

Stehen unter Abscheidung von pulverförmigem Eisen. Durch Erschütterungen, Umrühren wird die Abscheidung sehr beschleunigt. Presst man das überschüssige Quecksilber von dem Amalgam mit der Hand durch vorsichtiges Drücken ab, so bleibt eine krystallinische, metallglänzende Masse, deren Analyse einen Gehalt von 15.54 und 15.66 pCt Eisen ergab. Wendet man zu starken Druck an, so scheidet sich Eisen pulverförmig ab, und man findet daher einen höheren Eisengehalt; so ergaben zwei Proben 16.61 und 19.39 pCt. Eisen. Die ersteren Zahlen führen auf eine Zusammensetzung des krystallisirten Amalgams, welche der Formel  $Hg_3Fe_2$  entsprechen würde (berechnet 15.75 pCt. Eisen). Joule hatte 14.74 pCt. Eisen gefunden, woraus sich die Formel  $Hg_2Fe$  (= 14 pCt. Fe) ableiten lässt.

Die Zersetzung des Eisenamalgams und die Abscheidung des Eisens erfolgt bei reichlichem Gehalt an Eisen zuerst rasch, verlangsamt sich aber allmählig so, dass eine völlige Zersetzung sehr geraume Zeit in Anspruch nimmt. Selbst nach einer Reihe von Tagen bestehen einige Theile des Amalgams noch aus krystallinischen Massen, so dass man bei der Analyse einen verschiedenen Eisengehalt findet, je nachdem man Mengen verwendet, die entweder durch Abgiessen oder durch Abheben mit einer Pipette erhalten sind.

### 268. R. Allert: Ueber Abkömmlinge des Metachlornitrobenzols und der Orthochlorbenzolsulfonsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVI.]

(Eingegangen am 23. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann versuchte ich, von dem Metachlornitrobenzol ausgehend, zu einer Sulfonsäure zu gelangen, in welcher die Nitrogruppe zur Sulfongruppe in der Orthostellung steht, um aus derselben das Chloramidomercaptan darzustellen, von welchem ich, durch Einwirkung organischer Säuren oder von Säurechloriden auf dasselbe, analoge Basen zu finden hoffte, wie sie Hr. Prof. A. W. Hofmann <sup>1)</sup> aus dem salzsauren Orthoamidophenylmercaptan erhalten hat.

Wird Metachlornitrobenzol vom Schmelzpunkt  $44.4^{\circ}$ , wie ich es käuflich erhalten habe, mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure ungefähr 4—5 Tage lang in einem Kolben auf dem Wasserbade oder bei  $100^{\circ}$  im geschlossenen Rohr erhitzt, so bildet sich die Metachlornitrobenzolmonosulfonsäure.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Diese Berichte XIII, 18.

Nach beendigter Reaction erhält man beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung. Dieselbe wird mit Bleicarbonat (das Bariumsalz ist schwerlöslich) neutralisirt.

Das Bleisalz bildet weisse, in Wasser lösliche, nadelförmige Krystalle.

Das Bariumsalz bildet weisse, in Wasser schwerlösliche, nadelförmige Krystalle.

Aus dem Bleisalz erhielt ich durch Fällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats die freie Säure, eine gelbe harzige Masse, die nach wochenlangem Stehen an der Luft fest wurde, jedoch nicht in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen war.

Das Kaliumsalz  $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3K$  besteht aus weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das Salz wurde analysirt; die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	14.00	14.10 pCt.
Cl	12.36	12.88 -

Das bei  $180^0$  getrocknete und staubfein zerriebene Kaliumsalz wurde zur Ueberführung in das Chlorid mit Phosphorpentachlorid behandelt. Um die Einwirkung hervorzurufen, muss man die Mischung des Salzes mit dem Phosphorpentachlorid stark erhitzen; es erfolgt dann eine ziemlich heftige Reaction, wobei sich eine gelbe, breiige Masse bildet, die, in Wasser gegossen und gewaschen, das

Metachlornitrosulfobenzolchlorid

liefert, ein gelbes, streng riechendes Oel.

