

Nach den hier angegebenen Eigenschaften und Reaktionen sind die Sulfosäure und die Anhydrosulfaminsäure leicht zu unterscheiden. Weitere Angaben über die  $\alpha$ -Sulfoisophtalsäure wird H. Lönnes in einer ausführlicheren Arbeit zusammenstellen.

### 379. W. Harmsen: Ueber die Nitrometaxyloisulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

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

Ueber eine Nitroxylsulfonsäure liegt bis jetzt nur eine kurze Notiz von Beilstein vor <sup>1)</sup>. Dieser erhielt sie durch längeres Erwärmen eines aus rohem Xylol dargestellten, bei 240° siedenden Nitroxyls mit rauchender Schwefelsäure.

Nachdem jetzt ein einfacher Weg zur Darstellung beliebig grosser Mengen reinen Metaxylois nachgewiesen ist, bin ich von diesem ausgegangen, um zunächst reines Nitrometaxylois und aus diesem eine Sulfonsäure darzustellen.

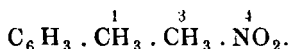
Das Metaxylois, aus reiner, gut krystallisirter  $\alpha$ -Sulfonsäure abgeschieden, wurde sehr allmählig in die dreifache Menge abgekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen, das Produkt der Einwirkung wiederholt mit Wasser und verdünnter Lauge gewaschen, dann zunächst mit Wasserdämpfen, und nach dem Trocknen über Chlorcalcium für sich im Kohlensäurestrom destillirt. Nach einmaliger Fraktionirung ging bis auf einen sehr kleinen Rest die gesammte Menge des Nitroxyls bei 238° (corrig. 243—244°) über. Dasselbe bildete eine hellgelbe, bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit.

Ein Theil dieses Nitroxyls wurde durch Zinn und Salzsäure reducirt, das mit Wasserdampf destillirte Xylidin in schwefelsaurer Lösung durch Versetzen mit salpetrigsaurem Kalium und nachfolgendes Erhitzen in das Phenol übergeführt.

Das so erhaltene Metaxylenol, durch Destillation im Dampfstrom gereinigt, bildete eine bei — 20° nicht fest werdende Flüssigkeit, die sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid hellblau, in alkoholischer Lösung tief grün färbte. Seine Identität mit dem von Jacobsen untersuchten 1, 3, 4 Metaxylenol wurde weiter bestätigt durch seine Ueberführung in das Tribromderivat (Schmelzp. 177—178°) und in das sehr charakteristische Baryumsalz der ersten Sulfonsäure jenes Metaxylenols.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 272.

Danach entspricht das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metaxylyl — und zwar, soweit beobachtet werden konnte, ohne jede Bildung von Isomeren — entstehende Nitroxylol der Formel



Dies Nitroxylol wurde nun bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur so lange mit stark rauchender Schwefelsäure behandelt, bis sich aus einer Probe auf Wasserzusatz kein Nitroxylol mehr abschied, die mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und die durch Coliren und Abpressen vom Gips getrennte Kalksalzlösung unter Anwendung von Thierkohle als Entfärbungsmittel zur Krystallisation gebracht.

Es krystallisirte bis zuletzt nur ein einziges, leicht als völlig homogen zu erkennendes Calciumsalz. (In kleiner Menge nebenher entstandene, andere Krystalle erwiesen sich als das Magnesiumsalz derselben Nitroxylolsulfonsäure, welcher jenes Calciumsalz angehörte.)

Durch Zerlegung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure wurde die freie Nitroxylolsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$ , dargestellt. Sie schied sich nach Entfernung des schwefelsauren Calciums aus der sehr concentrirten Lösung als eine hygroskopische, aus kleinen Nadeln bestehende Masse aus. Ein Versuch sie aus verdünnter Schwefelsäure zu krystallisiren hatte kein günstiges Resultat, dagegen krystallisirt die Säure ausgezeichnet schön aus verdünnter Salpetersäure in wasserfreien, langen, farblosen Nadeln, die bei 122° ohne Zersetzung schmelzen. Die Säure ist in verdünnter Salpetersäure so auffallend schwer löslich, dass sie sich durch überschüssige Salpetersäure direkt aus den Lösungen ihrer Salze fallen lässt. Ähnliches beobachtete ich bei der Orthonitroparatoluolsulfonsäure. Es scheint danach, dass die Salpetersäure sich in ähnlich allgemeiner Weise für die Krystallisation der nitrirten Sulfonsäuren verwenden lässt, wie die Schwefelsäure für die Darstellung der krystallisirten Sulfonsäuren selber.

