

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

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

**I.**

In seiner Inaugural-Dissertation<sup>1)</sup> S. 39 theilt Nölting mit, dass es ihm gelungen sei, durch Behandlung des sulfobenzolsauren Silbers mit Brom die Metabromsulfobenzolsäure mit Leichtigkeit darzustellen. Da ich mit einer Untersuchung der Bromsulfobenzolsäuren beschäftigt bin, musste mir natürlich eine so bequeme Methode ihrer Darstellung sehr erwünscht sein und als Herr V. Meyer in Zürich auf meine Anfrage mir antwortete, dass in seinem Laboratorium weder Nölting noch ein Anderer die Fortsetzung dieser Arbeit beabsichtige, glaubte ich mich berechtigt, von den Angaben Nölting's Gebrauch zu machen.

Es wurden mit Brom behandelt die Silbersalze der Sulfobenzolsäure, der Ortho-, Meta- und Parabromsulfobenzolsäure, die Metanitrosulfobenzolsäure, die Ortho-, Meta- und Paramidosulfobenzolsäure und stellte sich dabei heraus, dass die Bromirung der Sulfobenzolsäure sehr leicht, die der einfach gebromten Säuren schwieriger, die der Nitrosulfobenzolsäure gar nicht erfolgt und dass bei den Amidosulfobenzolsäuren complicirte Zersetzungen eintreten.

**1) Sulfobenzolsaures Silber mit Brom.**

Die warme Lösung der Sulfobenzolsäure wird mit kohlen-saurem Silber neutralisirt und die filtrirte Lösung so lange unter Umschütteln mit Brom versetzt, als noch ein Niederschlag von Bromsilber erfolgt. Die vom Bromsilber befreite Flüssigkeit wird bis zum Verschwinden des Geruchs nach Brom erwärmt und dann mit kohlen-saurem Barium neutralisirt. Beim Eindampfen krystallisiren zuerst grosse Mengen von metabromsulfobenzolsaurem Barium in harten, aus Warzen zusammengesetzten Krusten heraus und in der Mutterlauge bleibt leicht lösliches sulfobenzolsaures Barium. Um zu erfahren, ob bei dieser Reaction auch eine Isomere der Metabromsulfobenzolsäure entstehe, habe ich die Salze genauer untersucht, aber weder die Para- noch Orthosäure nachweisen können; sollten sich dieselben dennoch gebildet haben, so kann das nur in sehr geringer Menge der Fall gewesen sein. Das parabromsulfobenzolsaure Barium hätte seiner geringen Löslichkeit wegen mit dem Metasalze, das leicht lösliche orthobromsulfobenzolsaure Barium dagegen mit dem sulfobenzolsauren Barium herauskrystallisiren müssen. Nachdem die Bariumsalze durch Krystallisation möglichst getrennt worden waren, wurden sie in die Chlorüre, diese in die Amide übergeführt und letztere durch methodisches Um-

<sup>1)</sup> Zürich, 1875.

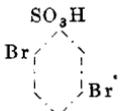
krystallisiren dann weiter gereinigt. Es konnten jedoch keine Amide als das der Sulfbenzolsäure und der Metabromsulfbenzolsäure aufgefunden werden.

Metabromsulfbenzolsäure kann auf diesem Wege leicht in grösserer Menge erhalten werden.

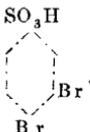
## 2) Metabromsulfbenzolsaures Silber mit Brom.

Man verfährt so wie oben beschrieben ist. Beim Abdampfen der vom Bromsilber filtrirten Flüssigkeit scheiden sich gelbe Blättchen von Bromanil in geringer Menge ab. Nach der Neutralisation mit kohlen-saurem Barium krystallisiren wenigstens 3 Bariumsalze, deren Trennung wegen nahe liegender Löslichkeit viel Zeit erfordert.

1) Metabromsulfbenzolsaures Barium. Dieses ist in grösster Menge vorhanden und krystallisirt in den bekannten, harten Warzen.

