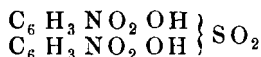


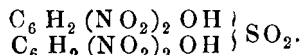
## 437. J. Annaheim: Ueber Tetranitroxysulfobenzid.

(Eingegangen am 31. August.)

In diesen Berichten (IX, 660) habe ich gezeigt, dass man im Dinitroxysulfobenzid



je zwei Atome Wasserstoff durch Brom oder Jod ersetzen kann, und habe deshalb schon damals die Ansicht ausgesprochen, es möchte vielleicht auch gelingen, ein Tetranitroxysulfobenzid darzustellen von der Formel



Die seither ausgeführten Versuche haben jene Vermuthung vollkommen bestätigt, wie aus nachfolgenden Resultaten zu ersehen ist.

Zur Darstellung der neuen Verbindung wird 1 Th. (150 g) trocknes Dinitroxysulfobenzid mit 3 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (oder rother, rauchender Salpetersäure) übergossen und im Wasserbad auf 70—80° erhitzt. Nach 10—15 Minuten unterbricht man die Operation, giesst die Flüssigkeit in kaltes Wasser, filtrirt, wäscht aus und kocht den Rückstand mit der nöthigen Menge Pottasche, um das Kaliumsalz zu gewinnen, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen sich für die Reindarstellung von Tetranitroxysulfobenzid ganz vorzüglich eignet. Nach 24 Stunden sammelt man das ausgeschiedene Salz, krystallisirt einige Mal aus heissem Wasser um und zersetzt schliesslich die reine Kaliumverbindung mit Salzsäure. Um endlich den Körper für die Analyse vollkommen rein zu erhalten, wird noch in siedendem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.3476 g Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt, ergaben  $\text{CO}_2 = 0.4302 \text{ g}$  oder  $\text{C} = 0.11732 \text{ g} = 33.75 \text{ pCt. C}$  und ferner  $\text{H}_2\text{O} = 0.057 \text{ g}$  oder  $\text{H} = 0.0063 \text{ g}$  oder  $1.81 \text{ pCt. H}$ .

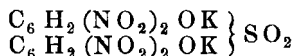
	Die Formel verlangt		gefunden
$\text{C}_{12}$	144	33.48	33.75
$\text{H}_6$	6	1.39	1.81
$\text{N}_4$	56	13.02	—
$\text{S}$	32	7.45	—
$\text{O}_{12}$	192	44.65	—
	430.		

Tetranitroxysulfobenzid ist ein fester, strohgelber Körper, schmeckt ausserordentlich bitter und schmilzt bei 253° (uncorr.); in höherer Temperatur verpufft er. In den meisten indifferenten Lösungsmitteln ist er fast unlöslich; am besten eignet sich für eine Krystallisation siedend heisses Wasser; aus der Lösung scheidet sich die Verbin-

dung in feinen, bis 3 mm langen Nadeln aus. Wenn die Krystalle von der wässrigen Flüssigkeit getrennt sind, thut man zur Vermeidung von Verlusten gut, die Mutterlauge noch mit ein Paar Tropfen Salzsäure zu versetzen, worauf eine neue Ausscheidung stattfindet; der Körper ist nämlich in ganz neutralem, kalten Wasser etwas löslich.

Tetranitroxysulfobenzid ist eine ziemlich starke Säure und zersetzt mit Leichtigkeit kohlen saure Alkalien. Von den Metallverbindungen wurden von mit nur das Kalium- und Natriumsalz dargestellt. Beide Körper krystallisiren ohne Krystallwasser.

a. Tetranitroxysulfobenzid-Kalium



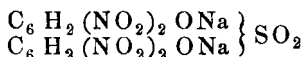
ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, röthlich-gelben Krystallen ab; beim Erkalten verpufft es lebhaft.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.4403 g Salz ergaben mit Schwefelsäure erhitzt 0.1513 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K} = 0.06792$  g oder  $\text{K} = 15.42$  pCt.  
 II. 0.5348 g Substanz ergaben 0.182 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entsprechend 0.0817 g Kalium = 15.27 pCt.

