Weisses Pulver, unter dem Mikroskop krystallinische Körner. Schmelzsp.  $210^\circ$ .

Nitrotribromsulfobenzolsäure,  $\text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \text{H} \end{array} \right\}.$  Aus voriger Säure mit Salpetersäure dargestellt. Leicht lösliche Blättchen.

Ammoniumsalz,  $\text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \text{NH}_4 \end{array} \right\}, \text{H}_2 \text{O}.$

Kaliumsalz,  $\text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \text{K} \end{array} \right\}, \text{H}_2 \text{O}.$

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}, 4 \text{H}_2 \text{O}.$

Calciumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}, 3 \text{H}_2 \text{O}.$

Bleisalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}, x \text{H}_2 \text{O}.$

Chlorür,  $\text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \text{Cl} \end{array} \right\}.$  Mikroskopische Krystalldrusen. Schmelzsp.  $116^\circ$ .

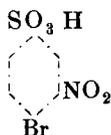
Amid,  $\text{C}_6 \text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 \end{array} \right\}.$  Krystallpulver. Schmelzpunkt  $202^\circ$ .

Amidotribromsulfobenzolsäure, welche aus der vorigen mit Zinn und Salzsäure erhalten wird, krystallisirt in leicht löslichen, feinen Nadeln und giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag. Die Diazoverbindung dieser Säure setzt sich aus Weingeist in farblosen Nadeln ab.

Die von Goslich (diese Berichte S. 352) unternommene Untersuchung der Bromsulfobenzolsäure hat derselbe weiter fortgesetzt. Dass die aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulfobenzolsäure identisch ist mit der aus Sulfanilsäure gewonnenen, ist durch eine sehr mühsame Untersuchung zweifellos festgestellt, und

habe ich hierüber schon (diese Berichte S. 729) kurz berichtet. Auch die aus Sulfanilsäure durch Ersetzung von  $\text{NH}_2$  durch  $\text{Cl}$  entstehende Chlorsulfobenzolsäure ist von ihm untersucht. Sie fällt zusammen mit der von Otto und Glutz aus Chlorbenzol und Schwefelsäure gewonnenen Säure, und will ich hier nur erwähnen, dass der Schmelzpunkt des Chlorürs nicht, wie Otto und neuerdings auch Nölting angeben, bei  $50\text{--}51^\circ$ , sondern bei  $55^\circ$  liegt.

Die Nitrobromsulfobenzolsäure aus der Parabromsulfobenzolsäure mit Salpetersäure erhalten (diese Ber. S. 352) giebt beim Kochen mit Kalilauge eine Nitrosulfophenolsäure, an deren Uebereinstimmung mit der von Kolbe und Gaube und von Kekulé dargestellten nach den vorliegenden Untersuchungen kaum zu zweifeln ist. Kekulé behandelte Orthonitrophenol mit Schwefelsäure, Kolbe und Gaube nitrierten Parasulfophenolsäure und Goslich ersetzte in der Nitrobromsulfobenzolsäure, deren Structur



ist, das Brom durch  $\text{HO}$ . Alle drei Bildungsweisen führen zu derselben Stellung der Seitenketten.

Endlich hat Goslich die Darstellung der Dibromsulfobenzolsäure aus seiner Amidobromsulfobenzolsäure (diese Berichte S. 353) unternommen. Diese Untersuchung ist wegen besonderen Schwierigkeiten (äusserst leichter Zersetzbarkeit der Diazoverbindung) noch nicht so weit gediehen, dass ich jetzt schon darüber berichten könnte.

#### Derivate der Metamidossulfobenzolsäure ( $\alpha$ -Amidossulfobenzolsäure).

Bei der Einwirkung des Broms auf diese Säure erhielt Berndsen (diese Ber. S. 455) je nach der Menge des angewandten Broms eine Dibrom- und Tribromamidossulfobenzolsäure. Ich kann noch hinzufügen, dass wenn ein grosser Ueberschuss von Brom zu der heissen wässrigen Lösung der Metamidossulfobenzolsäure gesetzt wird, sich gelbe, in Weingeist und Benzol lösliche Krystallblättchen abscheiden, welche im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Bromanil besitzen, und auch gegen schweflige Säure und Kalilauge dasselbe Verhalten zeigen. Aber der Bromgehalt wurde constant ca. 5 pCt. zu hoch gefunden, und deshalb schiebe ich alle Angaben über diesen Körper auf, bis er näher untersucht worden ist.

