

Es bliebe endlich die, allerdings kaum annehmbare Vermuthung, dass Ladenburg und Struve es versäumt hätten, das Reactionsprodukt (durch Schütteln mit Aether) von Chlorbenzyl zu befreien, und daher bei der Destillation mit HJ Jodbenzyl erhalten haben.

Ob nun durch diese Umstände, oder aber durch andere Ursachen die Beobachtungen Ladenburg's und Struve's sich erklären, darüber werden vielleicht die genannten Autoren selbst Aufklärung geben¹⁾.

Zürich, Februar 1877.

84. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ersetzung von Br und SO₂H durch H in den Sulfo- benzolsäuren.

Die bisher im hiesigen Laboratorium über die Gruppe der Sulfo-
benzolsäuren ausgeführten Untersuchungen hatten das gemeinsam, dass
von den niedriger zu den höher substituirtten Verbindungen aufge-
stiegen wurde. Mit Entdeckung der drei Nitrosulfobenzolsäuren war
der Ausgangspunkt gegeben. Durch Ueberführung derselben in die
Amidosulfobenzolsäuren und Austausch der Gruppe NH₂ gegen Br
mit Hilfe der Diazverbindungen gelangte man zu drei Bromsulfobenzolsäuren, welche dann wieder durch Nitrirung, Amidirung, Diazo-
tirung und Bromirung zu höher bromirten Sulfo-
benzolsäuren führten. Mit dieser Methode, welche gestattet, schliesslich alle Atome Wasserstoff
durch Brom zu ersetzen, wurde eine andere combinirt, nämlich directe
Behandlung der Amidosulfobenzolsäuren mit Brom und zuletzt auch die
noch von Nöltig angegebene, die in Zersetzung der Silbersalze der
Bromsulfobenzolsäuren mit Brom besteht.

Für die Ermittlung der Structur war es von grösster Bedeutung,
dass die Structur der drei Monobromsulfobenzolsäuren sehr bald er-

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei mir eine thatsächliche Bemerkung betreffend Lecco's und meiner Arbeit über Dimethyldiäthylammoniumverbindungen gestattet: Lossen bemerkt gelegentlich seiner Arbeit „über Ammoniumverbindungen“ (Liebig's Annalen 181, 374) die Genauigkeit in der Bestimmung des Schmelzpunktes beim Dimethyldiäthylammoniumpicrat (ich fand denselben scharf bei 285° C., Lossen bei 285—287° C.) leide darunter, dass das Salz schon unter dem Schmelzpunkt schwarz werde. Dies fand ich wohl bei den durch directe Fällung erhaltenen, nicht aber bei den umkrystallisirten Salzen. Die so gereinigten Präparate bilden lange, diamantglänzende Prismen, welche bis zum Moment des Schmelzens vollkommen unverändert bleiben, sich dann ganz plötzlich verflüssigen und deren Zersetzung erst nach dem Schmelzen erfolgt. Ich fand daher den Schmelzpunkt äusserst genau bestimmbar. Dass das Salz, wie Lossen angiebt, bei einige Zeit andauerndem Erhitzen auf unter dem Schmelzpunkt liegende Temperaturen zersetzt werden kann, will ich durchaus nicht bestreiten, obwohl ich es nicht beobachtet habe. Die Genauigkeit der Bestimmung beeinflusst dies indessen nicht.

kannt wurde und dass durch Ueberführung des Paradibrombenzols und des symmetrischen Tribrombenzols in Sulfosäuren Verbindungen gewonnen wurden, die nur eine Deutung zulassen. Auch das Auftreten des symmetrischen Tribromanilins bei mehreren Reactionen konnte zur Feststellung der Structur einiger Säuren benutzt werden.

Zur Controlle der aufgestellten rationellen Formeln bemühte ich mich schon seit längerer Zeit, Reactionen aufzufinden, welche gestatteten, die höher substituirten Verbindungen wieder zu einfacheren abzubauen, an Stelle von Br und SO_3H in den Benzolkern wieder H einzuführen. Für NH_2 und damit auch für NO_2 ist diese Aufgabe durch die bekannte ausgezeichnete Methode von Griess bereits vollständig gelöst. Auch vom Br ist bekannt, dass es sich in vielen Fällen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durch H substituiren lässt, aber es werden dadurch sogleich sämtliche Atome Brom herausgenommen, während eine successive Ersetzung für den beabsichtigten Zweck weit erspriesslicher wäre. Eine Reaction endlich, welche für SO_3H dasselbe leistete, war noch unbekannt und doch würden ihre Resultate die Sulfobenzolsäuren gerade mit den bestbekannten Benzolverbindungen, den Brombenzolen, Bromnitrobenzolen und Bromanilinen in einfache Beziehungen bringen.

