

- 3) Pasteur's Säure aus inactiver Asparaginsäure,
- 4) Kekulé's synthetische Säure aus Monobrombernsteinsäure,
- 5) Jungfleisch's Säure aus Fumarsäure und Wasser,
- 6) Loydl's Säure aus Fumarsäure und Natron.

Bekanntlich ist, vollkommen hiermit in Einklang, jüngst von Hrn. Bremer die Loydl'sche Säure in rechts- und linksdrehende Aepfelsäure gespalten<sup>1)</sup>.

Während Hr. Anschütz nach seiner Mittheilung das Studium der Aepfelsäure aus inactiver Weinsäure in Angriff genommen hat, möchte ich mir vorbehalten, nach Loydl's Verfahren Aepfelsäure aus Maleinsäure darzustellen und dieselbe in den Kreis meiner Untersuchungen aufzunehmen.

Rotterdam, 5. August 1885.

#### 433. H. Limpricht: Ueber Sulfonsäuren und Disulfonsäuren.

(Eingegangen am 8. August.)

Die Sulfonsäuren und Disulfonsäuren der aromatischen Gruppe sind bisher gewöhnlich mittelst englischer oder rauchender Schwefelsäure dargestellt, und in vielen Fällen lässt diese Methode wenig zu wünschen übrig. Man kann, wie Nevile und Winther<sup>2)</sup> gezeigt haben, bei Anwendung bestimmter Mengen der Schwefelsäure und Einhaltung der richtigen Temperatur eine der Rechnung nahe kommende Ausbeute erhalten.

Auch das Schwefelsäurechlorhydrin,  $\text{SO}_3\text{HCl}$ , ist schon häufig zur Darstellung dieser Sulfonsäuren benutzt, so von Knapp<sup>3)</sup>, Armstrong<sup>4)</sup>, Otto und Beckurtz<sup>5)</sup>, Otto und Knoll<sup>6)</sup>, Otto<sup>7)</sup> und Anderen. Das dabei zuweilen beobachtete Auftreten von Chlorüren hat nach Hermann und Köchlin<sup>8)</sup> seinen Grund in der Einwirkung des Schwefelsäurechlorhydrins auf die zuerst gebildete Sulfonsäure.

<sup>1)</sup> Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas IV, 180.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1940.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie, 1869, 41.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IV, 356; XV, 203.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XI, 2061.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XI, 2075.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XII, 214.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XV, 1116.

Ich habe in der letzten Zeit mit Vorliebe von dem Chlorhydrin zur Einführung der Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  in aromatische Verbindungen Gebrauch gemacht, weil die Reaction sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenproducten verläuft. Namentlich bei den Disulfonsäuren, deren Reinigung bei Anwendung der Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, ist das Chlorhydrin vorzuziehen.

Der bei diesen Versuchen benutzte Apparat bestand jedesmal aus einer tubulirten Retorte, mit welcher eine tubulirte Vorlage luftdicht verbunden war. Der Tubulus der Vorlage war mit einem Glasrohr zur Ableitung des Chlorwasserstoffs versehen, und der Tubulus der Retorte wurde entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen oder, wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten sollte, mit einem Tropfrohr in Verbindung gebracht. Die Retorte endlich wurde in ein Oelbad gesetzt, in das ein Thermometer zur Regulirung der Temperatur eintauchte. Zu jedem Versuch wurden 10 bis 20 g der zu zersetzenden Verbindung und etwas mehr als die berechnete Menge Chlorhydrin genommen. Dieser Ueberschuss war nöthig, um die Verbindung vollständig mit dem Chlorhydrin in Berührung zu bringen, da, wenn nicht mehr als die berechnete Menge genommen wurde, leicht ein Theil unverändert blieb. Das Erwärmen im Oelbade dauerte etwa 4 Stunden. Dabei wurde die Temperatur nur langsam erhöht, um ein Ueberschäumen der Masse zu vermeiden, und zuletzt bis auf  $160\text{--}180^\circ$  gebracht.

Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass in der Regel dieselben Verbindungen mit dem Chlorhydrin wie mit der Schwefelsäure entstehen, nur mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre derselben.

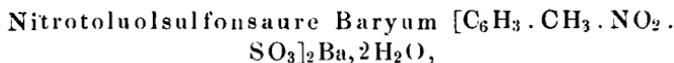
Letztere Reaction ist noch nicht genauer studirt worden, und ich behalte mir die Untersuchung derselben vor. Nur das Auftreten der Chlorüre steht fest, was daneben entsteht, ist noch nicht ermittelt. Das Amid der Nitrobenzolsulfonsäure z. B. könnte sich nach folgender Gleichung mit dem Chlorhydrin umsetzen:



Das Chlorür entsteht auch und lässt sich leicht mit Aether ausziehen, es bleibt dann aber ein harter, an der Luft zerfliesslicher Rückstand, der noch Kohlenstoff enthält und mit Wasser nicht nur saures Ammoniumsulfat liefert. — Bei den vorläufigen, mit Amiden und Schwefelsäurechlorhydrin angestellten Versuchen wurden die folgenden Resultate erhalten.

Von Hrn. Jaworowicz wurde das Amid der Nitrotoluolsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{SO}_2\text{NH}_2}$ , (Schmelzp.  $128^\circ$ ) mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt. Aether löste nach vollendeter Einwirkung das ölförmige Chlorür dieser Säure, das mit Ammoniak

wieder ein bei 128° schmelzendes Amid lieferte und beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat in das



übergang. Dieses krystallisierte in dünnen, weissen Nadeln.

1.122 g lufttrocken lieferten bei 130° 0.0675 g H<sub>2</sub>O

1.049 g wasserfrei lieferten 0.4285 g BaSO<sub>4</sub>

0.307 g wasserfrei lieferten 12 ccm N (766 mm u. 16°).

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	5.9	6.1 pCt.
Ba	24.1	24.0 »
N	4.8	4.6 »

Auch das Kaliumsalz und Bleisalz lieferten bei der Analyse Zahlen, die der Zusammensetzung der Salze der Nitrotoluolsulfonsäure entsprachen.

Auf das Amid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 166°, liess Hr. Hansen Schwefelsäurechlorhydrin einwirken. Deutliche Reaction trat bei 60° ein, und die Temperatur wurde in 3 Stunden allmählich auf 180° gesteigert. In der Vorlage hatte sich neben etwas Chlorhydrin ein krystallinischer Körper abgesetzt, der bei näherer Untersuchung sich als das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure erwies. Obgleich dieses Chlorür für sich nicht flüchtig ist, sondern in der Nähe von 200° sich schwarz färbt und zersetzt, geht es doch in einem Gasstrom, wie Versuche mit trockner Kohlensäure lehrten, bei 170—180° unverändert über. — Der Retorteninhalte trat an Aether das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure ab, welches in farblosen, für diese Verbindung charakteristischen Krystallen anschoß und den richtigen Schmelzpunkt 61° zeigte. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde daraus ein Baryumsalz dargestellt, welches 25.1 pCt. Baryum enthielt; für das nitrobenzolsulfonsaure Baryum berechnen sich 25.2 pCt. Baryum. — Der in Aether unlösliche Retorteninhalte ist, wie schon erwähnt, noch nicht näher untersucht.

