

**298. Ad. Claus und Em. Schmidt: Ueber die Nitrirungs-
producte der (1. 3) Xylol(4)sulfonsäure.**

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 26. Mai.)

Wie schon von Harmsen¹⁾ nachgewiesen und später von Limpricht & van Riesen²⁾ bestätigt ist, entsteht durch Nitrirung der (1. 3) Xylol(4)sulfonsäure die nämliche (6) Nitrosäure, welche auch aus dem (4) Nitro(1. 3)-Xylol durch Sulfoniren erhalten wird. Es entspricht dieses hiernit ganz vollkommen der theoretischen Voraussicht, da in dem (1. 3) Xylol die für die weitere Substitution zunächst orientirten Stellungen 4 und 6 gleichwerthig sind; da nach Einführung einer in Metastellung orientirenden Gruppe in eine dieser Stellungen auch diese bei weiterer Substitution in die andere der bezeichneten Stellen dirigirt, und es also für die Einführung einer Nitro- und einer Sulfon-Gruppe gleichgiltig sein muss, in welcher Reihenfolge diese Substitutionen erfolgen. — Allein wenn in dem (1. 3) Xylol an die Stelle 4 oder 6 ein metaorientirender Rest getreten ist, dann repräsentirt auch 2 eine Stellung, in welche alle drei vorhandenen Substituenten — wenn auch die beiden Methylgruppen wohl erst in zweiter Linie — orientiren, und es musste dem gegenüber immerhin auffallend erscheinen, dass nach den vorliegenden Angaben immer nur ein Substitutionsproduct erhalten werden sollte. In diesem Sinne hatten wir schon vor einiger Zeit die Nitrirungsversuche der (1. 3) Xylol(4)sulfonsäure³⁾ aufgenommen, und es ist uns gelungen, dabei zu constatiren, dass nicht nur eine zweite, wir nennen sie einfach nach der Stellung der Nitrogruppe: (2) Nitroxylolsulfonsäure entsteht, sondern dass auch das dritte mögliche Isomere, die (5) Nitroxylsulfonsäure, immer, wenn auch nur in kleinen Mengen, gebildet wird. — Durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Bildung dieser letzteren Säure in vermehrter Menge zu erreichen, ist uns nicht gelungen; dagegen führten diese Versuche zu dem Resultat, dass von der (2) Nitroxylolsulfonsäure grössere Ausbeuten erhalten werden, wenn das Nitriren möglichst langsam und bei niedriger Temperatur — durch Eintragen immer kleiner Portionen Sulfonsäure in die dreifache Gewichtsmenge rauchender, mit Eis gut gekühlter Salpetersäure — ausgeführt wird. Nach mehrtägigem Stehen eines solchen Reactionsgemisches in der Kälte

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1558.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2191.

³⁾ Auch die Frage, ob bei der Sulfonirung des (4) Nitrometaxylols nicht mehrere Isomere erhalten werden können, lasse ich eben untersuchen.

ist ein grosser Theil der (6) Nitroxylsulfonsäure in grossen Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 132° (uncorr.) zeigen, auskrystallisirt. Die in der salpetersauren Lösung gebliebenen 3 isomeren Säuren trennt man am besten, nach Entfernen der Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit vielem Wasser, durch Ueberführung in ihre Barytsalze. Von diesen ist das der (2) Nitroxylsulfonsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so dass es beim Neutralisiren von concentrirten Lösungen der Säuren mit Baryumcarbonat vollkommen ungelöst bleiben kann, und aus diesem Grund mag es wohl auch bei den früheren Untersuchungen der Beobachtung entgangen sein. Auch in heissem Wasser ist es nicht leicht löslich und scheidet sich aus der kochenden Lösung schon bei wenigem Abkühlen in Form silberglänzender Blättchen aus. Es ist also schon äusserlich mit dem in Nadeln krystallisirenden, viel leichter löslichen Barytsalz der (6) Nitroxylsulfonsäure nicht zu verwechseln. Das Barytsalz der (5) Nitroxylsulfonsäure ist von den 3 isomeren das leichtest lösliche und wird aus den letzten Mutterlaugen in Form einer pulverigen Ausscheidung oder auch in kugelig warzenförmigen Aggregaten erhalten.

Von noch nicht bekannten Derivaten der (6) Nitroxylsulfonsäure haben wir dargestellt:

Das Kupfersalz, $(C_6H_2 \cdot [CH_3]_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2 \cdot Cu + 6H_2O$, dargestellt aus dem Barytsalz durch Umsetzung mit Kupfersulfat; es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in dünnen, durchsichtigen, grünen Tafeln, die durch ihre Farbe von dem blauen Kupfersalz der (2) Nitrosäure besonders charakteristisch verschieden sind. — Das Salz verliert sein Krystallwasser bei $110^{\circ} C$.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	17.45	17.11 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3 Ag + H_2O$, ist gleichfalls in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die ziemlich beständig sind, und deren verdünnte wässrige Lösung, wenn vor Licht geschützt, ohne Zersetzung zur Krystallisation eingedampft werden kann. Dargestellt wurde das Salz durch Zersetzen des Barytsalzes mit Silbersulfat.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.02	5.06 pCt.