2) Paradibromsulfbenzolsaures Barium.  Es

scheidet sich zugleich mit dem vorigen Salz in langen, concentrisch vereinigten Nadeln ab und muss durch Abschlämmen und Auslesen so viel als möglich von demselben getrennt werden. Um es ganz rein zu erhalten, wird es in das Chlorür verwandelt, welches in bei 71° schmelzenden, soliden Krystallen anschießt und ein schwer lösliches, bei 193° schmelzendes Amid liefert. Die aus dem reinen Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf 170° gewonnene Säure gab Salze, welche in allen Eigenschaften vollkommen übereinstimmten mit denen der Paradibromsulfbenzolsäure.

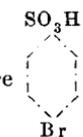
3) Bariumsalz der Säure  Dieses tritt in nur ge-

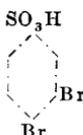
ringer Menge auf und konnte nicht direct aus dem Gemenge der Bariumsalze abgeschieden werden. Nachdem die beiden vorhin beschriebenen Salze zum grössten Theil durch Krystallisation entfernt worden waren, wurde das übrigbleibende Gemenge der Bariumsalze in Kaliumsalze und diese in Chlorüre verwandelt. Bei längerem Stehen setzten sich aus denselben noch Krystalle des Paradibromsulfbenzolchlorürs ab, der Rest blieb flüssig und wurde mit Ammoniak in die Amide verwandelt. Die Trennung derselben macht ungewöhnliche Schwierigkeiten.

Zuerst krystallisirte aus der verdünnten wässerigen Lösung noch bei 193° schmelzendes Paradibromsulfbenzolamid, dann ein bei 148°

schmelzendes Amid, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren auf  $167^{\circ}$  gebracht werden konnte und bei weiterem Eindampfen resultirten schlecht krystallisirende bei  $120-130^{\circ}$  schmelzende Amide, die in einer schleimigen Mutterlauge eingebettet waren. Diese schleimige Beschaffenheit der Mutterlauge machte ein Filtriren der wässrigen Flüssigkeit unmöglich, erst nach dem Anrühren mit Weingeist verstopften die Filter sich nicht mehr. Die Untersuchung der bei  $120-130^{\circ}$  schmelzenden Amide habe ich noch nicht beendigt und ebensowenig die des schleimigen Körpers.

Dagegen wurde aus dem Amid mit dem Schmelzpunkt  $167^{\circ}$  eine Säure gewonnen, deren Salze gut krystallisirten und die so grosse Aehnlichkeit mit den Salzen einer von Goslich (siehe unten) untersuchten Säure hatten, dass ich nicht anstehe, beide für identisch zu erklären. Da aber Goslich seine Säure bei Behandlung des Silber-

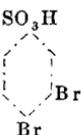
salzes der Parabromsulfo benzolsäure  mit Brom erhält, so kann

sie nur die oben gegebene Structur  besitzen.

### 3) Parabromsulfo benzolsaures Silber mit Brom.

Bearbeitet von Hrn. Goslich.

Das parabromsulfo benzolsaure Silber ist sehr schwer löslich in Wasser, weshalb nur verdünnte Lösungen desselben mit Brom behandelt werden können. Das Filtrat wird zur Entfernung von etwas Brom erwärmt, dann mit kohlsaurem Barium neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. Das zuerst anschliessende Salz ist das Bariumsalz der

Dibromsulfo benzolsäure , das zuletzt herauskrystallisirende unverändertes parabromsulfo benzolsaures Barium.

Die Dibromsulfo benzolsäure,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$ ,  $3 H_2 O$ , krystallisirt in leicht löslichen, feinen, weissen Nadeln, die bei  $57-58^{\circ}$  schmelzen und bei  $120^{\circ}$  wasserfrei sind.

Kaliumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$  (wasserfrei). Leicht lösliche Krystalle.

Ammoniumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$  (wasserfrei). Sehr leicht lösliche, verfilzte Nadeln.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$ ,  $2H_2 O$  und  $3H_2 O$ . Flache Täfelchen (mit  $2H_2 O$ ) und lange Nadeln (mit  $3H_2 O$ ). Sehr schwer löslich.

Calciumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ca$  (wasserfrei). Solide, glänzende Blätter.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb$ ,  $2H_2 O$ . Gleicht dem Bariumsalz.

Silbersalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 Ag \end{array} \right.$  (wasserfrei). Schwer lösliche, lange, zugespitzte Nadeln.