Aus dem Amid der Xylolsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{SO}_2\text{NH}_2}$ , und dem der Nitroxylsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{6}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{SO}_2\text{NH}_2}$ , erhielt Hr. van Riesen mit Schwefelsäurechlorhydrin die Chlorüre dieser Säuren, von denen das erste bei 32°, das zweite bei 98° schmolz.

Auch Benzamid giebt mit Schwefelsäurechlorhydrin Benzoylchlorür, aus Acetamid wurde dagegen kein Acetylchlorür erhalten. Versuche aus Salicylamid das Salicylchlorür darzustellen, sind in der Ausführung begriffen.

Ueber die Untersuchungen der Sulfonsäuren und Disulfonsäuren werden an einem anderen Orte ausführliche Mittheilungen gemacht werden, hier beschränke ich mich auf die Veröffentlichung der Hauptresultate.

Von Armstrong<sup>1)</sup> ist durch Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäurechlorhydrin eine Nitrobenzolsulfonsäure erhalten, deren Constitution er nicht ermittelte. Bei der Reduction entstand aus ihr eine, wie ihm schien, von der *p*-Säure, der Sulfanilsäure, verschiedene Säure. — Dr. Hasse hat diesen Versuch mit 50 g Nitrobenzol wiederholt. Nach vier Stunden und bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur war die Reaction beendigt, und das auf bekannte Weise dargestellte Kaliumsalz lieferte in grösster Menge ein bei 61° schmelzendes Chlorür, also *m*-Nitrobenzolsulfonchlorür. Die letzten Mutterlaugen desselben wurden in Amide verwandelt und durch wiederholte Krystallisation in die Amide der

*m*-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 166°

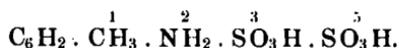
*o*-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 186°

*p*-Nitrobenzolsulfonsäure, Schmelzpunkt 131°

zerlegt. Von den beiden letzteren waren jedoch nur so geringe Mengen entstanden — wie das auch bei Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäure der Fall ist — dass durch Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht ganz genau zu erreichen war, nämlich nur 177 und 135° statt 186 und 131°.

Das *o*-Toluidin liefert mit Schwefelsäure erhitzt eine Toluidinsulfonsäure, deren Constitution nach Nevile und Winther<sup>2)</sup>  $C_6H_3$

$\overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{5}{SO_3H}$  ist. Wird diese Säure mit rauchender Schwefelsäure auf 150 — 170° erhitzt, so verwandelt sie sich nach denselben Chemikern in Toluidindisulfonsäure von der Constitution



Von Dr. Hasse sind diese Versuche wiederholt, beide Säuren aber auch mit Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt, und bei genauer Vergleichung konnte kein Unterschied zwischen den nach beiden Methoden dargestellten Säuren aufgefunden werden.

Die Toluidindisulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{3}{SO_3H} \cdot \overset{5}{SO_3H}$ , ist von Hasse genauer untersucht. Zu bemerken ist, dass, um Zersetzung zu vermeiden, bei ihrer Darstellung nicht über 160° mit dem Chlorhydrin erhitzt werden darf. — Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure bildet beim Eindampfen lange feine, faserig ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 356.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2993.

einigte Nadeln mit 1.5 Wasser, die sich in Wasser und auch in heissem Alkohol leicht lösen. Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3K)_2$ ,  $2H_2O$ ; monokline Tafeln.

Natriumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3Na)_2$ ,  $6H_2O$ ; tafelförmige Krystalle.

Neutrales Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3)_2Ba$ ,  $3H_2O$ ; aus verdünnter weingeistiger Lösung in grossen, soliden, flächenreichen Krystallen des triklinen Systems sich abscheidend.

Saures Baryumsalz,  $[C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3]_2Ba$ ,  $3.5 H_2O$ ; aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Warzen.

Calciumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3)_2Ca$ ,  $4.5 H_2O$ ; langgestreckte Tafeln.

Neutrales Bleisalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3)_2Pb$ ,  $2H_2O$ ; harte, farblose Säulen.

Saures Bleisalz,  $[C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3]_2Pb$ ,  $6.5 H_2O$ ; farblose, quadratische Säulen.

Die Säure zerlegt sich beim Erhitzen auf  $240^\circ$ , auch wenn sie vollkommen wasserfrei ist, in Schwefelsäure und *o*-Amidotoluol-*m*-sulfonsäure.

Die Diazoverbindung,  $C_7H_5 \cdot SO_3H \cdot \begin{matrix} SO_3 \\ \diagdown \\ N \end{matrix} N$ , besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln. Sowohl die sauren, wie auch die neutralen Salze der Säure liefern bei Einwirkung salpetriger Säure die Salze der Diazoverbindung.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot SO_3K \cdot SO_3 \cdot N_2$ ; feine, gelbe Prismen.

Baryumsalz,  $[C_7H_5 \cdot SO_3 \cdot N_2 \cdot SO_3]_2Ba$ ,  $4H_2O$ ; es fällt erst auf Zusatz von Alkohol zur concentrirten wässerigen Lösung in mikroskopischen, gut ausgebildeten Tafeln.

Bleisalz,  $[C_7H_5 \cdot SO_3 \cdot N_2 \cdot SO_3]_2Pb$ ; gelbe, tafelförmige Krystalle.

Die Kresoldisulfonsäure, aus der Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser entstehend, krystallisirt in Tafeln oder Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot HO(SO_3K)_2$ ,  $1.5 H_2O$ ; braune, leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot HO(SO_3)_2Ba$ ,  $3.5 H_2O$ ; gelbe, zu Warzen vereinigte, kleine Nadeln.

Die Diazoverbindung, mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule gekocht, giebt nicht, wie Nevile und Winther<sup>1)</sup> vermuthen, eine Toluoldisulfonsäure, sondern, wie schon so oft beobachtet wurde, eine Oxäthylsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2993.

Oxäthyltoluoldisulfonsäure,  $C_7H_5 \cdot C_2H_5O(SO_3H)_2$ .

Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot C_2H_5O(SO_3)_2Ba$ ,  $2.5 H_2O$ ; kleine, gelb gefärbte, wetzsteinförmige Krystalle.

Kaliumsalz; gelbliche Nadeln.

Die Bromtoluoldisulfonsäure wurde durch Erhitzen der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure gewonnen.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot Br \cdot (SO_3K)_2$ ,  $4H_2O$ ; tafelförmige Krystalle.

Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot Br(SO_3)_2Ba$ ,  $1.5 H_2O$ ; farblose, in Wasser nicht sehr leicht lösliche Nadeln.

Das Chlorür bildet farblose Prismen. Schmelzpunkt  $90^\circ$ .

Das Amid schmilzt bei  $236-238^\circ$ .

Die Toluoldisulfonsäure, welche nicht aus der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol zu erhalten war, wurde aus der Jodtoluoldisulfonsäure durch längeres Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dargestellt. In einer Retorte wurde das diazotoluoldisulfonsaure Kalium mit der Jodwasserstoffsäure übergossen, nach beendigter Stickgasentwicklung noch 3—4 Stunden im Oelbade auf  $135-140^\circ$  erhitzt und die dabei überdestillirende Jodwasserstoffsäure mehrmals zurückgegossen. Der Retorteninhalt wurde dann in einer Schale zur Trockne gebracht, wieder in Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, eingedampft und noch anhängendes Jodkalium durch Waschen mit heissem Weingeist entfernt.

