

Die salpetersaure, abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Versetzen mit Wasser nochmals eine reichliche Abscheidung dieses Körpers. Das Filtrat hiervon wurde zur Trockne verdampft; die wässrige Lösung derselben zeigte saure Reaction. Dieselbe wurde mit Barytlauge neutralisirt und beim Eindampfen wurde ein Barytsalz erhalten, dessen Analyse auf mononitrobenzolsulfosaures Barium stimmt.

	Gefunden		Berechnet
Ba	25.17	25.33 pCt.	25.32 pCt.

Nach den Versuchen von Limpricht<sup>1)</sup> war zu erwarten, dass wir ein Gemenge aller drei Sulfosäuren in Händen hatten. Wir haben deshalb das Barytsalz in das Natriumsalz übergeführt und durch Behandlung desselben mit Fünffachchlorphosphor die Sulfochloride hergestellt und diese mit concentrirtem Ammoniak in die Sulfamide übergeführt. Bei der fractionirten Krystallisation aus Wasser erhielten wir als Hauptprodukt Orthomononitrobenzolsulfamid vom Schmpkt. 186°; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser konnten wir den Schmelzpunkt bis 191° erhöhen; [Limpricht<sup>2)</sup> fand 186°, Bahlmann<sup>3)</sup> 188°]. In geringer Quantität erhielten wir Metamononitrobenzolsulfamid vom Schmpkt. 161°; dagegen konnten wir bis jetzt nicht Paranitrobenzolsulfamid nachweisen; wahrscheinlich wird sich diese Verbindung noch auffinden lassen, wenn auch in geringer Quantität, bei Anwendung einer grösseren Menge als Ausgangsmaterial; wir hatten nur 50 g Barytsalz in Arbeit genommen.

Bei Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich derselbe Nitrokörper, jedoch in sehr geringer Menge, dagegen mehr Sulfosäuren.

Ausserdem bilden sich hiebei noch schwefelfreie Produkte, deren chemische Natur wir bisher noch nicht mit Sicherheit feststellen konnten.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

## 286. W. Michler u. G. Moro: Verhalten von Aminen gegen Sulfochloride.

### I. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Trichlormethylsulfochlorid und Dimethylanilin.

Dimethylanilin wurde in einem Kolben erwärmt und in kleinen Portionen Trichlormethylsulfochlorid zugesetzt. Die Reaction beider Körper erfolgt schon sehr energisch bei Wasserbadwärme. Unter Ent-

<sup>1)</sup> Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 177, 60.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 177, 66.

<sup>3)</sup> Bahlmann, Ann. Chem. Pharm. 186, 326.

wicklung von schwefliger Säure verwandelt sich das Reactionsprodukt in eine breiige, grün gefärbte Masse. Nach beendeter Reaction wurde das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Der Rückstand im Kolben wurde hierauf mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten hübsche, rhomboëdrische Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  C. zeigten. Dieselben sind chlor- und schwefelfrei, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analysen gaben Zahlen, die für die Formel eines Tetramethyldiamidobenzophenons,

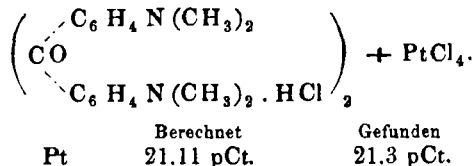


stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	76.12 pCt.	75.9	75.78 pCt.
H	7.46 -	7.48	7.4 - .

Eine hiermit isomere Verbindung hat der Eine von uns früher schon aus Chlorkohlenoxyd und Dimethylanilin erhalten.

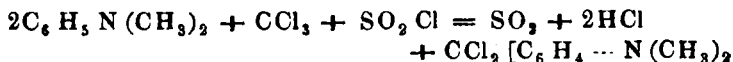
Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz von der Formel:



Die Bildung dieses Körpers ist leicht verständlich unter Annahme der Präexistenz eines Ketonchlorids



Dies Chlorid entsteht nach der Gleichung:



und wird mit Wasser zu obigem Keton zersetzt.

Der mit Aether extrahirte Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt und das Dimethylanilin abdestillirt.

Durch Extraction des nun bleibenden Rückstandes mit Aether, Verdunsten des letzteren und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der gebildete Körper zuerst in langen Spiessen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren jedoch in grossen, farblosen Blättern erhalten.