Aus der Dibrom- und Tribromamidossulfobenzolsäure wurden mit salpetriger Säure und Erhitzen der Diazoverbindung mit Alkohol die Dibrom- und Tribromsulfobenzolsäure dargestellt. Von der letzteren

ist bis jetzt erst das Bariumsalz in grösserer Menge gewonnen, die erstere dagegen schon von *Mundelius* untersucht.

Die Dibromamidosulfobenzolsäure lässt sich wegen ihrer geringen Löslichkeit nur schwierig in die Diazoverbindung überführen; die daraus mit absolutem Alkohol dargestellte

Dibromsulfobenzolsäure ist syrupförmig.

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}$ , 2 H<sub>2</sub> O und 2½ H<sub>2</sub> O.

Calciumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}$ , 2 H<sub>2</sub> O und 2½ H<sub>2</sub> O.

Chlorür,  $\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$ . Grosse, durchsichtige Säulen.  
Schmelzp. 84°.

Amid,  $\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$ . Feine, weisse Nadeln.  
Schmelzp. 188—189°.

Da die Dibromamidosulfobenzolsäure in Bromwasserstoffsäure weit leichter löslich ist, als in reinem Wasser, wurde die Lösung in dieser Säure mit salpetriger Säure behandelt. Aus der Diazoverbindung resultirte aber bei Zersetzung mit Weingeist jetzt

Tribromsulfobenzolsäure als krystallische Masse.

Ammoniumsalz,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{NH}_4$ , H<sub>2</sub> O.

Kaliumsalz,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{K}$ , H<sub>2</sub> O.

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}$ , 4 H<sub>2</sub> O. (?)

Calciumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}$ , 7 H<sub>2</sub> O.

Bleisalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}$ , 9 H<sub>2</sub> O.

Chlorür,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$ . Grosse, gut ausgebildete Tafeln.  
Schmelzp. 56°.

Amid,  $\text{C}_6 \text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$ . Pulver, bei 260° noch nicht schmelzend.

Hr. *Kieselinsky* hat die von der Metamidisulfobenzolsäure sich ableitende Metachlorsulfobenzolsäure untersucht.

$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{H}$ . Zerfliessliche Blätter.

Kaliumsalz,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{K}$ . Wasserfrei,

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}$ , 2 H<sub>2</sub> O.

Calciumsalz,	$\left[ \text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2$	Ca.	Wasserfrei.
Kupfersalz,	$\left[ \text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2$	Cu,	5 H <sub>2</sub> O.
Bleisalz,			zerfliesslich.
Silbersalz,	$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\}$	Ag.	Wasserfrei.
Chlorür,	$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\}$	Cl.	Oelförmig.
Amid,	$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\}$	NH <sub>2</sub> .	Grosse Tafeln. Schmelzpunkt 148°.

Derselbe ist noch mit der Untersuchung der Amidobromsulfo-  
benzolsäure und Nitrosulfo-phenolsäure beschäftigt, welche aus der  
nitrirten Metabromsulfo-phenolsäure (diese Berichte S. 456) entstehen.

#### Derivate der Orthoamidofenylsulfonbenzoesäure ( $\gamma$ -Amidofenylsulfonbenzoesäure).

Diese Säure lässt sich nur mit grossem Zeitverlust in grösserer  
Menge gewinnen, und in diesem Semester konnte nicht viel mehr  
geschehen, als die zur Untersuchung notwendige Quantität (einige  
100 Grm.) darzustellen. Ich habe nur einen Versuch gemacht, näm-  
lich die Orthochlorsulfonbenzoesäure aus ihr darzustellen, deren  
Chlorür ölförmig (?) ist und deren Amid mit dem Schmelzpunkt 182°.  
5 aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in kleinen Tafeln krystallisiert.

Die drei isomeren Chlorsulfonbenzoesäuren sind mithin durch ihre  
Amide bestimmt charakterisirt:

- Amid der Orthochlorsulfonbenzoesäure, Nadeln und kleine  
Tafeln; Schmelzp. 182°.  
5.
- Amid der Metachlorsulfonbenzoesäure, grosse Tafeln;  
Schmelzp. 148°.
- Amid der Parachlorsulfonbenzoesäure, Prismen;  
Schmelzp. 143°.