Das Calciumsalz,  $(C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2 Ca + 6 H_2O$ , krystallisirt ausgezeichnet schön in glasglänzenden, sich kreuzenden Prismen von schwach gelblicher Farbe. Es löst sich bei 18°.5 in 16 Theilen Wasser, bildet aber leicht übersättigte Lösungen. An trockner Luft verwittert das Salz und verliert, über gebranntem Kalk stehend, allmählig 4 Moleküle von seinem Krystallwasser.

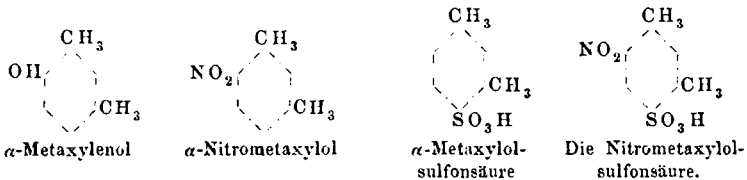
Das Magnesiumsalz,  $(C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2 Mg + 9 H_2O$ , bildet schöne, meistens achteckige Tafeln, die in Wasser einigermaßen schwer löslich sind.

Das Natriumsalz krystallisirt gut mit 1 Molekül Krystallwasser in glänzenden Nadeln.

Als einen zweiten Weg, welcher entweder zu einer neuen, oder zu derselben Nitroxylsulfonsäure führen und dadurch Aufschluss über deren Constitution geben konnte, benutzte ich die Nitrirung der krystallisirten  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure. Diese wurde mit starker Salpetersäure, worin sie sich unter Erwärmen auflöst, übergossen und die Lösung im Wasserbade verdampft, wobei sofort ziemlich reine Nitroxylsulfonsäure zurückblieb. Die Lösung der letzteren in viel Wasser wurde von etwas entstandenem Nitroxylol getrennt und mit kohlensaurem Calcium neutralisirt.

Es entstand ausschliesslich dasselbe Calciumsalz, welches nach der ersten Methode erhalten worden war. Eine genaue Vergleichung der freien Säure, der verschiedenen Salze, ihres Krystallwassergehalts und ihrer Löslichkeit stellte es ausser Zweifel, dass durch Nitrirung der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure dieselbe Nitrosulfonsäure entsteht, wie durch Behandlung des Nitrometaxylois mit Schwefelsäure.

Es ergibt sich hieraus für die Seitenketten in dieser Nitrometaxyloisulfonsäure die Stellung 1, 3, 4, 6:



Dabei ist übrigens eine Bezugnahme auf die Constitution des  $\alpha$ -Metaxyleneols nicht einmal nöthig, sondern, da bei Derivaten des Metaxylois nur ein einziges Paar symmetrischer Stellungen in Betracht kommt, in welchen sich zwei verschiedene Atomgruppen ohne Isomeriefall wechselseitig ersetzen können, so kann umgekehrt den hier mitgetheilten Thatsachen ein weiterer Beweis für die Constitution des  $\alpha$ -Metaxyleneols entnommen werden.

### 380. H. Schröder: Ueber die Volumconstitution flüssiger Verbindungen.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Die bereits vorliegenden Beobachtungen über die Ausdehnung flüssiger Verbindungen durch die Wärme, namentlich von Kopp, von Pierre, Pierre und Puchon, und neuestens von Thorpe, legen eine Reihe gesetzmässiger Beziehungen klar, welche bis jetzt nicht erkannt worden sind. Sie lagen mir schon früher zur Hand