Chlorür,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$  Es ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Weisse, büschelförmig verwachsene Prismen. Schmelzp.  $31^{\circ}$ .

Amid,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$  Schwer lösliche, weisse Nadeln. Schmelzpunkt  $170^{\circ}$ .

Nitrodibromsulfobenzolsäure,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$ . Sie bildet sich beim Kochen der vorhergehenden Säure mit Salpetersäure und erstarrt beim Verdunsten der Lösung zu einer zerfliesslichen, gelblichen Krystallmasse.

Kaliumsalz,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$  (wasserfrei). Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

Ammoniumsalz,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$  (wasserfrei). Wie das Kaliumsalz.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$ ,  $3H_2 O$ . Schwer lösliche, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Calciumsalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ca$ ,  $4H_2 O$  und  $6H_2 O$ . Warzen (mit  $4H_2 O$ ) oder lange Nadeln (mit  $6H_2 O$ ); leichter löslich als das Bariumsalz.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb$ ,  $3H_2 O$ . Schwer lösliche, feine Nadeln.

Chlorür,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$ . Zu Büscheln vereinigte, feine Nadeln.

Schmelzpunkt 98—99°.

Amid,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$  Verfilzte, feine, weisse Nadeln.

Schmelzpunkt 210—211°

Tribromsulfo-benzolsäure,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 H \end{array} \right.$ . Das Silbersalz der Dibromsulfo-benzolsäure giebt bei Behandlung mit Brom diese Säure, aber nur in sehr geringer Menge. Der grösste Theil der Dibromsäure bleibt unverändert. Eine Trennung der Bariumsalze — das der Tribromsäure ist das am schwersten lösliche — erfordert 6—7 mal wiederholtes Umkrystallisiren.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba, 3, 5 H_2 O$ . Feine Nadeln.

Chlorür,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$  Vierseitige Säulen. Schmelzpunkt 120—121°.

Amid,  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$  Feine Nadeln. Schmelzp. 152°

#### 4) Orthobromsulfo-benzolsaures Silber mit Brom. Bearbeitet von Bahlmann<sup>1)</sup>.

Da leider noch keine Methode bekannt ist, die Orthobromsulfo-benzolsäure leicht in grösserer Menge zu gewinnen, mussten die Versuche mit sehr wenig Material ausgeführt werden. Es entstehen bei Einwirkung des Broms auf das Silbersalz zwei Dibromsulfo-benzolsäuren, zu deren Trennung ihre Chlorüre angewandt werden müssen.

Das erste Chlorür bildet solide bei 71° schmelzende Krystalle und liefert ein bei 192° schmelzendes Amid, wodurch die Paradibromsulfo-benzolsäure charakterisirt ist.

Das andere Chlorür krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 97—98° schmelzen und liefert ein in federartig vereinigten, weissen Nadeln krystallisirendes Amid, das bei 252° schmilzt. Die Dibromsulfo-benzolsäure, von welcher diese Verbindungen sich ableiten, ist noch unbekannt.

Als bei einem Versuche ein Ueberschuss von Brom zum orthobromsulfo-benzolsauren Silber gesetzt wurde, hatte sich noch eine (oder zwei?) Tribromsulfo-benzolsäure gebildet.

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung ist schon veröffentlicht: Ann. d. Chemie 181, 206.

5) Metanitrosulfobenzolsaures Silber mit Brom.  
 Bearbeitet von Reincke.

Das nitrosulfobenzolsaure Silber,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ SO_3 \end{array} \right. Ag, H_2O$ , welches bisher noch nicht beschrieben war, krystallisirt in ziemlich leicht löslichen, gelben Krystallkrusten.

Durch Behandlung desselben mit Brom konnte, trotzdem das Verfahren vielfach modificirt wurde, auf keine Weise Bromnitrosulfobenzolsäure erhalten werden, sondern die Nitrosäure blieb immer unverändert. Es wurde Brom zur Lösung des Silbersalzes gesetzt; es wurde das fein gepulverte Silbersalz neben Brom mehrere Tage unter einer Glocke stehen gelassen und häufig ungerührt; es wurde das fein gepulverte Silbersalz in Brom eingetragen und der Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure entfernt. Bromsilber hatte sich bei allen Versuchen gebildet, aber die von demselben abfiltrirte Lösung lieferte nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium nur metanitrosulfobenzolsaures Barium.