Toluoldisulfonsaures Kalium,  $C_7H_6(SO_3K)_2$ ,  $2.5 H_2O$ ; farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Das Toluoldisulfonchlorür,  $C_7H_6(SO_2Cl)_2$ , bildet lange, farblose Prismen. Schmelzpt.  $132^\circ$ . — Das Amid krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die erst über  $240^\circ$  schmelzen.

In der Absicht, aus der Toluidindisulfonsäure eine Trisulfonsäure darzustellen, wurde sie mit Schwefelsäurechlorhydrin in einer Retorte im Oelbade langsam auf  $220-230^\circ$  erhitzt. Die Reaction verlief aber ganz wider Vermuthen, es war keine Trisulfonsäure entstanden, sondern die *o*-Toluidin-*m*-sulfonsäure, aus welcher zu Anfang die Disulfonsäure gewonnen war, und eine Toluidindisulfonsäure, deren Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3K)_2$ ,  $6H_2O$ , im Krystallwassergehalt und in den Eigenschaften von dem oben beschriebenen toluidindisulfonsauren Kalium sich unterschied. Es konnte von dieser Säure nicht genug dargestellt werden, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob in den beiden Kaliumsalzen verschiedene Disulfonsäuren enthalten sind.

Aus der *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot \overset{3}{SO_3H}$ , beim Erhitzen des *p*-Toluidins mit englischer Schwefelsäure entstehend, wurde von Dr. Richter durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure

und auch mit Schwefelsäurechlorhydrin auf  $160^{\circ}$  eine *p*-Toluidindisulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3H$ , dargestellt.

Sie krystallisirt in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln mit 2 Molekülen Wasser, löst sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Die neutralen und sauren Salze krystallisiren gut.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2(SO_3K)_2, 2H_2O$ ; auf Zusatz von wenig Alkohol zur heissen, wässerigen Lösung in langen Prismen, auf Zusatz von viel Alkohol in unedentlichen Krystallen ohne Krystallwasser sich abscheidend.

Neutrales Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2(SO_3)_2Ba, 3H_2O$ ; grosse, rhombische Tafeln.

Saures Baryumsalz,  $(C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3)_2Ba, 3H_2O$ ; zu Warzen vereinigte, feine Nadeln.

Neutrales Bleisalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot (SO_3)_2Pb$ ; seidenglänzende Nadeln.

Saures Bleisalz,  $(C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3)_2Pb, 2H_2O$ ; feine Nadeln.

Wird diese Säure im trocknen Zustande auf  $200^{\circ}$  oder mit Wasser auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so tritt 1 Molekül Schwefelsäure aus und die *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure wird regenerirt.

Die Diazoverbindung scheidet sich nicht aus der wässerigen oder weingeistigen Lösung der Disulfonsäure beim Einleiten salpetriger Säure ab, erst beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung gewinnt man sie in gelblichen Krystallen, die beim Kochen mit Wasser, jedoch nicht beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 600 mm hohen Quecksilbersäule, zersetzt werden. — Die Salze der Diazoverbindung krystallisiren gut.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot SO_3K$ ; auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu einer toluindisulfonsaures Kalium und Kaliumnitrit enthaltenden Lösung oder beim Einleiten salpetriger Säure in die Lösung des sauren oder neutralen toluindsulfonsauren Kaliums entstehend. Es krystallisirt in grossen, goldgelben Prismen.

Baryumsalz,  $(C_7H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot SO_3)_2Ba$ ; gelblich weisse Nadeln.

Bleisalz,  $(C_7H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot SO_3)_2Pb$ ; erst auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung in kleinen, rothen Prismen sich abscheidend.

Diese Salze liefern beim Kochen mit Wasser Salze der Kresoldisulfonsäure,  $C_7H_5 \cdot HO(SO_3H)_2$ . Die aus dem Baryumsalz in Freiheit gesetzte Säure bildet lange, feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot HO(SO_3K)_2, (0.5H_2O?)$ ; gelbliche, tafelförmige Krystalle.

Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot HO(SO_3)_2Ba, 4H_2O$ ; leicht lösliche, flache, weisse Nadeln.

Bleisalz,  $C_7H_5 \cdot HO(SO_3)_2Pb, 3H_2O$ . Weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag, auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung entstehend.

Wird die mit salpetriger Säure behandelte wässrige Lösung der Toluidindisulfonsäure eingedampft, so entwickelt sich reichlich Stickstoff und

Dinitrokresol,  $C_7H_5 \cdot OH(NO_2)_2$ , setzt sich in gelben Nadeln ab. In Alkohol ist es leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Schmelzpunkt  $82.5^\circ$ .

Baryumsalz,  $(C_7H_5(NO_2)_2O)_2Ba$ ; feine, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Kaliumsalz und Ammoniumsalz krystallisiren in langen, rothen Nadeln. Das Silbersalz ist ein voluminöser, rother Niederschlag, aus heisser, wässriger Lösung in langen, carmoisinrothen Nadeln krystallisirend.

Bromtoluoldisulfonsäure,  $C_7H_5 \cdot Br(SO_3H)_2$ , wurde aus dem Kaliumsalz der Diazverbindung durch Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure gewonnen und zur Reinigung zuerst in das Chlorür verwandelt, welches mit Wasser auf  $130^\circ$  erhitzt die Säure lieferte. Sie ist eine bräunlich gefärbte Krystallmasse.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot Br(SO_3K)_2, H_2O$ ; weisse, seidenglänzende Nadeln.

Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot Br \cdot (SO_3)_2Ba, 6H_2O$ ; weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Chlorür,  $C_7H_5 \cdot Br(SO_2Cl)_2$ . Aus Petroleumäther in derben Prismen krystallisirend, die bei  $129^\circ$  erweichen und bei  $133^\circ$  vollständig geschmolzen sind. Mit Wasser auf  $130^\circ$  erhitzt findet Zersetzung in Salzsäure und Disulfonsäure statt, über  $130^\circ$  spaltet sich Schwefelsäure ab. — Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in langen Prismen, die erst über  $240^\circ$  schmelzen.

Jodtoluoldisulfonsäure,  $C_7H_5 \cdot J \cdot (SO_3H)_2$ , bildet lange, weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot J(SO_3K)_2, 2H_2O$ ; kleine, derbe, weisse Prismen.

Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot J(SO_3)_2Ba, 6H_2O$ ; zu Büscheln vereinigte Prismen.

Chlorür,  $C_7H_5 \cdot J(SO_2Cl)_2$ , weisse, scheinbar quadratische Prismen, sehr schwer löslich in Aether. Sie schmelzen bei  $143^\circ$ , nach dem Erstarren aber schon wieder bei  $126^\circ$ . — Das Amid bildet feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt  $130-132^\circ$ .

