

7) Schwefelkohlenstoff.

0.4695 Gr. gaben 2.874 Gr. Ba SO₄,In 100 Theilen CS₂

S 84.07 84.21.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

294. W. Lenz: Ueber Jodbenzol-Sulfonsäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Vorliegende Notizen sind den Vorarbeiten zu einer grösseren Arbeit entnommen, die den Einfluss untersuchen soll, welchen die Verschiedenheit der Halogen-Atome des Fl, Cl, Br, J, auf den Charakter einer Para-Halogen-Benzolsulfonsäure ausübt. Ich beschränke mich an dieser Stelle darauf, nur anzudeuten, dass namentlich eine Untersuchung der zugänglichsten physikalischen Constanten der erhaltenen Verbindung beabsichtigt ist, und hoffe, die leitenden Gedanken in der ausführlichen Abhandlung veröffentlichen zu können. Da aber durch verschiedene Umstände die Vollendung derselben, resp. deren Veröffentlichung voraussichtlich noch längere Zeit verzögert werden wird, so wollte ich durch eine vorläufige Notiz mir wenigstens die Berechtigung sichern, in der angedeuteten und begonnenen Richtung fortzuarbeiten.

Parajodbenzolsulfosäure.

Diese Säure ist, der mir zugänglichen Literatur zufolge, bisher nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodbenzol dargestellt worden. Die ausführlichste Notiz über dieselbe findet sich (der Gaz. chim. entnommen) in dem Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1872. Körner und Paterno erhielten die Säure aus dem Bleisalz in „zerfliesslichen, farblosen Blättchen“. Sie geben ferner an: KC₆H₄JSO₃ leicht lösliche, weisse Nadeln oder farblose Prismen. Ba(C₆H₄JSO₃)₂ wasserfreie Blättchen. Pb(C₆H₄JSO₃)₂ feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Um sicher die Para-Verbindung zu erhalten zersetzte ich die aus Sulfanilsäure erhaltene Diazo-Verbindung mit conc. Jodwasserstoffsäure. Durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Jod befreite Säure erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Mit Ba(OH)₂ genau neutralisirt wurde ein nach wiederholtem Umkrystallisiren farbloses Bariumsalz erhalten. Die durch genaues Ausfällen des letzteren mit Schwefelsäure dargestellte Säure bildete ebenso wie die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff erhaltene nach dem Eindampfen und Krystallisiren noch etwas gefärbte

Nadeln, die so leicht löslich waren, dass von Krystallwasserbestimmung resp. Analyse abgesehen wurde. Die nicht allzu verdünnte wässrige Lösung gab Niederschläge mit Bariumchlorid sowie mit Bleiacetat. Leicht in Wasser, Weingeist und in (wasserhaltigem) Aether löslich.

$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2)_2$. Blendend weisse, mikroskopische, schwach rhombische Täfelchen, zuweilen kleine, makroskopische Büschel derber Krystalle derselben Form. Krystallisiert wasserfrei, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2)_2$. Rhombische, oft sechseckige, mikroskopische, solide Platten. Leicht in Wasser löslich, krystallisiert wasserfrei.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2)_2$. Blendend weisse, mikroskopische, längs-gestreifte, gestreckte, schwach rhombische Platten. Krystallisiert wasserfrei, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

$\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2$. Vollkommen farblose, schöne, mikroskopische Nadeln mit einer wenig schiefen oder zwei sich unter sehr stumpfen Winkel treffenden Endflächen. Mässig leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Wasserfrei.