Ohne schon auf die Details der Untersuchungen einzugehen, will ich jetzt nur kurz die Wege andeuten, auf welchen das erstrebte Ziel erreicht worden ist.

Ersetzung des Br durch H. Die gebromten Amidosulfobenzolsäuren werden durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Amidosulfobenzolsäuren verwandelt. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass ein Atom Br nach dem andern herausgenommen wird, die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist jedoch so energisch, dass es bei den schon untersuchten Verbindungen nicht gelungen ist, Produkte der partiellen Reduction zu isoliren. Die Bromwasserstoffsäure steht an Reductionsfähigkeit der Jodwasserstoffsäure wenig nach, sie ist für die beabsichtigte Reaction auch nicht geeignet. Dagegen liefert concentrirte Chlorwasserstoffsäure gute Resultate. Es wurden z. B. erhalten durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen auf 140° bis 160° mit dieser Säure und amorphem Phosphor aus



die Säuren



Ersetzung von SO_3H durch H. Bei den meisten substituirten Sulfobenzolsäuren tritt diese Reaction beim Erhitzen mit con-

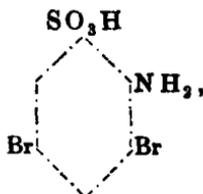
centrirter Chlorwasserstoffsäure ein. Die gebromten Sulfofenzolsäuren werden in Brombenzole, die gebromten Nitrosulfofenzolsäuren in Nitrobenzole und die gebromten Amidosulfofenzolsäuren in gebromte Aniline übergeführt. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Metamorphose vor sich geht, ist bei den einzelnen Säuren sehr verschieden. Bei einigen ist nur kurzes Erhitzen auf 140° — 150° erforderlich, andere müssen 5 — 6 Std. auf 200° erhitzt werden und noch andere widerstehen der Zersetzung, wenn auch die Temperatur auf 250° gesteigert wird. Im Allgemeinen scheinen die am höchsten substituirteten Sulfofenzolsäuren die zersetzbarsten zu sein. — Ganz einheitlich sind die entstehenden Verbindungen nicht; sie müssen durch Destillation und Krystallisation noch gereinigt werden. Dieses macht sich besonders bei Zersetzung der gebromten Nitrosulfofenzolsäuren bemerklich, worauf auch schon das Auftreten gelber Dämpfe in den erhitzten Röhren deutet.

Die Gruppe SO_3H wird auch bei Behandlung der Sulfofenzolsäuren mit Salpetersäure durch NO_2 ersetzt. Einige derselben liefern nach dem Kochen mit Salpetersäure einen bedeutenden, in Wasser unlöslichen Rückstand, der zum Theil aus einem Nitrobrombenzol, in welchem NO_2 die früher von SO_3H besetzte Stelle einnimmt, zum Theil aus mehrfach nitrirten Brombenzolen besteht.

Ueber Orthosulfofenzolsäuren. Die Sulfofenzolsäuren, in welchen NH_2 , Br u. s. w. die Orthostelle einnehmen, lassen sich weit schwieriger in zur Untersuchung ausreichender Menge erhalten, als die Meta- und Parasäuren, und daher litten die Angaben über jene Verbindungen an Unvollständigkeit. Hr. Bahlmann hat sich der zeitraubenden Arbeit unterzogen, die Orthoamidosulfofenzolsäure, und von ihr ausgehend auch die übrigen Orthoverbindungen, in grösserer Quantität darzustellen.

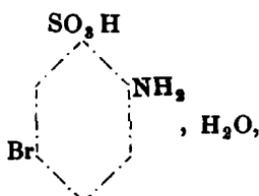
Die Reinigung der Orthoamidosulfofenzolsäure betreffend mag noch bemerkt werden, dass die Mutterlaugen des metanitrosulfofenzolsauren Calciums nach der Amidirung ein Gemenge der drei isomeren Säuren liefern, aus welchem die in feinen Nadeln krystallisirende Metasäure durch Abschlämmen mit kaltem Wasser entfernt wird, die in soliden Krystallen anschliessenden Para- und Orthosäure aber in der Weise getrennt werden, dass man auf 100° erwärmt und die dann entwässerte und zu Pulver zerfallene Parasäure absiebt. Die auf dem Siebe zurückbleibende Orthosäure ist nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein.

Die Orthoamidossulfobenzolsäure giebt auf Zusatz von Brom die Dibromamidossulfobenzolsäure¹⁾



daneben in geringer Menge, namentlich wenn nicht mehr als 1 Molekül, und zwar sehr langsam unter Abkühlung zugefügt wird, eine Monobromamidossulfobenzolsäure.²⁾ Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Bariumsalze, von welchen das in kleinen Blättchen anschliessende monobromamidossulfobenzolsaure Barium das leichter lösliche ist, werden die Säuren geschieden.