Noch sei erwähnt, dass wir für das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Sulfamid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, den Schmelzpunkt zu $187^{\circ} C$. (uncorr.) fanden, abweichend von Limplicht's Angabe zu $179^{\circ} C$.

Die (2) Nitroxylsulfonsäure, $C_6H_2 \cdot (CH_3)^{1,3}_2 \cdot NO_2^3 \cdot SO_3H^4$, aus dem Barytsalz durch Fällen der Base mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und erst die stark concentrirte Lösung erstarrt zu einem, aus kleinen Blättchen bestehenden, farblosen Krystallbrei: Die so erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie z. Th. über Schwefelsäure, vollständig bei $100^\circ C.$ abgeben:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.03	6.97 pCt.

Die entwässerte Säure schmilzt bei $144^\circ C.$ (uncorr.). — Sie löst sich leicht — viel leichter als die (6) Nitrosäure — in Salpetersäure, schwerer dagegen in Schwefelsäure, und krystallisirt aus dieser letzteren in wasserfreien, durchsichtigen, regellos blättrigen Krystallen. — Auch in Alkohol ist sie gut löslich, ebenso in nicht unbeträchtlicher Menge in Wasser oder Alkohol enthaltendem Aether, unlöslich dagegen ist sie in reinem Aether, Chloroform u. s. w. Ihre Salze sind durchweg schwerer in Wasser löslich, als die entsprechenden Salze der (6) Nitrosäure. Die entwässerte Säure führte bei den Analysen zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
C	41.60	41.56 pCt.
H	4.08	3.89 »
N	6.23	6.06 »

Das Kaliumsalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)^{1,3}_2 \cdot NO_2^2 \cdot SO_3K^4 + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.13	3.24 pCt.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)^{1,3}_2 \cdot NO_2^2 \cdot SO_3Na^4 + H_2O$, wird schon in grösseren, farblosen Krystallblättchen erhalten, die in kaltem Wasser mässig löslich sind. Die Bestimmung der Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.47	6.64 pCt.
Na ¹⁾	8.63	8.48 »

Das Baryumsalz, $[C_6H_2 \cdot (CH_3)^{1,3}_2 \cdot NO_2^2 \cdot SO_3]_2Ba^4$, ist auch in kochendem Wasser schwer löslich; wird beim langsamen Krystallisiren einer verdünnten Lösung in quadratcentimetergrossen, glänzenden Blättern erhalten, die wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.72	22.95 pCt.

¹⁾ Nicht entwässertes Salz.

Das Kalksalz ist gleichfalls schwer löslich in Wasser und krystallisirt ebenfalls in wasserfreien Krystallblättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.52	8.00 pCt.

Das Bleisalz ist noch schwerer löslich in Wasser, bildet weisse, kleine Blättchen, die kein Krystallwasser haben.

Das Kupfersalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3^4 Cu + 2H_2O$, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich und krystallisirt in blauen, besonders schön ausgebildeten Tafeln¹⁾, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.40	6.44 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3^4 Ag + \frac{1}{2}H_2O$, ist eins der löslicheren Salze dieser Säure und krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen, die im trockenen Zustande lichtbeständig sind und $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthalten. Ihre Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2.90	2.60 pCt.
Ag	31.44	31.05 »

Das Sulfochlorid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_2^4 Cl$, krystallisirt in grossen, farblosen Säulen, die bei 96° C. (uncorr.) schmelzen. Im Schmelzpunkte steht es also dem Chloride der (6)-Nitrosäure (Schmp. 98° C.) nahe, unterscheidet sich aber von diesem sowohl in seiner Krystallform, wie durch seine grössere Löslichkeit in Aether.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.13	14.23 pCt.

Das Sulfamid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_2^4 NH_2$, bildet farblose Nadeln oder Säulen, leicht löslich in Aether und in Alkohol, die bei 172° C. (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	41.65	41.74 pCt.
H	4.51	4.35 »
N	12.46	12.17 »

Die (5) Nitroxylsulfonsäure: $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3^4 H$ ist in Wasser ungemein leicht löslich, so dass sie aus dieser Lösung nicht in Krystallen erhalten werden kann; aus Salpetersäure, in der

¹⁾ Mit der krystallographischen Untersuchung der verschiedenen isomeren Verbindungen ist Hr. Prof. Beckenkamp soeben noch beschäftigt.

sie etwas schwerer löslich ist, wird sie durch Verdampfen der Lösung im Exsiccator in Form von kleinen Warzen, die aus farblosen Blättchen gebildet sind, erhalten. Diese Kryställchen sind sehr hygroskopisch und ballen sich beim Trocknen leicht zusammen; sie schmelzen gegen 95—100° C. (uncorr.). — Die Salze der (5) Nitroxylsulfonsäure sind durchweg in Wasser sehr leicht löslich, und bilden weniger schöne Krystalle, als die entsprechenden Verbindungen der isomeren Säuren.

