

führung in Sulfoharnstoff, Senföl und Nitril — reine Orthotoluylsäure dar, die sich gerade wie diejenige aus Cantharen verhielt, d. h. durch Salpetersäure in Phtalsäure übergang.

4) Löst man Cantharidin in Natronlauge und erhitzt man den festen Rückstand mit Natronkalk, so entsteht wie aus der Cantharidinsäure, aber weniger glatt und bei höherer Temperatur, ein öliges Destillat von Cantharen, Xylol und höher siedenden, ketonartigen Körpern. Ein Theil des Cantharidins entzieht sich der Zersetzung durch Sublimation. Interessanter ist folgende Reaction.

5) Wird Cantharidin mit überschüssigem Phosphorpentasulfid erhitzt, so bläht sich die Masse auf und es destillirt ein leichtes Oel über, das nach Entfernung des Phosphorgeruches durch Schütteln mit Säure und Lauge, bei erstmaliger Rectification über Thierkohle und metallischem Kalium genau bei 141° übergeht. Geruch benzolartig, nicht ätherisch. Sauerstoff ohne Wirkung. Durch verdünnte Salpetersäure Ueberführung in Orthotoluylsäure und gewöhnliche Phtalsäure u. s. w. Man hat es hier mit reinem Orthoxytol zu thun. Meines Wissens ist dies die schnellste und sicherste Art, um aus einem im Handel befindlichen Produkte rasch Orthoxytol zu gewinnen.

Die Cantharidinderivate sind somit in der Orthoreihe, was die Campherderivate in der Parareihe sind. Leider ist ihr Studium durch den hohen Preis des Ausgangsmaterials sehr erschwert. Was dort mit Kilos schnell ausgeführt werden kann, muss hier unter Aufwand minutiöser Sorgfalt mit Grammen versucht werden. Weil in zu kleinem Maassstab angestellt, bleiben viele Versuche ohne bestimmtes Resultat; nur wenige können verfolgt werden, und die Untersuchung schreitet stückweise langsam fort.

Basel, Universitätslaboratorium, März 1879.

155. W. Lenz: Ueber Fluorbenzolsulfonsäure und Schmelztemperaturen substituierter Benzolsulfonverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Salkowski).

Nach mehr als einjähriger Unterbrechung konnten die in diesen Berichten X, 1135 angekündigten und im Fresenius'schen Laboratorium zu Wiesbaden begonnenen Arbeiten wieder aufgenommen, und nach einer bestimmten Richtung hin auch zum Abschluss gebracht werden.

Zunächst muss ich die früher auf Grund qualitativer Reactionen gemachte Angabe berichtigen, dass eine Verbindung der aus Sulfanil-

on n'obtient pas d'acide phtalique; le noyau benzique est complètement détruit et il se forme du gaz carbonique et de l'acide acétique.“

säure erhaltenen Diazoverbindung mit Fluorwasserstoff beobachtet worden sei. Es stand diese Angabe in gewissem Widerspruch mit den Arbeiten Limpricht's¹⁾, welchem es nicht gelungen war, Verbindungen von Diazobenzolsulfonsäuren mit Säuren zu erhalten. Die damals beobachtete Verbindung ist nun von mir neuerdings aus der von Wasser grösstentheils befreiten Diazoverbindung (mittelst Einleiten von Salpetrigsäure in Sulfanilsäurelösung erhalten) durch Auflösen derselben in warmer, concentrirter Fluorwasserstoffsäure und Erkaltenlassen der möglichst concentrirten Lösung in grösseren Mengen dargestellt. Die absichtlich klein gezogenen, soliden Kryställchen wurden zwischen Filtrirpapier abgetrocknet und durch Pressen und Liegenlassen zwischen Filtrirpapier auf Ziegelsteinen völlig trocken erhalten. Die trocknen Krystalle verloren noch nach vierzehn Tagen deutlich erkennbare Spuren von Fluorwasserstoff, gaben jedoch bei der Analyse nur 0.07 pCt. Fl und 17.65 pCt. S, erwiesen sich also als reine Diazobenzolsulfonsäure (berechnet 17.40 pCt.).

Vortheilhaft verwendet man zur Darstellung der Fluorbenzolsulfonsäure nur aus Flusssäure umkrystallisirte Diazoverbindung, da dann ein ungleich reineres Produkt erhalten wird. 50 g Sulfanilsäure gaben in zwei Versuchen je 22 g und 24 g aus Flusssäure umkrystallisirte Diazoverbindung.

Bei Ueberführung derselben in Fluorbenzolsulfonsäure entstehen, je nach der Manipulation auch erhebliche Mengen orange bis rosenrother Farbstoffe (wahrscheinlich von analoger Constitution wie diejenigen, welche von P. Griess zuletzt in diesen Berichten XI, 2191 beschrieben worden sind). Die Bildung dieser Farbstoffe und einige andere Umstände haben der Reindarstellung von Salzen so erhebliche Schwierigkeiten entgegengestellt, dass ich bisher nur das Chlorid und daraus das Amid der Parafluorbenzolsulfonsäure rein habe erhalten können.

Parafluorbenzolsulfonchlorid, $C_6H_4F^1SO_2^4Cl$, völlig farblose, solide, rhombische Täfelchen oder lange, zarte Nadeln. Schmp. 36° C. Schwer zersetzlich durch Wasser. Krystallisirte zum erstenmale beim Aufbewahren des flüssigen Chlorides unter Wasser. Aus übersättigter chloroformischer Lösung konnte Krystallisation nur durch Zufügung vorhandener Krystallfragmente erhalten werden. Leicht in Chloroform, Aether, Benzol löslich. Besitzt einen intensiven, die Augen heftig reizenden und den meisten Gegenständen lange anhaftenden, eigenthümlichen Geruch.