Dieses Chlorid wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Lösung eingedampft. Das salzsaure Metachloramidophenylmercaptan bildet fleischfarbene Nadeln, welche im Dampfbade die Salzsäure abgaben. Das freie Mercaptan schmilzt bei  $130^0$  und kann auch aus der entzintten Flüssigkeit nach dem Neutralisiren durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Von dem unter der Luftpumpe getrockneten, salzsauren Salz wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Dieselbe ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	16.00	16.32 pCt.

Eine andere Portion wurde bei  $100^0$  bis zum constanten Gewicht erhitzt und von dem freien Mercaptan  $C_6H_3Cl(NH_2)SH$  folgende Analysen erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	25.10	45.14 pCt.
H	3.95	3.76 -
Cl	22.03	22.25 -

Auf das salzsaure Salz liess ich nun die verschiedenen organischen Säuren und Säurechloride einwirken, erhielt jedoch nicht die ge-

wunschten Basen; das Mercaptan konnte also nicht das gewünschte sein, in welchem Amido- und Sulphydratgruppe in der Orthostellung zu einander stehen.

Beim Digeriren des bei  $44.4^{\circ}$  schmelzenden Metachlornitrobenzols mit rauchender Schwefelsäure am aufrecht stehenden Kolben sublimirte in ganz geringen Mengen ein Körper in den Hals des Kolbens. Es waren lange weisse Nadeln die bei  $139^{\circ}$  schmolzen. Die qualitative Analyse, zwei übereinstimmende Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und der Schmelzpunkt liessen den Körper als Tetrachlorbenzol erkennen, das als Verunreinigung im käuflichen Metachlornitrobenzol enthalten war.

Beim Eintragen von Metachlornitrobenzol in schwach siedende rauchende Schwefelsäure bildet sich die

**Metachlornitrobenzoldisulfonsäure.**

Sobald ich eine kleine Portion der Substanz in die siedende Schwefelsäure eingetragen hatte, war ich genöthigt den Kolben stark zu schütteln, weil sonst eine heftige Reaction eintrat und die Masse verkohlte. Nachdem sich nun das Metachlornitrobenzol vollständig umgesetzt hatte, wurde die dunkelrothe Lösung mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat abgesättigt. Das Bariumsalz der Disulfonsäure ist in Wasser absolut unlöslich. Das Bleisalz bildet in Wasser lösliche Blättchen; die daraus dargestellte freie Säure ist eine schwarze, harzige Masse, die nicht zu analysiren war.

Das Kaliumsalz  $C_6H_2Cl(NO_2)(SO_3K)_2$  bildet perlmutterglänzende Schuppen. Um dieses Salz von einem bei der Einwirkung siedender Schwefelsäure auf das Metachlornitrobenzol sich bildenden blutrothen Farbstoffe zu trennen, musste es fünf bis sechs Mal umkrystallisirt und mit Thierkohle digerirt werden.

Von dem Kaliumsalz wurden zwei Analysen gemacht; dieselben ergaben:

	Gefunden	Berechnet
K	19.68	19.82 pCt.
Cl	9.11	9.021 -

Das Kaliumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt; ich erhielt so das

**Metachlornitrodisulfobenzolchlorid,**

eine braune, harsige Masse.

Die Reduction wurde mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Das salzsaure Metachloramidophenyldimercaptan ist vielfach umkrystallisirt fleischfarben und bildet warzenförmige Krystalle.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe und es ist anzunehmen, dass sich der grösste Theil des Chlorids beim Reduciren zersetzt.

Im Wasserbade verliert es Salzsäure und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

Das vom Zinnniederschlage abfiltrirte und neutralisirte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und das daraus erhaltene freie Mercaptan, welchem die Formel



zukommt, analysirt. Es wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
S	33.14	33.41 pCt.
Cl	18.44	18.53 -

Die geringe mir zu Gebote stehende Menge des reinen Salzes liess nur einen Versuch anstellen, ob der Körper sich in eine Methenylbase verwandeln liess, allein die Einwirkung von Ameisensäure auf das salzsaure Mercaptan lieferte nicht den erwünschten Erfolg.