$\text{KC}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2$. Kleine, schöne, vollkommen farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop betrachtet stark längsgestreift sind. Endfläche schief, oder zwei in stumpfem Winkel sich treffende Endflächen. Zuweilen sind auf den quadratischen Säulchen auch Pyramiden, sogar mit anscheinend hemiädrischer Entwicklung zu beobachten. Leicht in Wasser löslich, krystallisiert wasserfrei.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2\text{Cl}$. Schöne, vollkommen farblose, oft mehr als centimeterlange, mehrere Millimeter breite, dicke, durchsichtige Platten. Sämtliche an denselben beobachtete Winkel scheinen rechte zu sein. Das Chlorid ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit aus Aether. Aus Petroleumäther sind die Krystalle von gleichem Habitus (und Schmelzpunkt), aber kleiner, derber. Schmelzpunkt $86^\circ - 87^\circ \text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}\text{SO}_2\text{NH}_2$. Mikroskopische, zarte, rhombische Blättchen, die ohne Vergrösserungsglas betrachtet ein farbloses, zartes Pulver bilden. Leicht in Weingeist, schwer in Wasser, zumal kaltem, löslich. Schmelzpunkt 183°C .

Anknüpfend an obige Notiz möchte ich mir noch erlauben, mit-zutheilen, dass auch die Fluorbenzolsulfosäure aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure dargestellt worden ist. Erhalten wurde hierbei auch eine Verbindung der erwähnten Diazoverbindung mit Fluorwasserstoff, sowie die Salze der Säure, Chlorid und Amid. Die Salze sind alle so leicht in Wasser und in Weingeist löslich, dass sie bisjetzt durch Umkrystallisiren nicht rein erhalten werden konnten. Wahrscheinlich in Folge der Anwendung eines etwas wasserhaltigen Aethers konnte bis jetzt das Chlorid krystallisiert nicht erhalten werden. Dasselbe ist sehr leicht zersetzlich, leicht in Aether so wie in Petroleumäther löslich.

$C_6H_4FISO_2NH_2$ ist die einzige in Wasser etwas schwerer lösliche Verbindung. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren gereinigt, bildet das Amid vollkommen farblose, solide, rhombische, häufig sechseckige, gestreckte Platten, die oft fast Nadeln genannt werden könnten. Krystalle makroskopisch, Form jedoch nur mit dem Vergrößerungsglas erkennbar. Leicht in Weingeist löslich.

Schliesslich füge ich an, dass Cyankalium heftig auf die Diazoverbindung der Sulfanilsäure einwirkt. Es ist mir bisher nicht gelungen, aus dem theerähnlichen, in Wasser löslichen Reactionsprodukt einen der Analyse fähigen Körper zu isoliren. Erhitzt man das Reactionsprodukt in zugeschmolzenen Röhren mit Salzsäure auf 150° , so bemerkt man nach dem Oeffnen Abspaltung von Kohlensäure, oft auch von Schwefelsäure. Dabei ist starker Benzoësäureruch bemerkbar, doch ist es mir auch hier noch nicht gelungen, zu einem analysirbaren Präparat zu kommen.

Gegen Blausäure unter dem Drucke weniger Ctm. Quecksilber scheidet die Diazoverbindung der Sulfanilsäure indifferent.

Ich werde die Versuche, eine Paracyanbenzolsulfosäure zu erhalten, resp. dieselbe in die entsprechende Benzoësäure umzuwandeln, fortsetzen.

Wiesbaden, Chemisches Laboratorium d. 1. Juni 1877.

295. H. Weidel u. M. Gruber: Ueber die Einwirkung von Brom auf das Triamidophenol bei Gegenwart von Wasser.

Der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 11. Mai 1877.

(Eingegangen am 9. Juni.)

R. Schmitt u. B. G. Bennewitz ¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Chlor auf das Orthoamidophenol Orthobichlorazophenol. Sie geben in ihrer Abhandlung ferner an, dass auch Brom ein analoges Produkt liefert, welches sie jedoch aus Metamidophenol nicht gewinnen konnten.

Vermag man durch die oxydirende Wirkung des Chlors oder Broms zu Azoverbindungen zu gelangen, so liesse sich die Entstehung einer neuen Gruppe von solchen Körpern erwarten, wenn man höher amidirte Phenole der Einwirkung von Chlor oder Brom unterwirft. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben wir zunächst das so leicht nach der Methode von Heintzel ²⁾ zu beschaffende Triamidophenol der Einwirkung des Brom bei Gegenwart von Wasser unterworfen.

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 1878, S. 1.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. B. 100, S. 193.