Parafluorbenzolsulfamid, $C_6H_4F^1SO_2^4NH_2$, krystallisirt aus Benzol in soliden, schönen Krystallen, aus Wasser in soliden, rhombischen,

¹⁾ Diese Berichte X, 1535.

gestreckten Platten oder langen, zarten Nadeln, die völlig farblos sind. Die unter bestimmten Umständen erhaltenen Krystalle sind völlig einheitlich. Schmp. 123° C. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Aether und in Weingeist, schwerer in Benzol und in Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	7.93 pCt.	8.00 pCt.

In nachstehenden Tabellen sind die Schmelzpunkte der Chloride und Amide von halogensubstituirten Benzolsulfonsäuren, soweit dieselben mir zugänglich gewesen sind, zusammengestellt:

Chloride.

substituierend	Fluor	Chlor	Brom	Jod	
Verbindung	Para-	36° (Lenz)	53° (Goslich)	75° (Goslich)	86—87° (Lenz)
	Meta-	—	ölförmig (Kieselinsky)	ölförmig (Berndsen)	—
	Ortho-	—	28.5° (Bahlmann)	51° (Bahlmann)	51° (Bahlmann)

Amide.

substituierend	Fluor	Chlor	Brom	Jod	
Verbindung	Para-	123° (Lenz)	143—144° (Goslich)	160—161° (Goslich) 166° (Nöltig)	183° (Lenz)
	Meta-	—	148° (Kieselinsky)	153—154° (Berndsen)	—
	Ortho-	—	188° (Bahlmann)	186° (Limpricht und Berudsen)	170° (Bahlmann)

Während also Regelmässigkeiten in der Orthoreihe nicht zu constatiren und die Verbindungen der Metareihe bisher nicht genügend untersucht worden sind, haben meine Untersuchungen eine solche bei den Amiden und Chloriden der Parareihe erkennen lassen. Die Schmelztemperaturen steigen mit zunehmendem Molekulargewicht und zwar bei den Amiden für die nächstschwereren Halogenatome immer um fast genau je 20°. Weniger regelmässig steigen allerdings die Schmelztemperaturen der Chloride, doch scheinen die hier vorhandenen Beobachtungen noch nicht endgültig massgebend. Ich selbst habe bei meinen Bestimmungen hier schliesslich nur mit Decigrammen arbeiten können, und glaube, dass bei einer speciell auf Ermittlung der Schmelztemperaturen gerichteten Untersuchung mit genügenden Mengen Material sich eine ebenso grosse Regelmässigkeit herausstellen würde, wie solche für die Amide besteht.

Schliesslich dürfte noch ein Umstand erwähnenswerth sein, der meine Arbeiten theilweise sehr erschwert hat. Es färbt sich nämlich Fluorbenzolsulfonsäure und ihre Verbindungen mit gewissen Filtrir-

papiersorten, vor deren Verwendung bei organischen Arbeiten nur gewarnt werden kann, intensiv gelb. Bei Reinigungsversuchen konnten daher während der Benützung dieses Filtrirpapiers nie farblose Präparate erzielt werden, bis eine mit völlig farbloser Sulfanilsäurelösung erhaltene orangerothe Färbung auf die Ursache der Misserfolge leitete. Das benützte Filtrirpapier enthielt, durch Anilinsulfat leicht nachweisbar, Holzschleifstoff. Die Färbung der Sulfanilsäure mit vorhandenem Lignin erwies sich entschieden intensiver, als die Wiesner'sche Reaction mit Anilinsulfat. Eine vergleichende Untersuchung der genannten und der ebenfalls von Wiesner angegebenen Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure wird vorbehalten.

Münster i. W., März 1879, Chem. Laborat. der Akademie.

156. E. Schunck und H. Roemer: Ueber α - und β -Nitroalizarin und β -Amidoalizarin.

(Eingegangen am 1. April.)

Wir haben schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass einige der Trioxyanthrachinone, so nahe sie sich auch sonst in vielen ihrer Eigenschaften stehen, ein verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigen. So bildet das Purpurin ein Monobromsubstitutionsprodukt, das Isopurpurin und das Flaropurpurin unter denselben Bedingungen ein Dibrom- resp. Tribromsubstitutionsprodukt. Aehnlichem Verhalten begegnen wir auch in der Reihe der Bioxyanthrachinone. Das Purpuroxanthin z. B. liefert ein Dibromprodukt¹⁾, die ihm so ähnliche Anthraflavinsäure, sowie auch die Isoanthraflavinsäure Tetrabromprodukte²⁾. Diese Umstand ist um so beachtenswerther, als die Anzahl der bekannten Bi- und Trioxyanthrachinone in den letzten Jahren erheblich gewachsen ist. Die erste Classe zählt bis jetzt schon 8 Isomere, wenn wir von dem Isoalizarin Rochleders absehen, welches wir für identisch mit dem Purpuroxanthin halten; von den möglichen Trioxyanthrachinonen kennt man bis jetzt sieben.

Nur bei einigen dieser Körper hat man die Stellung der Hydroxylgruppen feststellen können, bei anderen weiss man nur, ob sich dieselben in einem Benzolkern befinden oder auf beide vertheilt sind, bei den übrigen auch dieses nicht. Es schien uns daher wünschenswerth, noch andere Substitutionsprodukte dieser Körper kennen zu lernen; nach genügender Ansammlung von Material lässt sich vielleicht eine weitere Classification derselben vornehmen, oder es lassen sich fernere Schlüsse auf ihre Constitution ziehen.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1204.

²⁾ Ebendasselbst IX, 379.