Die Constitution des Mercaptans und der entsprechenden Sulfonsäure ist demnach voraussichtlich die folgende: es stehen darin die beiden Sulphydrat- resp. Sulfongruppen zur Amidogruppe in Meta- und Parastellung, zum Chloratom in Ortho- und Metastellung.

Da es mir auf diesem Wege nicht gelang die Hofmann'schen Basen zu erhalten, so versuchte ich von der Chlorbenzolsulfonsäure ausgehend zu denselben zu kommen. Die Chlorbenzolsulfonsäure wurde von mir durch Eintragen von Chlorbenzol in rauchende Schwefelsäure dargestellt, und zwar erhielt ich, wie später aus dem gebildeten Chlorid zu ersehen ist, die Orthochlorbenzolsulfonsäure, welche Limpricht <sup>1)</sup> aus dem Orthochlorbenzolsulfonamid dargestellt hat. Das Kaliumsalz der erhaltenen Chlorbenzolsulfonsäure wurde nun mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, welches aus weissen, stark riechenden, bei 28—29° schmelzenden Krystallen besteht, die Limpricht <sup>1)</sup> aus der Orthochlorbenzolsulfonsäure erhalten hat. Das Chlorid der Meta-chlorbenzolsulfonsäure ist nach Limpricht <sup>2)</sup> ölförmig und das Chlorid <sup>3)</sup> der Parachlorbenzolsulfonsäure ein bei 53° schmelzender Körper.

Das erhaltene Chlorid der Orthochlorbenzolsulfonsäure wurde nun, um es zu nitriren, mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender Schwefel- und Salpetersäure digerirt und das Chlornitrosulfobenzolchlorid ein gelbes Oel, welches nicht mehr fest wurde, durch Ausfällen mit Wasser erhalten. Die Anwesenheit von Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

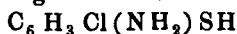
<sup>1)</sup> Limpricht, diese Berichte X, 320.

<sup>2)</sup> Limpricht, diese Berichte VIII, 1071.

<sup>3)</sup> Goslich, Ann. Chem. 180, 106.

Das Chlorid wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, und das freie wie auch das

salzsaure Chloramidophenylmercaptan auf dem gewöhnlichen Wege erhalten. Das freie Mercaptan



wurde analysirt, es wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	45.00	45.14 pCt.
H	3.77	3.76 -
S	19.62	20.062 -

Die Ausbeute an Mercaptan war eine sehr geringe; das salzsaure Salz krystallisirt in fleischfarbenen Nadeln, welche den Krystallen des salzsauren Metachloramidophenylmercaptans vollkommen gleich sind. Die Schmelzpunkte der freien Mercaptane sind fast gleich, denn das Chloramidophenylmercaptan schmilzt bei  $129^\circ$ , das Metachloramidophenylmercaptan bei  $130^\circ$ . Ihren Eigenschaften nach glaube ich die beiden Mercaptane für identisch halten zu können und wäre somit die Constitution derselben, wie auch die der entsprechenden Sulfonsäuren festgestellt. Die Sulhydrat- resp. Sulfonylgruppe steht zur Amidogruppe in der Parastellung, zur Chlorgruppe in der Orthostellung.

Auch aus dem Chloramidophenylmercaptan konnte ich die gewünschten Basen nicht erhalten.

## 269. V. Merz und W. Weith: Ueber Amalgame.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Es werden die Amalgame (Legirungen überhaupt) mitunter als isomorphe mechanische Mischungen angesehen, indessen wohl häufiger den wirklichen chemischen Verbindungen zugezählt.

Wie nicht zu übersehen ist, hat bald die eine bald die andere Anschauungsweise mehr für sich, je nach der speciell ins Auge gefassten Gruppe von Amalgamen. Besonders fällt auf, dass manche Amalgame (namentlich die Alkalimetallamalgame) unter starker Wärmeentwicklung entstehen, während die Verquickung in zahlreichen andern Fällen eine Wärmebindung, d. h. die charakteristische Erscheinung der Lösung oder blossen Verdünnung nach sich zieht.

Es war nun mit Bezug auf die Natur der Amalgame von Interesse festzustellen, ob sie beim regulirten Erhitzen ihr Quecksilber continuirlich oder aber fassbar abgestuft verlieren. Durch frühere