Weil die Diazverbindung dieser Toluidindisulfonsäure mit Alkohol selbst unter dem Druck einer 600 mm hohen Quecksilbersäule sich nicht zersetzte, wurde versucht die Toluoldisulfonsäure aus der Jodtoluoldisulfonsäure durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoff-

säure darzustellen, aber schon bei 105° trat tiefergehende Zersetzung ein, die sich durch Abscheidung grosser Mengen Schwefel im Retortenhalse zu erkennen gab. Dagegen entzog Natriumamalgam das Jod und lieferte die Toluoldisulfonsäure,  $C_7H_5(SO_3H)_2$ . Durch Zersetzung ihres Chlorürs mit Wasser bei 130° gewonnen, bildet sie feine, in Wasser und Weingeist sehr leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz,  $C_7H_5(SO_3K)_2, H_2O$ ; in Wasser sehr leicht lösliche, zu Warzen vereinigte Nadeln.

Baryumsalz,  $C_7H_5(SO_3)_2Ba, 3.5 H_2O$ ; aus Wasser in dicken, farblosen Prismen krystallisierend, auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung in seideglänzenden Blättchen sich abscheidend. Beide Formen besitzen denselben Krystallwassergehalt.

Das Chlorür krystallisiert aus Aether und Petroleumäther in farblosen, gut ausgebildeten, soliden Prismen. Schmelzpunkt 94°.

Das Amid besteht aus kurzen Prismen, die bei 210° erweichen, bei 216° geschmolzen sind.

Diese Toluoldisulfonsäure ist schon von Hakansson's<sup>1)</sup> beobachtet worden, der sie in geringer Menge beim Erhitzen der Toluolmonosulfonsäure — eines Gemenges von Ortho- und Parasäure — mit rauchender Schwefelsäure erhielt. Chlorür und Amid besaßen denselben Schmelzpunkt, für das Baryumsalz fand er allerdings nur 1 Molekül Krystallwasser, während Richter 3.5 Moleküle beobachtete. Denselben Krystallwassergehalt giebt auch Senhofer<sup>2)</sup> für ein toluoldisulfonsaures Baryum an, dessen Säure sich beim Erhitzen des Toluols mit Schwefelsäure und wasserfreier Phosphorsäure gebildet hatte; da dieser Chemiker aber das Chlorür und Amid nicht untersuchte, kann noch nicht entschieden werden, ob seine Säure mit der hier beschriebenen identisch ist. — Die eine Sulfo-Gruppe muss die Metastelle einnehmen, weil die Säure aus *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure erhalten war, die andere Sulfo-Gruppe kann nur eine der beiden Orthostellen einnehmen, weil die Parastelle schon durch Amid besetzt war, und wenn sie die andere Metastelle besetzt hätte, die Säure mit der von Hasse untersuchten Toluoldisulfonsäure identisch gewesen wäre. Mithin bleibt nur die Wahl zwischen den beiden Structurformeln



Die *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot \overset{2}{SO_3H}$ , gewonnen durch Reduction der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure, ist von Dr. Richter durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° und mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160° in

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1085.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 164, 127.

*p*-Toluidindisulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3H$ , übergeführt. Sie krystallisirt mit 2.5 Wasser in langen, seideglänzenden, strahlig vereinigten Nadeln, ist leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2(SO_3K)_2, 2H_2O$ ; aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln krystallisirend, leicht löslich in Wasser.

Neutrales Baryumsalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2(SO_3)_2Ba, H_2O$ ; in Wasser schwer lösliche Tafeln.

Saures Baryumsalz,  $(C_7H_5 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3)_2Ba, 1.5H_2O$  und  $0.5H_2O$ ; beim langsamen Verdunsten der Lösung lange Nadeln mit  $1.5H_2O$ , beim raschen Abdampfen Warzen mit  $0.5H_2O$ .

Bleisalz,  $C_7H_5 \cdot NH_2(SO_3)_2Pb, 1.5H_2O$ ; beim Abdampfen der Lösung in schwer löslichen, aus Nadeln zusammengesetzten Krusten sich abscheidend.

Die Säure zerlegt sich beim Erhitzen auf  $290^\circ$  unter Schwärzung in Schwefelsäure und die Toluidinsulfonsäure  $C_6H_5 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot \overset{2}{SO_3}H$ .

Von der *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{SO_3}H$ , ausgehend habe ich mit Unterstützung von Hrn. Jaworowicz eine *o*-Toluidindisulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H \cdot SO_3H$ , durch Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin auf  $170^\circ$  dargestellt. Sie bildet mikroskopische, dünne, gut ausgebildete, vier- oder sechsseitige, weisse Säulen, die 2 Moleküle Wasser enthalten und sich in Wasser und heissem Weingeist leicht lösen. Die Krystallwasser enthaltende Säure zerlegt sich bei  $290-300^\circ$  in Schwefelsäure und *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure. Die Salze der Säure zeichnen sich zum Theil durch Schwerlöslichkeit aus.

Baryumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot (SO_3)_2Ba, 2H_2O$ ; glänzende, kleine Blättchen. 100 g Lösung enthielten nach 6 Tagen bei  $20^\circ$  0.115 g trocknes Salz.

Calciumsalz,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot (SO_3)_2Ca, 2H_2O$ ; kleine, glasglänzende Krystalle, wie es scheint aus kurzen, orthorhombischen Säulen mit grader Endfläche bestehend.

100 g Lösung enthielten nach 6 Tagen bei  $20^\circ$  1.014 g trocknes Salz.

Die Diazoverbindung entsteht leicht beim Einleiten salpetriger Säure in eine concentrirte wässrige Lösung der Toluidindisulfonsäure und setzt sich in mikroskopischen, sehr feinen Nadeln ab. In Alkohol von 95 pCt. sind sie nicht löslich und beim Erhitzen mit Alkohol unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule zersetzen sie sich unter Bildung einer Toluoldisulfonsäure.

Die hier beschriebenen Toluidindisulfonsäuren wurden hauptsächlich dargestellt, um von ihnen zu den Toluoldisulfonsäuren zu gelangen.

Mehrere derselben sind auch schon ziemlich weit untersucht, doch ziehe ich es vor, darüber erst nach Beendigung der Arbeiten im Zusammenhang zu berichten. Auch über die Constitution dieser Säuren, welche sich wahrscheinlich mit Sicherheit feststellen lässt, wenn das Material vollständig vorliegt, spreche ich jetzt noch keine Vermuthungen aus. Aber auf eine Reaction möchte ich noch die Aufmerksamkeit richten, das ist die Zerlegung der Disulfonsäuren in Schwefelsäure und Monosulfonsäuren, wenn sie für sich erhitzt werden. Von den beiden Monosulfonsäuren, die dabei auftreten können, entsteht in fast allen Fällen — nur eine Ausnahme ist bis jetzt constatirt — diejenige, von welcher man bei Darstellung der Disulfonsäure ausging. Wenigstens tritt sie in so vorwiegender Menge auf, dass höchstens noch in der Mutterlauge Spuren einer anderen sein können.