Der Ausfall dieser Versuche hielt mich davon ab, die Silbersalze der beiden anderen Nitrosulfobenzolsäuren, die nicht gerade leicht zu erhalten sind, der gleichen Behandlung zu unterwerfen.

6) Paramidosulfobenzolsaures Silber mit Brom.  
 Bearbeitet von Reincke.

Auf Zusatz von Brom zu einer Lösung des sulfanilsauren Silbers scheidet sich sehr oft anfangs gar kein Bromsilber ab und die Farbe des Broms verschwindet erst allmählig. Lässt man eine solche Lösung im bedeckten Kolben in der Wärme stehen, so bildet sich ein Niederschlag von Tribromanilin und Bromsilber und aus dem Filtrat lässt sich nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium von gut charakterisirten Verbindungen nur schwefelsaures Barium und Brombarium nachweisen.

7) Orthoamidodisulfobenzolsaures Silber mit Brom.

Es entsteht ein Niederschlag von Bromsilber und Tribromanilin und das Filtrat liefert nach der Neutralisation mit kohlensaurem Barium ein

Bariumsalz, welches der Bariumbestimmung zufolge bromsulfobenzolsaures Barium sein muss:

	Berechnet für	Gefunden.
	$\left[ C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$	
Barium	23.3	22.5.

## 8) Metamidisulfobenzolsaures Silber mit Brom.

Das Verhalten dieses Silbersalzes gegen Brom ist ein so eigenthümliches, dass es zum eingehendsten Studium auffordert, leider zeigen sich dabei aber Schwierigkeiten, welche bis jetzt noch nicht überwunden werden konnten. Schon vor einem Jahre fingen Beckurts und ich die Untersuchung an und die von uns gewonnenen Resultate stellten einen befriedigenden Abschluss in Aussicht. Als jedoch später auf meine Veranlassung die Arbeit von zwei Praktikanten wieder aufgenommen wurde, war das Verhalten der entstehenden Verbindungen so verschieden von dem früher beobachteten und widerstanden sie allen Versuchen zur Aufklärung ihrer Natur so hartnäckig, dass ich vorläufig die Fortsetzung dieser Arbeit aufgegeben habe. — Die Beobachtungen, aus welchen wenigstens mit Wahrscheinlichkeit auf den Verlauf des Processes geschlossen werden kann, will ich im Folgenden mittheilen.

Zur wässrigen Lösung 1 Mol. des metamidisulfobenzolsauren Silbers wurde unter Umschütteln 1 Mol. Brom gesetzt. Schon der erste Tropfen bringt eine schön violette Färbung hervor, die auf Zusatz von mehr Brom immer intensiver wird und es scheidet sich ein aus Bromsilber, Dibrommetamidisulfobenzolsäure und unveränderter Amidosulfobenzolsäure bestehender Niederschlag ab. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei sich zuletzt viel Bromwasserstoff entwickelt, und der blauschwarze Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser lässt Amidosulfobenzolsäure ungelöst und nimmt die blaue Verbindung aber auch noch etwas Amidosulfobenzolsäure auf, die vollständig nur durch mehrmal wiederholtes Abdampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol zu entfernen ist.

Man erhält so eine blauschwarze, nicht krystallinische hygroscopische Masse, die sehr leicht mit intensiv violetter Farbe in Wasser und Weingeist, in Aether dagegen nicht löslich ist. Auf dem Platinblech verkohlt sie ohne zu schmelzen. Die Farbe ihrer Lösung geht auf Zusatz von Brom in Braun über, mit Zinn und Salzsäure behandelt, verschwindet sie ganz und kommt dann auf vorsichtigen Zusatz von Brom wieder zum Vorschein. Sie löst kohlen saure Salze unter Aufbrausen und bildet dunkelblau gefärbte, nicht krystallisirende, leicht lösliche Salze.