Die Monobromamidossulfobenzolsäure,



krystallisirt in weissen, seideglänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. — Zur Erforschung der Structur wurde sie in die Diazoverbindung und diese mit Bromwasserstoffsäure in eine Dibromsulfobenzolsäure verwandelt. Es resultirte Paradibromsulfobenzolsäure, leicht erkenntlich an dem bei 71° schmelzenden, sehr gut krystallisirenden Chlorür. Damit ist der Beweis für die Richtigkeit der oben gegebenen Structur geliefert.

Diese Bromamidossulfobenzolsäure ist identisch mit der von Thomas³⁾ aus der Metabromsulfobenzolsäure dargestellten.

Die Orthobromsulfobenzolsäure, aus der Diazoverbindung der Orthoamidossulfobenzolsäure mit Bromwasserstoffsäure dargestellt, muss, um sie vollkommen rein zu erhalten, aus dem gut krystallisirenden Chlorür abgeschieden werden. Letzteres ist nicht ölförmig, wie früher⁴⁾ angegeben wurde, sondern bildet bei 51° schmelzende Prismen.⁵⁾

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1429.

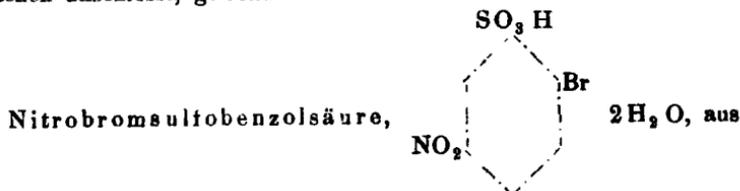
²⁾ Ann. d. Chemie 181, 195.

³⁾ Diese Berichte IX, 1866.

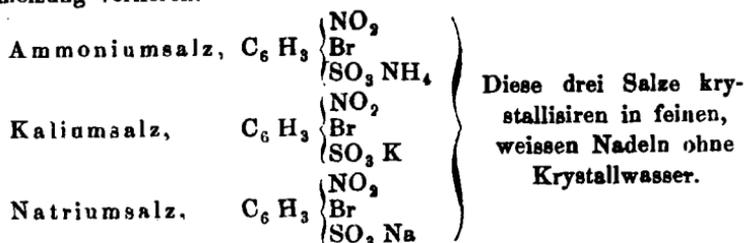
⁴⁾ Diese Berichte VIII, 458.

⁵⁾ Ann. d. Chemie 181, 208. An diesem Orte ist die Untersuchung über die Orthobromsulfobenzolsäure schon zum Theil veröffentlicht.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus der Bromsulfo-
benzolsäure zwei Nitrobromsulfo-*benzolsäuren*, die eine jedoch nur in
sehr geringer Menge. Sie werden weder durch Umkrystallisieren
ihrer Bariumsalze, von welchen das eine in Nadeln, das andere in
Blättchen anschießt, getrennt.



dem nadelförmigen Bariumsalze abgeschieden, bildet leicht lösliche,
grosse, flache Säulen, die bei $130-135^\circ$ das Krystallwasser unter
Schmelzung verlieren.



Bariumsalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ba, $5 \text{H}_2 \text{O}$. Schwer lösliche
Nadeln.

Calciumsalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ca, $4 \text{H}_2 \text{O}$. Leicht lösliche
Nadeln.

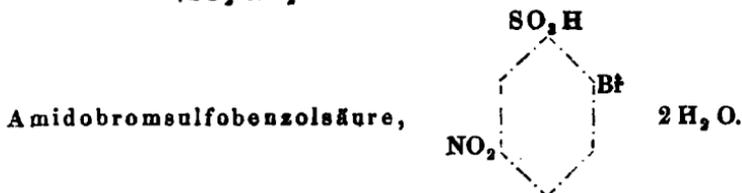
Zinksalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_2 \end{array} \right. \right]_2$ Zn, $7 \text{H}_2 \text{O}$. Leicht lösliche, durch-
sichtige Säulen.

Bleisalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2$ Pb, $5 \text{H}_2 \text{O}$. Leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, $\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_3 \text{Ag} \end{array} \right.$ (wasserfrei). Ziemlich schwer lös-
liche, gelbliche Nadeln.

Chlorür, $\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \\ \text{SO}_2 \text{Cl} \end{array} \right.$. Grosse rhombische Tafeln. Schmelz-
punkt 92° .

Amid, C_6H_5 $\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br \\ SO_2NH_2 \end{array} \right.$ Glänzende Nadeln. Schmelzp. 205° .



Die Nitrosäure wird mit Zinn und Salzsäure reducirt. Gut ausgebildete, leicht verwitternde Rhomboëder oder feine Nadeln ohne Krystallwasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Das Barium-, Blei- und Silbersalz dieser Säure sind leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen färben sich beim Abdampfen roth.