Stellt man die Gleichung für diese Zersetzung auf, so sieht man, dass noch 1 Molekül Wasser hinzutreten muss:



Sie geht auch bei Gegenwart von Wasser in viel niedrigerer Temperatur vor sich, ist dasselbe ganz ausgeschlossen, so muss man bis zum Eintreten der Schwärzung erhitzen. Das Wasser wird dann durch Zersetzung eines Theiles der Säure geliefert.

Die *o*-Toluidindisulfonsäure, aus der *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure mit ihren zwei Molekülen Krystallwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 275° im Oelbade erhitzt, war ohne wesentliche Schwärzung geschmolzen und fast vollständig in Schwefelsäure und *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure zerlegt. Dieselbe Säure, mit der gleichen Menge entwässelter Säure innig gemengt, so dass nur ein Molekül Wasser vorhanden war, schmolz zwischen 295—300° unter Schwärzung, aber auch hier war die Monosulfonsäure in beträchtlicher Menge entstanden. Die vollkommen entwässerte Säure war bei 300° nur etwas zusammengesintert und grau gefärbt; in ihrer Lösung konnte freie Schwefelsäure nur in geringer Menge und die Monosulfonsäure gar nicht nachgewiesen werden.

Die von Richter untersuchte *p*-Toluidindisulfonsäure, die aus der *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure erhalten war, zerlegte sich in diese Monosulfonsäure und Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser schon bei 140° im zugeschmolzenen Rohr, dagegen erst bei 200°, wenn sie vollkommen trocken erhitzt wurde, dann aber in 15 Minuten so vollständig, dass bei einem quantitativen Versuch 34.0 pCt. Schwefelsäure statt der berechneten 38.8 pCt. gefunden wurden.

Die von Hasse untersuchte *o*-Toluidindisulfonsäure schmolz, nachdem sie vorher vom Krystallwasser befreit worden war, bei 240° und lieferte in reichlicher Menge die *o*-Toluidin-*m*-sulfonsäure.

Von Hrn. Biel sind Versuche mit den Anilindisulfonsäuren ausgeführt worden. Die aus den drei Monosulfonsäuren des Anilins,

der Ortho-, Meta- und Para-Anilinsulfonsäure, sich bildenden Disulfonsäuren sind von Zander<sup>1)</sup> untersucht und wurden von ihm durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure dargestellt. Weit leichter lassen sich die Säuren mit Hilfe des Schwefelsäurechlorhydrins erhalten, und unter der Voraussetzung, dass dabei auch dieselben Disulfonsäuren wie bei Anwendung der Schwefelsäure entstehen, muss aus der Ortho- und Parasäure dieselbe Disulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3^1H \cdot SO_3^4H$ , sich bilden, während die Stelle der zweiten Sulfogruppe in der von der *m*-Anilinsulfonsäure sich ableitenden Disulfonsäure noch unbekannt ist. Von besonderem Interesse ist nun das Verhalten der Säure  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3^2H \cdot SO_3^4H$  beim Erhitzen auf 200°. Sie liefert, einerlei ob sie aus der Ortho- oder Para-Anilinsulfonsäure gewonnen wurde, die *p*-Anilinsulfonsäure (Sulfanilsäure), während sonst immer das Auftreten der als Ausgangsmaterial dienenden Monosulfonsäure beobachtet wurde. Es hätte also aus der aus der *o*-Anilinsulfonsäure dargestellten Disulfonsäure auch diese Orthosäure wieder entstehen müssen. Die von der *m*-Anilinsulfonsäure sich ableitende Disulfonsäure gab beim Erhitzen, der Regel entsprechend, wieder *m*-Anilinsulfonsäure.

Während schon mehrere Nitranilinsulfonsäuren untersucht worden sind, scheint eine Nitrotoluidinsulfonsäure noch unbekannt zu sein. Eine solche hat Dr. Foth aus dem Nitrotoluidin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$  (Schmp. 77.5°) mit Schwefelsäure und Schwefelsäurechlorhydrin dargestellt.

Die Nitrotoluidinsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3^5H$ , entsteht nur in geringer Menge beim Erhitzen des Nitrotoluidins mit englischer Schwefelsäure auf 180—190°, reichlicher beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 150°, in berechneter Menge und fast vollkommen rein beim vierstündigen Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160°. Hellgelbe Nadeln, die sich am Lichte dunkler färben, kaum in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. 100 g Lösung enthielten nach 5 Tagen bei 15° 0.1603 g Säure.

Die Salze krystallisiren gut und lösen sich ziemlich schwer in Wasser.

Kaliumsalz,  $C_7H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$ ,  $H_2O$ ; kleine, harte, orangerothe Nadeln.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 1.

**Baryumsalz**,  $(C_7H_5.NH_2.NO_2.SO_3)_2Ba$ ,  $4H_2O$  und  $H_2O$ ; aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten gelblich-rothe Prismen mit  $4H_2O$ , auf Zusatz von starkem Alkohol dieselben Prismen gemengt mit rothen Warzen mit  $1H_2O$ .

**Bleisalz**,  $(C_7H_5.NH_2.NO_2.SO_3)_2Pb$ ,  $3.5(?)H_2O$ ; rothe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Diese Monosulfonsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin in seine Disulfonsäure überzuführen, gelang nicht. Bei den Temperaturen, bei welchen überhaupt Einwirkung stattfand, trat sogleich Verkohlungen ein.

Die Diazoverbindung entsteht nur langsam beim Einleiten salpetriger Säure in Wasser oder Alkohol, in welchem die Sulfonsäure suspendirt ist, dagegen sehr leicht aus dem Kaliumsalz mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure.

Sie ist ein röthliches bis braunes Krystallpulver, unlöslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Wasser wird Stickstoff entwickelt, aber nur  $\frac{2}{3}$  von den beiden Atomen Stickstoff, welche für die Diazoverbindungen charakteristisch sind. Dieses Verhalten ist sehr auffallend und hat seinen Grund nicht etwa in einer Verunreinigung der Substanz, denn eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte die richtigen Zahlen (gefunden 17.2 pCt. Stickstoff, berechnet 17.3 pCt. Stickstoff). Auch beim Erhitzen mit Eisenchloridlösung traten 2 Atome Stickstoff aus (gefunden 11.5 pCt. Stickstoff, berechnet 11.5 pCt. Stickstoff), welches Verhalten an die Hydrazinverbindungen erinnert. Die beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser entstandene Lösung hinterlässt beim Eindampfen eine braune, harzige Masse und liefert Kalium-, Baryum- und Bleisalze, die nicht in Krystallen erhalten werden konnten.

Die Diazoverbindung wird nicht beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber zersetzt, sondern erst beim Erhitzen damit im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$ . Es entsteht

Nitrotoluolsulfonsäure,  $C_7H_6.NO_2.SO_3H$ . Sehr leicht lösliche Säure, deren Salze sich ebenfalls leicht lösen und schlecht krystallisiren.

Das Chlorür bildet dicke Prismen, die bei  $50^\circ$  schmelzen, das Amid lange, weisse Nadeln, die bei  $133.5^\circ$  schmelzen.