Diese Säure scheint wesentlich die Zusammensetzung einer zweifach gebromten Amidosulfobenzolsäure zu besitzen, zuweilen müssen aber auch dreifach und vierfach gebromte Säuren auftreten, denn bei einigen Darstellungen wurden Verbindungen gewonnen, welche von diesen mehrfach gebromten Säuren sich ableitende Zersetzungsprodukte lieferten.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Säure gaben:

Berechnet für		Gefunden.
$C_6 H_2 Br_2 (NH_2) SO_3 H.$		
Brom	48.0	47.9—48.1
Stickstoff	4.2	4.2— 4.5
Schwefel	9.6	10.4.

Ein Bariumsalz, das nach Eindampfen der Lösung in blauen, amorphen Krusten zurückblieb, gab

Berechnet für		Gefunden.
$[C_6 H_2 Br_2 (NO_2) SO_3]_2 Ba, H_2 O.$		
Wasser	2.2	2.5
Barium	17.2	16.8.

Beim Einleiten salpetriger Säure in die concentrirte alkoholische Lösung der blauen Säure schied sich eine Diazoverbindung als schwarzes, krystallinisches, beim Erhitzen verpuffendes Pulver ab, welches durch Erhitzen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 300 Mm. Quecksilber zersetzt wurde. Die weingeistige Lösung lieferte beim Verdunsten eine Säure, deren schwerlösliches, mit Chlorbarium fällbares Bariumsals in amethystfarbenen Blättern krystallisirte, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber fast farblos wurde. Die zuerst ausgeführten Analysen ergaben die Zusammensetzung eines tetrabromsulfobenzolsauren Bariums.

Berechnet für		Gefunden.
$[C_6 H Br_4 SO_3]_2 Ba, 3 H_2 O.$		
Wasser	4.2	4.1
Barium	12.6	12.3
Brom	59.0	48.3.

Als das Salz häufiger umkrystallisirt worden war, stieg der Bariumgehalt zuerst auf 14.7 pCt., dann auf 15.0 pCt., welcher einem tribromsulfobenzolsauren Barium entspricht. — Aus diesem Bariumsals wurde noch das Chlorür, lange, weisse, bei 90° schmelzende Nadeln, und das Amid, kleine, blendend weisse, bei 181° schmelzende Nadeln, dargestellt.

Wie aus der blauen Säure, welche offenbar in der Zusammensetzung einer Dibromamidossulfobenzolsäure entspricht, auf angegebene Wege eine Tetra- oder Tribromsulfobenzolsäure entstehen soll, ist nicht recht zu verstehen.

Die Diazoverbindung wurde noch mit Bromwasserstoffsäure zerlegt und dabei eine Tribromsulfobenzolsäure erhalten, deren Bariumsals violett gefärbt war.

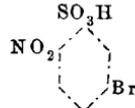
Berechnet für		Gefunden.
$[C_6 H_2 Br_3 SO_3]_2 Ba.$		
Barium	14.8	14.9.

Ich glaube mit den Resultaten dieser Versuche die obige Annahme, dass bei Behandlung des metamidosulfobenzolsauren Silbers mit Brom vorzugsweise zweifach, aber auch dreifach und vierfach gebromte Amidosulfobenzolsäuren entstehen, rechtfertigen zu können, wenn sie auch in ihrem Aussehen gar keine Aehnlichkeit mit den bekannten Gliedern dieser Gruppe besitzen.

Bei der späteren Wiederaufnahme der Untersuchung wurde die zuerst aus dem Silbersalz mit Brom entstehende blaue Säure jedesmal erhalten, es gelang aber nicht wieder, daraus die Diazoverbindung darzustellen, welche den einzigen Uebergang zu bisher charakterisirten Derivaten bildet.

## II.

Die von Berndsen<sup>1)</sup> entdeckte Nitrometabromsulfobenzolsäure ist von Alfred Thomas eingehender untersucht worden. Sie wurde durch Erhitzen der Metabromsulfobenzolsäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt und blieb beim Verdunsten der Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigten, zerfliesslichen Nadeln zurück. Wie

diese Untersuchung ergeben hat, ist ihre Structur .

Ihre Salze sind alle leicht löslich.

Kaliumsalz,  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3K \end{array} \right.$  (wasserfrei). Kleine, harte, gelbe

Warzen.

Ammoniumsalz,  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3NH_4 \end{array} \right.$  (wasserfrei). Goldgelbe,

büschelförmig vereinigte Nadeln.