Die Analysen gaben Zahlen, die für die Formel des Tetramethyldiamidodiphenylmethans stimmen:



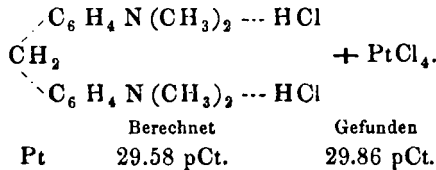
	Berechnet	Gefunden			
C	80.32	80.20	79.98	80.00	—
H	8.66	8.73	8.64	8.69	—
N	11.02	—	—	—	11.23.

Die Bildung eines Körpers von obiger Zusammensetzung beschrieb zuerst Hanhardt<sup>1)</sup>. Derselbe erhielt ihn aus Tetrachlorkohlenstoff und Dimethylanilin, sowie aus letzterem und Methylenjodid, kurz darauf berichtete O. Döbner<sup>2)</sup> über die Bildung desselben Körpers in letztgenannter Weise.

Die Bildung dieses Körpers auf dem von uns eingeschlagenen Wege spricht dafür, dass sich Trichlormethylsulfochlorid unter Abspaltung von schwefliger Säure genau wie Tetrachlorkohlenstoff dem Dimethylanilin gegenüber verhält.

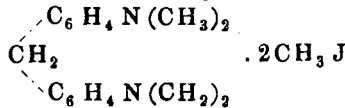
In der That besitzt der von uns erhaltene Körper auch genau dieselben Eigenschaften, wie die von Hanhardt und Döbner erhaltene Substanz. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 91° C. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert er ebenfalls sehr starken Chinongeruch. Versuche, den Körper in das entsprechende Keton überzuführen, gaben nicht das gewünschte Resultat.

Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz ein Platindoppelsalz von der Formel:



Gegen Jodmethyl verhält sich die Verbindung wie ein Diamin.

Ammoniumjodür. Beim Zusammenbringen der Base mit Jodmethyl löst sich dieselbe leicht auf. Nach dem Erwärmen im Wasserbade und dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls wurde der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt; es wurden hierbei grosse Krystalle erhalten, die bei der Analyse Zahlen für die Formel



ergaben.

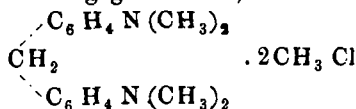
	Berechnet	Gefunden
J	47.19 pCt.	47.16 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 674.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst XII, 810.

Ammoniumchlorür. Dasselbe wurde erhalten durch Behandeln des Ammoniumjodürs mit frisch gefälltem Chlorsilber, es krystallisiert in Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen.

Eine Chlorbestimmung gab Zahlen, die für die Formel



stimmen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.0 pCt.	20.38 pCt.

Löst man die Base in Alkohol und fügt zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit, so entstehen gelbe Flocken, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, gelben Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 165° C. Die Verbrennung der Verbindung, die offenbar eine Nitrosoverbindung ist, hat bis jetzt noch keine übereinstimmenden Zahlen ergeben.

Die Bildung basischer Körper bei der Einwirkung von Sulfochloriden auf Dimethylanilin scheint eine allgemeine Reaction zu sein. Versuche, die bis jetzt mit Benzol-, Toluol-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalin-sulfochlorid angestellt worden sind, haben immer das Vorhandensein basischer Körper ergeben, die, soweit wir bis jetzt constatiren konnten, mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan identisch zu sein scheinen. Dieselbe Base entsteht ferner noch bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Dimethylanilin.

Auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei hoher Temperatur auf Dimethylanilin hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Salathé eine basische Verbindung erhalten, worüber in Bälde näher berichtet werden wird.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

### 287. W. Demel: Zur Kenntniss der Phosphate des Zinks.

[Auszug aus einer d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Abhandlung.]  
(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorliegende Mittheilung verdankt ihre Entstehung einer von mir ausgeführten Analyse einer Zahnplombe, welche seit einiger Zeit Verwendung gefunden hat. Dieselbe besteht 1) aus einer krystallinischen, weissen, weichen Masse und 2) aus einem lichtgrauen Pulver. Letzteres erwies sich hauptsächlich als Zinkoxyd, während die krystallinische Masse zu Folge der Analyse einen Gehalt an etwa 20 pCt. ZnO und 53 pCt. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nebst Wasser besitzt, und daher als ein saures Zinkphosphat angesehen werden kann.