Toluidinsulfonsäure,  $C_6H_5.CH_3.NH_2.SO_3H$ , bildet sich leicht aus der Nitrotoluolsulfonsäure mit Schwefelammonium und wurde als identisch mit der aus *o*-Toluidin und Schwefelsäure entstehenden erkannt. Es ist damit die Stelle der Sulfogruppe und also die Structure der Nitrotoluidinsulfonsäure,  $C_6H_2.CH_3.NO_2.NH_2.SO_3H$ , bestimmt.

Die Diazoverbindung der Nitrotoluidinsulfonsäure entwickelt mit einer Lösung des Natriums in absolutem Alkohol schon in der Kälte Stickgas, dabei wird aber nicht die Nitrotoluolsulfonsäure, sondern

Oxäthylnitrotoluolsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot SO_3H$ , gebildet. Feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz,  $(C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot SO_3)_2 Ba$ ,  $4 H_2O$ ; hellgelbe, glänzende Blättchen.

Jodtoluidinsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot J \cdot SO_3H$ ,  $H_2O$ . Beim Erwärmen der Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure auf  $130$  bis  $140^\circ$  bildet sich diese Säure. Ueberschreitet man die Temperatur, so erfolgt eine tiefer gehende Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel. Nach dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^\circ$ , verflüchtigte sich der Röhreninhalt beim Abdampfen auf dem Wasserbade fast vollständig. Auch Natriumamalgam entzieht nicht nur das Jod, sondern wirkt auch auf die Sulfogruppe ein.

Feine, atlasglänzende Nadeln, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Das Baryumsalz krystallisirt in schönen, rhombischen, in Wasser leicht löslichen Tafeln.

Toluylendiaminsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ . Die Nitrotoluidinsulfonsäure wird nicht von Schwefelammonium, wohl aber von Zinnchlorür reducirt. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff liefert die Lösung beim Eindampfen Krystalle der Chlorwasserstoffverbindung dieser Säure, die beim Kochen mit Wasser die freie Säure zum Theil abscheidet. Kleine, harte, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Prismen oder Rhomboëder, selbst in heissem Wasser schwer löslich.

100 g Lösung enthielten nach  $3\frac{1}{2}$  Tagen bei  $10^\circ$  0.1054 g Säure.

Chlorwasserstoffverbindung,  $C_7H_5 \cdot SO_3H(NH_2)_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ; hellbraune, rhombische Prismen, mit Wasser sich zersetzend.

Bromwasserstoffverbindung,  $C_7H_5 \cdot SO_3H(NH_2)_2$ ,  $HBr$ ,  $H_2O$ ; gleicht der vorigen Verbindung.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure bildet die Diaminsulfonsäure in weissen Nadeln krystallisirende Verbindungen.

Toluylendiaminsulfonsaures Kalium,  $C_7H_5 \cdot (NH_2)_2 \cdot SO_3K$ ,  $H_2O$ ; weisse, glänzende Prismen, sehr leicht löslich in Wasser.

Toluylendiaminsulfonsaures Baryum,  $(C_7H_5 \cdot (NH_2)_2SO_3)_2 Ba$ ,  $5.5 H_2O$ ; weisse, glänzende Blättchen oder Tafeln.

Von Dr. Kornatzki wurde eine Untersuchung der bei Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf *m*-Nitrilanilin sich bildenden

Sulfonsäure angefangen und nach seinem Abgange von der Universität von Hrn. Raab fortgesetzt.

Die Nitranilinsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$ , ist identisch mit der von Post und Hardtung<sup>1)</sup> aus *m*-Nitranilin mit Schwefelsäure erhaltenen. Zu ihrer Darstellung wendet man am besten schwefelsaures *m*-Nitranilin an, das mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäurechlorhydrin zuerst einige Stunden auf 120°, dann auf 160—170° erhitzt wird. Das Product enthält immer noch unverändertes Nitranilin, welches durch Behandlung der heissen Lösung mit Baryumcarbonat, Verdampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit starkem Alkohol entfernt wird. Die Nitranilinsulfonsäure bildet wasserfreie, farblose, lange, spröde Prismen oder auch glänzende Blättchen, die sich an der Luft gelb färben und sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

Kaliumsalz,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$ ,  $H_2O$ ; hellrothe, lange, dünne, glänzende Prismen, auch gelbrothe Blättchen.

Natriumsalz,  $C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3Na$ ,  $2H_2O$ ; kleine, gelbe Blättchen.

Baryumsalz,  $(C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba$ ,  $H_2O$ ; dunkelrothe Täfelchen oder längsgestreifte Prismen, schwer auflöslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz,  $(C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ca$ ,  $4H_2O$ ; grosse, orangefarbene Tafeln oder dicke, rothe Prismen, leicht löslich in Wasser.

Die Diazoverbindung entsteht langsam beim Einleiten salpetriger Säure in Wasser, in welchem die fein zerriebene Säure suspendirt ist, leicht aus dem Kaliumsalz mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Weisses, aus mikroskopischen Tafeln bestehendes Pulver.

Von absolutem Alkohol wird sie erst beim Erhitzen unter dem Ueberdruck von einer halben Atmosphäre zersetzt. Die dabei entstehende Nitrobenzolsulfonsäure liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium *p*-Anilinsulfonsäure, woraus sich für die Nitranilinsulfonsäure die oben angeführte Structur ableitet.

Nitrobrombenzolsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot SO_3H$ , aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure erhalten, giebt ein in grossen, gelben Tafeln krystallisirendes Chlorür, das bei 75°, und ein in kleinen, weissen Tafeln krystallisirendes Amid, das bei 166° schmilzt.

Alle Versuche, das *p*-Nitranilin in eine Sulfonsäure überzuführen,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 102.

schlugen fehl. Es bildeten sich dunkle, nicht krystallisirende Producte, aus denen auch keine gut charakterisirten Derivate hergestellt werden konnten.

Bei den Versuchen mit den Xylolsulfonsäuren, die vorzüglich in der Absicht unternommen wurden, die Disulfo- und Dinitro-Verbindungen derselben kennen zu lernen, konnte es nicht ausbleiben, sehr häufig auf schon bekannte Thatsachen zu stossen, da namentlich von Jacobsen und seinen Schülern zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt worden sind.

Um zu einer einheitlichen Xylolsulfonsäure zu gelangen, ist zuerst das Verhalten des reinen käuflichen Xylols (von Kahlbaum bezogen) gegen Schwefelsäure nochmals von Hrn. Biel geprüft. Es wurde das Xylol — 1000 ccm — mit Schwefelsäure (1.84 spec. Gew.) — 1000 ccm — während 40 Minuten in einem Stöpselcylinder häufig durchgeschüttelt, wobei starke Contraction stattfand, das mit einem Scheidetrichter getrennte nicht gelöste Xylol wieder mit einem ihm gleichen Volumen Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, und so fort, bis zuletzt ein in Schwefelsäure unlöslicher Rückstand blieb. Dieser Rückstand — 56 ccm — war kein Xylol mehr, denn er siedete erst in viel höherer Temperatur.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate dieser Versuche:

	Xylol	Schwefelsäure	Contraction	Ungelöstes Xylol	Schmelzpunkt
1.	1000 ccm	+ 1000 ccm	auf 1920 ccm	— 400 ccm	58°
2.	400 »	+ 400 »	» 790 »	— 215 »	76°
3.	215 »	+ 215 »	» 410 »	— 137 »	81°
4.	137 »	+ 137 »	» 258 »	— 95 »	82°
5.	95 »	+ 95 »	» 187 »	— 76 »	77°
6.	76 »	+ 76 »	» 148 »	— 60 »	58°
7.	60 »	+ 60 »	» 120 »	— 56 »	52°

Die Lösungen des Xylols in Schwefelsäure wurden mit dem halben Volumen Wasser verdünnt, worauf sich in den vier ersten Ausschüttelungen schon nach 24 Stunden, bei den späteren erst nach einigen Tagen, in der letzten erst nach der Concentration Krystalle ausschieden. Diese Krystalle wurden mit der Wasserluftpumpe abgesogen und aus warmem Wasser umkrystallisirt, während die abgesogenen Mutterlaugen an gelinde warmen Orten der Krystallisation überlassen wurden. Von den Krystallen wurde der Schmelzpunkt bestimmt und die vereinigt, welche bei nahe liegenden Temperaturen schmolzen, und nochmals umkrystallisirt. Die beobachteten Schmelzpunkte liegen zwischen 48 und 82°, vertheilen sich aber auf die aufeinander folgenden Ausschüttelungen so ungleichmässig, dass sich daraus kein Schluss auf die Reihen-

folge, in welcher die Säuren sich bilden, ziehen lässt. In der obigen Tabelle sind in der letzten Columne die Schmelzpunkte angegeben, welche die zuerst aus der Xylolsulfonsäure nach dem Verdünnen mit  $\frac{1}{2}$  Volum Wasser sich absetzenden Krystalle besaßen.

In grösster Menge wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren Krystalle mit dem Schmelzpunkte  $53^{\circ}$  erhalten, die ein bei  $32^{\circ}$  schmelzendes Chlorür und bei  $137^{\circ}$  schmelzendes Amid lieferten, also die Säure  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{SO_3H}$  waren<sup>1)</sup>. Diese Säure wurde in abgekühlte Salpetersäure von 1.5 specifischem Gewicht eingetragen, dann mit Wasser verdünnt und bei einer  $40^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur verdunstet. Es schieden sich zuerst gelbliche, nadelförmige Krystalle ab, die aus einer Lösung in wenig Wasser nach einigen Tagen in mehrere Centimeter langen und bis 2 cm dicken, schön ausgebildeten, fast farblosen Prismen anschossen, deren Schmelzpunkt bei  $132^{\circ}$  lag. Wurde die Lösung der Sulfosäure über  $40^{\circ}$  abgedampft, so färbte sie sich braun und krystallisirte sehr schlecht.

Eine Xylidinsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{NH_2} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ , welche schon von Jacobsen<sup>2)</sup> und Harmsen<sup>3)</sup> dargestellt wurde, und die auch Deumelandt<sup>4)</sup> unter Händen gehabt zu haben scheint, ist von Dr. Sartig untersucht worden. Sie wurde durch Erhitzen des käuflichen Xylidins mit Schwefelsäure gewonnen und war, abgesehen von etwas beigemengter *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure, welche auf eine Verunreinigung des Xylidins mit *p*-Toluidin schliessen lässt, eine einheitliche Verbindung. Die Eigenschaften stimmten mit den von Jacobsen angegebenen überein, nur in dem Baryumsalz wurden 2 Moleküle Wasser gefunden, während Jacobsen nur 1 Molekül Wasser angiebt.

Die Diazoverbindung bildet sich ohne Schwierigkeit bei Behandlung des Natriumsalzes mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure und krystallisirt in fleischfarbenen, mikroskopischen, rhombischen Blättchen. Mit Bromwasserstoffsäure erwärmt liefert sie

Bromxylolsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{Br} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ , die in leicht löslichen, feinen Nadeln krystallisirt.

Baryumsalz,  $(C_6H_3 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba, H_2O$ . Blättchen, ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

Das Chlorür bildet grosse, wasserhelle Prismen; Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ .

Das Amid krystallisirt in farblosen Prismen; Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte XI, 20.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 193.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1558.

<sup>4)</sup> Zeitschrift für Chemie 1866, 22.

Dieselbe Bromxyloisulfonsäure erhielt Weinberg<sup>1)</sup> bei Bromirung der Xyloisulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ , und beim Lösen des Bromxylois,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{Br}$  in Schwefelsäure.

Xylenoisulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{OH} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ ; sie entsteht aus der Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser, und wurde nur als Syrup erhalten.

Kaliumsalz,  $C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3K$ ; leicht lösliche, gelbe, rhombische Tafeln.

Baryumsalz,  $(C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3)_2Ba, H_2O$ ; in Wasser und Alkohol leicht lösliche, feine Nadeln.

Bleisalz,  $(C_8H_8 \cdot OH \cdot SO_3)_2Pb, 2H_2O$ ; hellgelbe, concentrisch gruppirte, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxäthylxyloisulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{OC_2H_5} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ . Die Diazoverbindung wird mit absolutem Alkohol unter dem Druck einer 300 mm hohen Quecksilbersäule zersetzt. Mikroskopische, farblose, rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Baryumsalz,  $(C_8H_8 \cdot OC_2H_5 \cdot SO_3)_2Ba, 3H_2O$ ; weisse, mikroskopische, leicht lösliche Blättchen.

Nitroxylidinsulfonsäure,  $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2} \cdot \overset{4}{SO_3H}$ . Die mit Eis gekühlte Lösung der Xylidinsulfonsäure in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure wird allmähig mit 1 Molekül Salpetersäure in 4 Theilen Schwefelsäure gelöst vermischt, mit Eiswasser die Nitrosäure gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, feine, sehr voluminöse Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sehr schwer mit gelber Farbe löslich.

100 g Lösung enthielten nach 24 Stunden bei 8° 0.0818 g Säure.

Kaliumsalz,  $C_8H_7 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3K, 1.5H_2O$ ; in Wasser leicht lösliche, grosse, rhombische Tafeln.

Baryumsalz,  $(C_8H_7 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba, 1.5H_2O$ ; schwefelgelbe, rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Bleisalz,  $(C_8H_7 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Pb, H_2O$ ; gelbe, seiden glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Die Diazoverbindung entsteht mit salpetriger Säure sehr langsam in farblosen, quadratischen Tafeln, mit Kaliumnitrit leicht als weisses, amorphes Pulver. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich und entwickelt beim Kochen damit sehr langsam Stickstoff, aber nur 8 pCt., während die Rechnung 10.9 pCt. verlangt. Eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab die berechnete

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1062.

Menge. Ein ähnliches Verhalten beobachtete Foth bei einer Diazoverbindung (siehe oben).

Nitroxylensulfonsäure,  $C_6H_1CH_3.CH_3.NO_2.OH.SO_3H$ . Beim Kochen mit Wasser bildet die Diazoverbindung eine blutrothe Lösung, die nach beendigter Gasentwicklung braungelb ist. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure krystallisiert in gelben, sehr leicht löslichen Nadeln.

Baryumsalz,  $(C_8H_7.NO_2.OH.SO_3)_2Ba, 3H_2O$ ; leicht lösliche, braungelbe, mikroskopische Nadeln.