Bariumsalz,  $\left[ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba, 3H_2O$ . Gelblich weisse,

büschelförmig vereinigte Nadeln.

Calciumsalz,  $\left[ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ca, 6H_2O$ . Zu Drusen vereinigte, fast weisse Prismen.

Bleisalz,  $\left[ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Pb, 3H_2O$ . Fast weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 456.

Silbersalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_3 Ag \end{array} \right.$ , 1, 5H<sub>2</sub>O. Feine, weisse Nadeln.

Chlorür,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$ . Durchsichtige, flache Säulen. Schmelzpunkt 83°.

Amid,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$ . Feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 169—170°.

Amidobromsulfobenzolsäure,  $NO_2 \left( \begin{array}{c} SO_3 H \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad Br \end{array} \right) \cdot H_2 O$ . Sie wird

aus der Nitrosäure durch Reduction mit Schwefelammonium, oder viel leichter mit Zinn und Salzsäure gewonnen und bildet, lange, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, von welchen 100 Gr. Wasser bei 22° = 0.579 Gr. lösen.

Kaliumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 K \end{array} \right.$  (wasserfrei). Leicht lösliche, flache Säulen.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba$ , 1, 5H<sub>2</sub>O. Leicht lösliche Schuppen und Warzen.

Bleisalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Pb$ , 2H<sub>2</sub>O. Lange, flache Nadeln.

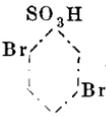
Die Amidobromsulfobenzolsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Orthoamidossulfobenzolsäure, welche an ihrer charakteristischen Krystallform, ihrer Löslichkeit und ihrem Verhalten gegen Brom mit Sicherheit erkannt wurde. Damit ist der Beweis geliefert, dass die Gruppe NH<sub>2</sub> (resp. NO<sub>2</sub>) die Stelle 1 oder 6 im Benzolkern besetzt. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde die Amidosulfobenzolsäure übergeführt in die Dibromsulfobenzolsäure. Die in Alkohol (von 95 pCt.) suspendirte Amidosäure verwandelt sich beim Einleiten salpetriger Säure in die Diazoverbindung, welche in gelblich weissen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Dibromsulfobenzolsäure übergeht.

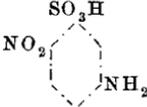
Kaliumsalz,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$ , H<sub>2</sub>O. Warzenförmig zusammengewachsene Nadeln.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba, H_2 O$ . Weisse Nadeln, von welchen 100 Gr. Wasser bei  $20^\circ = 1.877$  Gr. lösen.

Chlorür,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right\}$ . Rhombische Tafeln. Schmelzpt.  $70^\circ.5$ .

Amid,  $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right\}$ . Feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt  $193^\circ$ .

Alle diese Beobachtungen passen genau auf die gut gekannte Paradibromsulfofenzolsäure , womit die Richtigkeit der für die Nitro- und Amidobromsulfofenzolsäure angenommenen Structur bewiesen ist.

Nitroamidosulfofenzolsäure . Sie entsteht,

wenn auch nur in geringer Menge, beim Erhitzen der Nitrobromsulfofenzolsäure mit alkoholischem Ammoniak auf  $130^\circ$ . Steigert man die Temperatur auf  $160^\circ$  und darüber, so bildet sich viel einer aus Weingeist in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche sehr wahrscheinlich Nitrobrombenzol ist.

Die Nitramidosulfofenzolsäure krystallisirt in leicht löslichen, gelben Nadeln.

Bariumsalz,  $\left[ C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba, 1, 5 H_2 O$ . Rothgelbe, flache Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser.

Zur ausführlichen Untersuchung dieser Säure reichte das Material nicht hin.

Greifswald, den 10. December 1876.

#### 497. Wilh. Thörner: Ueber einen geeigneten Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.  
(Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Darstellung des Benzyläthers, welche ich im Sommersemester 1875 auf Veranlassung des Hrn. Th. Zincke übernommen hatte, war ich verschiedene Mal genöthigt, fractionirte Destillationen im luftverdünnten Raume vornehmen zu müssen. Die jedesmalige gänzliche Unterbrechung dieser Operation beim Wechseln der Vor-