Beim Erhitzen dieser Amidosäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht die Metamidosulfo-benzolsäure, und bei Behandlung ihrer Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure die Paradibromsulfo-benzolsäure, woraus sich die angenommene Structur der Nitrobromsulfo-benzolsäure ergibt.

Von der zweiten Nitrobromsulfo-benzolsäure, welche aus dem in Blättchen krystallisirenden Bariumsalz abgeschieden wird, wurde zu wenig erhalten, um ihre Structur ermitteln zu können. — Ihr Bariumsalz ist wasserfrei, ihr Chlorür schmilzt bei 97° und ihr Amid bei 215° .

Die aus dieser Säure dargestellte Amidobromsulfo-benzolsäure krystallisirt in gut ausgebildeten, in kaltem Wasser schwer löslichen Säulen.

Nach der bei der Orthobromsulfo-benzolsäure gemachten Erfahrung, dass das Chlorür nicht ölförmig ist, sondern gut krystallisirt, lag es nahe, das Chlorür der Orthochlorsulfo-benzolsäure, welches nach einer früher gemachten Angabe¹⁾ auch ölförmig sein sollte, nochmals zu untersuchen. — Die Orthochlorsulfo-benzolsäure, aus dem durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Amid dargestellt, lieferte wirklich ein in farblosen, bei $28^\circ,5$ schmelzenden Nadeln krystallisirendes Chlorür und dieses ein bei 188° schmelzendes Amid.

Es wurde auch noch die Orthojodsulfo-benzolsäure aus der Diazoverbindung der Amidosäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt.

Kaliumsalz, C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} J \\ SO_3K \end{array} \right.$, H_2O . Gut ausgebildete, farblose Krystalle.

Bariumsalz, $[C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} J \\ SO_3 \end{array} \right\}]_2 Ba$ (wasserfrei). Weisse, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

¹⁾ Ann. d. Chemie 180, 110.

Chlorür, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} J \\ SO_2 \end{array} \right. Cl$. Solide, wasserhelle Säulen. Schmelzpunkt 51° .

Amid, $C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} J \\ SO_2 \end{array} \right. NH_2$. Weisse Blättchen. Schmelzp. 170° .

In folgender Tabelle sind die Schmelzpunkte der Chlorüre und Amide der Orthosulfobenzolsäuren zusammengestellt:

	Chlorür.	Amid.
Orthonitrosulfobenzolsäure	67°	183°
Orthochlorsulfobenzolsäure	28.5°	183°
Orthobromsulfobenzolsäure	51°	186°
Orthojodsulfobenzolsäure	51°	170°

Greifswald, den 18. Februar 1877.

85. Br. Radziszewski: Ueber einige phosphorescirende organische Körper.

(Eingegangen am 19. Februar; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

In meiner letzten Mittheilung habe ich bewiesen, dass das Leuchten des Lophins bedingt ist durch die gleichzeitige Einwirkung des Kalihydrats und Sauerstoffs. Um mehr Material zur Erklärung dieser Erscheinung zu verschaffen, machte ich mir zur Aufgabe, andere Körper, welche unter solchen Bedingungen leuchten, aufzusuchen. Und in der That giebt es solche unter schon bekannten Körpern eine ganz ansehnliche Menge. In meiner an die Pariser Akademie versendeten Notiz erwähnte ich: Paraaldehyd, $(C_2 H_4 O)_3$, Metaaldehyd,

$(C_2 H_4 O)_2$, Aldehydammoniak, $C_2 H_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, Furfurin, $C_{15} H_{12} O_3 N_2$,

Hydranisamid, $C_{24} H_{24} O_3 N_2$, Anisidin, $C_{24} H_{24} O_3 N_2$, Hydrocinnamid, $C_{27} H_{24} N_2$ und Hydrocuminamid, $C_{30} H_{26} N_2$. Alle Glieder dieser Reihe haben das Gemeinschaftliche, dass sie entweder polymerisirte Aldehyde sind oder aus Aldehyden durch Einwirkung von NH_3 entstehen. Die Erscheinung des Leuchtens lässt sich demnach auffassen als Oxydation der Aldehyde in alkoholischer Lösung. Es erhellt weiter daraus, dass es im Allgemeinen eine ganz erhebliche Menge leuchtender organischer Körper giebt. Es war für mich jedoch von Interesse, zu wissen, ob Formaldehyd und Glucose unter besagten Bedingungen auch leuchten. Die Resultate der in dieser Richtung ausgeführten Experimente bilden den Inhalt dieser Mittheilung. —

Formaldehyd stellte ich auf zweifache Weise dar: 1) nach der Methode von Mulder durch trockene Destillation des ameisensauren Kalks, wobei die sich entwickelnden Dämpfe in einem mit Alkohol gefüllten Liebig'schen Kugelapparat condensirt wurden, und 2) nach