Bleisalz,  $(C_8H_7.NO_2.OH.SO_3)_2Pb, 3H_2O$ ; gelbbraune Blättchen, auf Zusatz von Alkohol zur wässrigen Lösung niederfallend.

Bromnitroxylsulfonsäure,  $C_6H_1CH_3.CH_3.NO_2.Br.SO_3H$ . Aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Farblose, lange, rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Kaliumsalz,  $C_8H_7.NO_2.Br.SO_3K, H_2O$ ; gut ausgebildete, gelbe Prismen.

Baryumsalz,  $(C_8H_7.NO_2.Br.SO_3)_2Ba, 3.5H_2O$ ; hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Oxäthylnitroxylsulfonsäure,  $C_6H_1CH_3.CH_3.NO_2.OC_2H_5.SO_3H$ . Die Diazoverbindung zersetzt sich nicht mit absolutem Alkohol, selbst nicht bei  $160^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr. Mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol erwärmt, bildet sich die Oxäthylverbindung.

Kaliumsalz,  $C_8H_7.NO_2.OC_2H_5.SO_3K.H_2O$ ; hellgelbe, rhombische, sternförmig vereinigte Blättchen.

Baryumsalz,  $(C_8H_7.NO_2.OC_2H_5.SO_3)_2Ba, (0.5H_2O?)$ ; farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Diamidoxylsulfonsäure,  $C_6H_1CH_3.CH_3.NH_2.SO_3H$ . Sie entsteht bei Reduction der Nitroamidosäure mit Zinnchlorür. Rehfärbene, kurze Prismen, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Mit Säuren und Basen bildet sie Verbindungen.

Chlorwasserstoffverbindung,  $C_8H_7.SO_3H(NH_2)_2, HCl, H_2O$ ; farblose Prismen, an Wasser und in höherer Temperatur Salzsäure abgehend.

Kaliumsalz,  $C_8H_7(NH_2)_2SO_3K, H_2O$ ; voluminöse, feine Prismen, die Alkohol aus concentrirter wässriger Lösung abscheidet.

Baryumsalz,  $(C_8H_7(NH_2)_2SO_3)_2Ba, 3.5H_2O$ ; stark glänzende, mikroskopische Tafeln, aus wässriger Lösung auf Zusatz von Alkohol fallend.

Bleisalz,  $(C_8H_7(NH_2)_2SO_3)_2Pb$ ; braune Prismen.

Eine Nitroxylsulfonsäure,  $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^3 \cdot NO_2 \cdot SO_3H^4$ , wurde von Harmsen<sup>1)</sup> bei Behandlung des Nitro-*m*-xylols mit rauchender Schwefelsäure gewonnen, dieselbe Säure erhielt van Riesen bei Nitrirung der Xylolsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^3 \cdot SO_3H^4$ . Dass die Säuren identisch sind, ist nicht zu bezweifeln, obgleich die Angaben nicht immer übereinstimmen. Harmsen's Säure krystallisirte in langen, farblosen Nadeln, die bei 122° schmolzen, van Riesen erhielt die reine Säure in oft 3—4 ccm langen, dicken, wohl ausgebildeten Säulen, die constant bei 132° schmolzen.

Kaliumsalz,  $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$ ; lange, gelbliche, concentrisch vereinigte Nadeln.

Natriumsalz,  $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3Na, 2 H_2O$ ; hellgelbe Nadeln. Harmsen fand nur 1 Molekül Wasser.

Ammoniumsalz,  $C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4$ ; weisse Nadeln.

Baryumsalz,  $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba, 3.5 H_2O$ ; lange, weisse Nadeln.

Calciumsalz,  $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ca, 6 H_2O$ ; lange, seiden-glänzende Prismen.

Bleisalz,  $(C_8H_8 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb, 4 H_2O$ ; in kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe Blättchen.

Das Chlorür schießt in grossen, farblosen Krystallen an und schmilzt bei 98°.

Das Amid krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 179°.

Die Nitrosäure wird von Schwefelammonium auch in der Wärme nur langsam reducirt, viel schneller von Zinnchlorür. Die dabei entstehende Xylidinsulfonsäure stimmt in allen Eigenschaften vollständig mit der von Sartig untersuchten überein.

Wird die Nitrosäure mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, so wird sie in eine Azoxyloldisulfonsäure,  $C_8H_8 \cdot SO_3 \cdot N$   
 $C_8H_8 \cdot SO_3 \cdot N$ , übergeführt, welche identisch mit der von Jacobsen und Ledderboge<sup>2)</sup> aus der Xylidinsulfonsäure mit Kaliumpermanganat dargestellten ist. Das Chlorür krystallisirt in tiefrothen, mikroskopischen Warzen, die bei 86° schmelzen, das Amid schmilzt bei 174°.

Bei der Oxydation der Nitroxylsulfonsäure mit Kaliumpermanganat entsteht

Nitrotoluylsulfonsäure,  $C_7H_5NO_2 \cdot CO_2H \cdot SO_3H$ , aber nur in sehr geringer Menge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1558.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 194.

Kaliumsalz,  $C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot CO_2K \cdot SO_3K, 0.5H_2O$ ; feine, weisse, seidenglänzende Nadeln.

Alle Versuche, aus der Nitroxylsulfonsäure und der Xylidinsulfonsäure eine Disulfonsäure zu bekommen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

Nach Versuchen von Gronow verwandelt sich die Xylolsulfonsäure,  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{SO_3H}$  — sie war von Langfeld & Reuter, Bramow bei Rostock, bezogen — bei 14 tägigem Erhitzen mit der concentrirtesten Salpetersäure in einer Retorte in

Dinitroxylsulfonsäure,  $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{6}{NO_2} \cdot NO_2$   
 $SO_3H, 2H_2O$ . Nach der Entfernung der Salpetersäure und Neutralisation der wässerigen Lösung des Rückstandes mit Baryumcarbonat krystallisirt beim Verdunsten zuerst das Baryumsalz der Dinitrosäure, später dasselbe gemengt mit dem Salze der Mononitrosäure heraus. Die Säure ist sehr leicht löslich und erstarrt über Schwefelsäure zu einer aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten Krystallmasse. Weniger leicht löslich ist sie in verdünnter Schwefelsäure.

Kaliumsalz,  $C_8H_7 \cdot (NO_2)_2SO_3K$ ; feine, weisse Prismen.

Baryumsalz,  $(C_8H_7(NO_2)_2SO_3)_2Ba, 3H_2O$ ; weisse, büschelförmig vereinigte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Bleisalz,  $(C_8H_7(NO_2)_2SO_3)_2Pb, 3.5H_2O$ ; gelbliche, abgestumpfte Prismen.

Das Chlorür krystallisirt aus Aether und Benzol in grossen, gut ausgebildeten Säulen von gelber Farbe; Schmelzpunkt  $123^\circ$ .

Das Amid besteht aus weissen, seidenglänzenden Prismen; Schmelzpunkt  $193^\circ$ .

Die mit Schwefelammonium aus dieser Dinitrosäure dargestellte Nitroxylidinsulfonsäure scheint mit der von Sartig untersuchten identisch zu sein.

Greifswald, 7. August 1885.