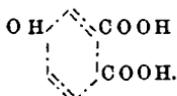


Andererseits hat Schall<sup>1)</sup>, im Laufe seiner Arbeiten über hydroxylierte Benzoldicarbonsäuren gezeigt, dass der betreffenden Oxyphthal-säure folgende Constitution zukommt:



Die Nitroptalsäure vom Schmelzpunkt 165<sup>0</sup> hat also die Formel II, und die bei 212<sup>0</sup> schmelzende, die Formel I. Da nun, wie oben erwähnt, diese aus dem Nitronaphtalin, das eine  $\alpha$ -Verbindung ist, entsteht, so ist nachgewiesen, dass die  $\alpha$ -Stellung die den beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen benachbarte ist.

La Plaine bei Genf, December 1879.

### 7. Jul. Post u. E. Hardtung: Ueber die Produkte der Sulfurirung isomerer Nitramido- und Diamidobenzole.

(Eingegangen am 18. Decbr. 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das in mehreren Versuchsreihen<sup>2)</sup> beobachtete Verhalten der Sulfigruppe, in bereits einfach substituirtten Benzolen das gleiche Wasserstoffatom zu ersetzen, gleichviel ob die im Benzol schon vorhandene Gruppe NO<sub>2</sub> oder NH<sub>2</sub> war, hat sich auch bei der Sulfurirung von Ortho- wie von Metanitramido- bzw. -diamidobenzol bestätigt, insofern wir dieselben Verbindungen erhielten, wenn wir von den Nitroverbindungen ausgingen, diese sulfurirten und dann amidirten, als wenn wir die Nitroverbindungen zunächst amidirten und dann sulfurirten. Der Nachweis wurde in beiden Reihen durch Vergleich der Barium- und Calciumsalze geführt; diese erwiesen sich in beiden Fällen identisch.

Orthonitramidosulfibenzol. Zur Darstellung dieser Säure wurde Orthonitranilin mehrere Stunden lang mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; die Sulfurirung fand ohne Zersetzung statt. Selbst bei gelindem Erhitzen auf dem Sandbade bei etwa 160—180<sup>0</sup>, wodurch die Einwirkung der Schwefelsäure erheblich beschleunigt werden konnte, fand keine Verkohlung statt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mittelst Bariumcarbonat das Bariumsalz dargestellt, welches durch Umkrystallisiren bequem zu reinigen war und daher als Ausgangspunkt für die anderen Salze und die weiteren Operationen diente.

<sup>1)</sup> Schall. Diese Berichte XII, 816.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 397 u. VIII, 1557; vergleiche auch XII, 1460.

Orthonitramidosulfibenzolbarium,  $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ba, 2\frac{1}{2}H_2O$ , stellt dunkelgelbe, bis 1.5 cm lange, leicht zerbrechliche Nadeln dar, welche über Schwefelsäure Wasser verlieren.

Orthönitramidosulfibenzolcalcium,  $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ca, 2\frac{1}{2}H_2O$ , ist in etwa dem vier- bis sechsfachen Gewicht siedenden Wassers löslich und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in hellgelben Nadeln.

Orthonitramidosulfibenzolkalium,  $C_6H_3NO_2NH_2SO_3K, H_2O$ , stellt dunkelgelbe, derbe Nadeln dar. Es ist löslicher als die beiden anderen Salze.

Das durch Schwefelsäure aus dem Bariumsalz abgechiedene Ortho-nitramidosulfibenzol ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich.

Orthodiamidosulfibenzol aus Orthonitramidosulfibenzol. Die concentrirte, wässerige Lösung des Orthonitramidosulfibenzols lieferte, mit Zinn und Salzsäure in bekannter Weise behandelt, Orthodiamidosulfibenzol. Zum Theil krystallisirte dieses nach beendigter Amidirung noch vor dem völligen Erkalten in fast farblosen, sehr kleinen und zarten Nadeln aus; die Hauptmenge wurde nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff in farblosen bis rosagefärbten kleinen Nadeln erhalten.

Zur Charakterisirung dieser Säure stellten wir folgende Salze dar: Orthodiamidosulfibenzolbarium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 5\frac{1}{2}H_2O$ , ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches aus dieser Lösung in hellbraunen, dünnen Tafeln krystallisirt. Durch Zusatz von Alkohol kann die Löslichkeit erheblich gemindert, und das Salz in zarten, hellbraunen Nadeln erhalten werden. — Orthodiamidosulfibenzolcalcium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 3H_2O$ , krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten Lösung in braunen derben Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

Orthodiamidosulfibenzol aus Orthodiamidobenzol. Zur Darstellung dieser Säure erwärmten wir salzsaures Orthodiamidobenzol mehrere Stunden lang mit der siebeneinhalbfachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Nach dem Verdünnen wurde die Schwefelsäure mit Bariumchlorid genau ausgefällt, so dass das Filtrat vom Bariumsulfat die gewünschte freie Säure lieferte, welche nach mehrmaliger Reinigung mit Hilfe von Thierkohle in schwach rosagefärbten kleinen Nadeln auskrystallisirte. Orthodiamidosulfibenzolbarium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 5\frac{1}{2}H_2O$ , ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten Lösung in braunen, glänzenden Nadeln. Orthodiamidosulfibenzolcalcium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 3H_2O$ , wurde in hellbraunen Nadeln oder Tafeln erhalten, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie das Bariumsalz.