Zu den von mir beabsichtigten Arbeiten gehört eine Untersuchung  
der isomeren Dibromsulfo-phenylsulfonbenzoesäuren. Im Vorhergehenden  
sind schon Mittheilungen über einige Glieder dieser Gruppe gemacht,  
vor Allem erschien es mir aber nöthig, die schon bekannte aus Para-  
dibrombenzol und Schwefelsäure entstehende eingehender zu unter-  
suchen, welches von Mundelius und Borns geschehen ist.

Dibromsulfo-phenylsulfonbenzoesäure,  $\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{H}$ , 2 H<sub>2</sub> O. Aus  
dem reinen Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf 120° gewonnen.

Schöne, farblose Nadeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt gegen  $100^{\circ}$ , die wasserfreie bei  $128^{\circ}$ .

Ammoniumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$  · Wasserfrei.

Kaliumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$ ,  $H_2 O$ .

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$ ,  $H_2 O$ .

Calciumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ca$ ,  $10 H_2 O$ .

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Pb$ ,  $3 H_2 O$ .

Chlorür,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$  · Gut ausgebildete Tafeln.  
Schmelzp.  $70^{\circ}.5$ .

Amid,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$  · Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.  $192^{\circ}$ .

Aus dieser Säure wurde dargestellt die

Nitrodibromsulfobenzolsäure,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$ ,  $H_2 O$ .

Sehr leicht lösliche Säulen.

Ammoniumsalz,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$ ,  $3 H_2 O$ .

Kaliumsalz,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$ ,  $3 H_2 O$ .

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Pb$ ,  $1\frac{1}{2} H_2 O$ .

Chlorür,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$  · Erstarrte bei  $0^{\circ}$ .

Das Amid konnte noch nicht rein erhalten werden.

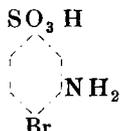
Zur Gewinnung einer Dibromsulfobenzolsäure, in welcher die Stellung der beiden Atome Brom zu einander bekannt ist, hat Borns durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metabromacetanilid eine

Bromamidodibromsulfobenzolsäure,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ NH_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$ , dargestellt,

die aus heissem Wasser in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, und deren

Bariumsalz,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{Bmatrix} \right]_2 \text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$ , in perlmutterglänzenden Blättchen anschießt. Mehr ist über diese Säure noch nicht zu berichten.

Von den Dibromsulfobenzolsäuren ist erst von einer einzigen, der von Goslich aus



erhaltenen, die Stellung aller Seitenketten bekannt, aber die Untersuchung gerade dieser Säure ist noch wenig vorgeschritten. Ferner steht die Stellung der beiden Bromatome in der aus Parabrombenzol und Schwefelsäure sich bildenden fest. Von den übrigen lässt sich wenigstens angeben, welche Stellen im Benzolkern von den beiden Atomen Brom nicht besetzt sein können.

Von der Lückenhaftigkeit der vorstehenden Mittheilung ist wohl Keiner mehr überzeugt, als ich selbst, und nur der Wunsch, das von mir schon so weit erforschte Gebiet noch einige Zeit ungestört weiter bearbeiten zu können, hat mich zu dieser Veröffentlichung veranlasst.

Greifswald, 8. August 1875.

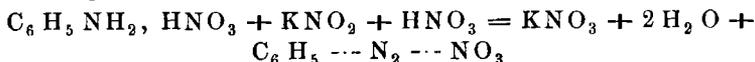
### 322. Victor Meyer und G. Ambühl: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 8. August.)

Die vor Kurzem<sup>1)</sup> von uns aus einem Diazobenzolsalz und Natriumnitroäthan erhaltene Verbindung:



lässt sich sehr leicht und in grosser Menge erhalten, ohne dass es nöthig ist, das Diazobenzolsalz oder das Natriumnitroäthan rein darzustellen. Zur Bereitung derselben löst man Anilin in genau 2 Aequivalenten Salpetersäure, und fügt zu der stark verdünnten Lösung allmählig unter Schütteln und Abkühlung mit Wasser 1 Aequivalent Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu. Man erhält so nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 751.