	Verlangt	Gefunden	
Kalium	15.44 pCt.	15.42	15.27 pCt.

b. Tetranitroxysulfobenzid-Natrium



ist sowohl in kaltem wie heissem Wasser sehr leicht löslich und man erhält aus sehr concentrirten Lösungen erst nach längerer Zeit mikroskopische, gelbe Krystalle. Beim Behandeln mit Schwefelsäure wurden erhalten:

- I. aus 0.3058 g Substanz 0.0914 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder = 0.0296 g Na = 9.68 pCt.;  
 II. aus 0.2574 g Substanz 0.0762 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder = 0.02468 g Na = 9.59 pCt.

	Verlangt	Gefunden	
Natrium	9.70 pCt.	9.68	9.59 pCt.

Unter gewissen Umständen scheint sich übrigens noch ein anderes, sehr gut krystallisirendes Natriumsalz mit Krystallwasser zu bilden, in einem Fall erhielt ich nämlich bis 1 cm grosse, octaëdrische Krystalle, die aber leider verwitterten, bevor ich meine Analyse vornehmen konnte.

Eigenthümlich ist das Verhalten der neuen Verbindung zu Eisessig. Tetranitroxysulfobenzid ist nämlich in siedendem Eisessig ausserordentlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten fast wieder vollständig in ausgezeichnet schönen Krystallnadeln ab. Ich

wollte anfangs diese Eigenschaft zur Reinigung des Nitrokörpers benützen und entdeckte erst später, dass die Essigsäure mit in die Verbindung eingeht. Beim Erhitzen der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle auf  $130^{\circ}$  ergibt sich ein Verlust von 21.98 pCt. Eine Doppelverbindung mit 2 Molekülen Fettsäure würde eine Gewichtsabnahme von 21.81 pCt. ergeben. Eine Acetylverbindung liegt nicht vor.

Zum Schluss führe ich an, dass der Nitrokörper mit Zinn oder Salzsäure leicht in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt werden kann.

Winterthur, den 29. August 1878.

Laboratorium der Industrieschule.

#### 438. H. B. Hill: Zur Harnsäureformel.

(Eingegangen am 4. September.)

In einer von C. F. Mabery und mir in dem elften Heft, S. 1329 dieser Berichte veröffentlichten Mittheilung über die Dimethylharnsäure wurde die Gleichartigkeit der vier in der Harnsäure vorhandenen Wasserstoffatome gefolgert und zugleich die Bemerkung hinzugefügt, dass nur zwei von den verschiedenen, für die Harnsäure vorgeschlagenen Strukturformeln dieser Annahme entsprechen. Von diesen zwei Formeln war eine die bekannte Medicus'sche, die andere eine alle Thatsachen auf noch einfachere Weise erklärende Formel, die, soweit mir beim Absenden unserer Schrift bekannt, nur in der zehnten Auflage des Lehrbuchs von Fittig zu finden war. Hr. Willgerodt hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass ich in dieser Beziehung im Irrthum war, und ich glaube die mir hierdurch auferlegte Pflicht, unsere Angabe zu berichtigen, am besten dadurch zu erfüllen, dass ich den an uns gerichteten Brief mit Zustimmung des Verfassers im Auszuge folgen lasse:

„Nach dieser Veröffentlichung erlaube ich mir, Ihnen die Mittheilung zu machen, dass ich die von Fittig gegebene Formel als die meinige ansprechen muss. Schon im Sommersemester 1877 habe ich diese Formel in meinen Vorlesungen über organische Chemie an der hiesigen Universität gelehrt, und ich kann diese Behauptung durch meine Schüler beweisen. — Weiter muss ich Ihnen noch mittheilen, dass ich es nicht versäumt habe, meine Harnsäureformel drucken zu lassen und zwar in einem von mir erschienenen Werke über allgemeine Formeln der Chemie. Dieses Werk übergab ich gleich nach Ostern 1877 der Winter'schen Verlagsbuchhandlung in Heidelberg und schon am 15. Mai 1877 wurde mir von Winter der Verlagscontract unterzeichnet zugestellt. Die Vollendung meiner Schrift wurde von Winter bis