Vergleicht man das aus Orthonitramidosulfibenzol dargestellte Orthodiamidosulfibenzolbarium und -calcium mit den auf umgekehrtem Wege dargestellten Salzen, so findet man, dass sie mit demselben Wassergehalt krystallisiren, also identisch sind. Folglich hatte die Sulfigruppe das gleiche Wasserstoffatom ersetzt, gleichviel ob das Molekül eine Nitro- und eine Amido-, oder zwei Amidogruppen enthielt.

**Metanitramidosulfibenzol.** Um diese Säure darzustellen wurde Metanitranilin mehrere Tage lang mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei  $175^{\circ}$  erhitzt. Rascher, aber unter Gefahr der Zersetzung gelang die Sulfurirung bei Anwendung einer Schwefelsäure, welche Schwefeltrioxydkrystalle enthielt; mit einer solchen Säure liess sich Metanitranilin durch etwa einstündiges Erhitzen bei  $160^{\circ}$  im Kölbchen auf dem Sandbade in die Sulfisäure überführen. Die weitere Behandlung ist gleich der der entsprechenden Orthoverbindung. Jedoch konnte hier die Säure, mit Umgehung des Bariumsalzes, direct in grossen, gelbbraunen Prismen erhalten werden, indem sich beim Verdünnen der Mischung mit wenig Wasser eine graubraune, weiche Masse ausschied, welche nach dem Absaugen der Schwefelsäure und mehrfachem Umkrystallisiren die Krystalle der fraglichen Säure lieferte. Zur Charakterisirung derselben diente das Barium- und Calciumsalz. Metanitramidosulfibenzolbarium,  $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ba, 2H_2O$ , ist in etwa dem sechs- bis achtfachen Gewicht siedenden Wassers löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in dunkelbraunen, 1.5—2 cm langen, derben Spiessen. Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung erhält man derbe, messbare Tafeln. — Metanitramidosulfibenzolcalcium,  $(C_6H_3NO_2NH_2SO_3)_2Ca, 4H_2O$ , ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen, dunkelgelben Nadeln.

**Metadiamidosulfibenzol aus Metanitramidosulfibenzol.** Zur Ausführung der Reduction wurde Metanitramidosulfibenzol fein zerrieben und mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Erscheinungen waren hier dieselben wie bei der Darstellung der entsprechenden Orthoverbindung: das Metadiamidosulfibenzol schied sich nach beendigter Amidirung theilweise als farbloser Krystallbrei ab. Der Rest der Säure wurde nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff durch Eindampfen der Lauge in zwei dimorphen Modificationen<sup>1)</sup> erhalten.

An Salzen wurde das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Metadiamidosulfibenzolbarium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 6H_2O$ , krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in braunen, bis 3 cm langen Prismen. Es ist in Wasser sehr leicht, in

<sup>1)</sup> Die noch nicht abgeschlossene krystallographische Untersuchung derselben soll demnächst veröffentlicht werden.

einem Gemisch von Wasser und Alkohol weniger leicht löslich. — Metadiamidosulfbenzolcalcium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 5\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in fast farblosen, derben Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Metadiamidosulfbenzol aus Metadiamidobenzol. Zur Darstellung dieser Säure wurde salzsaures Metadiamidobenzol mehrere Tage lang mit der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei  $170^0$  erhitzt. Die weitere Behandlung war wie die der entsprechenden Orthoverbindung. Zur Charakterisirung dieser, ebenfalls in zwei dimorphen Modificationen<sup>1)</sup> krystallisirenden Säure wurde das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Metadiamidosulfbenzolbarium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ba, 6H_2O$ , krystallisirt aus der mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung in zarten, seidenglänzenden, braunen Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Metadiamidosulfbenzolcalcium,  $(C_6H_3NH_2NH_2SO_3)_2Ca, 5\frac{1}{2}H_2O$ , ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in fast farblosen, derben Tafeln. Nach dem Zusatz von Alkohol, wodurch die Löslichkeit verringert wird, entstehen fast farblose Prismen.

Vergleicht man das aus Metanitramidosulfbenzol dargestellte Metadiamidosulfbenzolbarium und -calcium mit den auf umgekehrtem Wege dargestellten Salzen, so findet man, dass sie mit demselben Wassergehalt krystallisiren, also identisch sind. Folglich hatte die Sulfgruppe das gleiche Wasserstoffatom ersetzt, gleichviel ob das Molekül eine Nitro- und eine Amido- oder zwei Amidogruppen enthielt.

### 8. E. Schunck u. H. Roemer: Ueber die Erkennung des Alizarins, des Isopurpurins sowie des Flavopurpurins, wenn sie neben einander vorkommen, und über die quantitative Bestimmung des Alizarins.

(Eingegangen am 3. Januar 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Alizarin, das Isopurpurin und das Flavopurpurin zeigen so charakteristische Reactionen, dass ihre Erkennung, zumal wenn man sie ganz rein unter den Händen hat, keine Schwierigkeiten bietet. Anders liegt die Sache, wenn sie als Gemische vorkommen; eine scharfe Zerlegung eines solchen in seine Componenten, oder auch nur eine Abscheidung dieser Farbstoffe, frei von den Beimengungen der anderen, bietet grosse Schwierigkeiten dar, ja dieselbe ist ganz unausführbar, wenn man nur kleine Quantitäten zur Verfügung hat.

<sup>1)</sup> Die noch nicht abgeschlossene krystallographische Untersuchung derselben soll demnächst veröffentlicht werden.