Das Kaliumsalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3K$, ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet kleine, meist rosettenartig gruppirte Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3Na + H_2O$, ist fast noch leichter löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, aus Nadelchen bestehenden, sternförmigen Gruppen. Die Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.54	6.64 pCt.
Na	8.62	8.49 »

Das Baryumsalz fällt aus der alkoholisch-wässrigen Lösung in aus feinen Nadelchen bestehenden Flocken, die 1½ Moleküle Krystallwasser enthalten; in Wasser sehr leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.2	4.32 pCt.
Ba	21.7	21.90 »

Eine Baryumbestimmung des entwässerten Salzes liess finden: 22.73 pCt., während sich 22.94 pCt. Baryum berechnen.

Das Calciumsalz entspricht der Formel: $(C_6H_2 \cdot (CH_3)_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ca + 6H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich, hinterbleibt es beim Eindunsten der Lösung in feinen, weissen, glänzenden Nadelchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	17.33	17.76 pCt.

Das Bleisalz, $(C_6H_2 \cdot (CH_3)_{2.1.3} \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb + H_2O$, ist immerhin noch recht leicht in Wasser löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.88 ¹⁾	5.12 pCt.

¹⁾ Alle diese Salze verlieren schon über Schwefelsäure im Exsiccator Wasser, daher bei allen Bestimmungen der etwas zu geringe Befund.

Das Kupfersalz, $(C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1,3} \cdot NO_2 \cdot SO_2)_2 Cu + 6H_2O$, ist auch in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löslich, es bildet beim langsamen Eindunsten der Lösung kleine, sternförmige Krystallgruppen, die aus feinen, blassgrünen Nadelchen bestehen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	17.13	17.11 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1,3} \cdot NO_2 \cdot SO_2 Ag + H_2O$, durch doppelte Umsetzung aus dem Barytsalz mit Silbersulfat gewonnen, krystallisirt aus der wässrigen Lösung, die, wenn vor dem Licht geschützt, ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden kann, in kleinen, zu schwachgelb gefärbten Warzen gruppirten Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. — Die Analysen des krystallisirten Salzes ergaben:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.93	5.06 pCt.
C	26.73	26.96 »
H	2.96	2.81 »
Ag	30.07	30.34 »

Eine Stickstoffbestimmung des entwässerten Salzes ergab einen Gehalt von 4.46 pCt. Stickstoff. Berechnet 4.14 pCt. Stickstoff.

Das Sulfochlorid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1,3} \cdot NO_2 \cdot SO_2 Cl$, wird durch Umsetzung der trocknen Salze mit Phosphorpentachlorid leicht erhalten; es bildet farblose, regellos blättrige Kryställchen, die in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht löslich sind und bei 97° C. (uncorr.) schmelzen. Beim Kochen mit Wasser scheint das Chlorid sich schneller zu zersetzen, als seine Isomeren.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.89	14.23 pCt.

Das Sulfamid, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_{1,3} \cdot NO_2 \cdot SO_2 NH_2$, aus dem Chlorid durch Umsetzung mit concentrirtem Ammoniak und Ausziehen des Reactionsproductes mit Aether dargestellt, ist in Aether, Alkohol u. s. w. ungemeyn leicht löslich und krystallisirt am besten aus wässrigem Alkohol in kleinen, farblosen Nadelchen, die bei 108° C. (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	12.69	12.17 pCt.

Wenn es nach der Bildungsweise der beiden neuen Nitroxylsulfonsäuren wohl auch kaum zweifelhaft sein kann, dass in ihnen so, wie es in den oben gegebenen Formeln ausgedrückt ist, wirklich die Stellungen (2) resp. (5) von den Nitrogruppen eingenommen werden, so soll es doch nicht unterlassen werden, den Stellungsnachweis auch

direct zu führen, und darauf abzielende Versuche habe ich bereits mit Hrn. Gildemeister in Angriff genommen.

Das von Limpricht und Gronow¹⁾ durch längeres Erhitzen mit concentrirtester Salpetersäure erhaltene Dinitroderivat der (1.3)Xylol-(4)sulfonsäure entsteht nach unseren Versuchen schneller durch Eintragen der Sulfonsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure (1 Theil Sulfonsäure, 2 Theile Salpetersäure, 3 Theile Schwefelsäure). Die Reaction ist eine äusserst lebhaft, die Temperatur bis zum Sieden der Salpetersäure steigende. Auch wird ein Theil der Sulfonsäure dabei zersetzt unter Bildung von Trinitroxylol, welches aus der beim Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser sich ausscheidenden Substanz leicht rein mit dem Schmelzpunkt 176° C. (uncorr.) gewonnen werden konnte, und welches also mit dem bekannten Trinitroderivat des Metaxylois identisch ist. — Von Dinitroxylolsulfonsäuren wird auch auf diesem Wege der Nitrirung nur die eine erhalten, deren Chlorid bei 123° C. und deren Amid bei 193° C., genau so wie es schon von Gronow angegeben ist, schmelzen. Dieselbe Säure haben wir ferner durch Nitriren sowohl der (6)Nitroxylolsulfonsäure, wie auch der (2)Nitroxylolsulfonsäure erhalten, und danach ist sie als (6.2)Dinitroxylolsulfonsäure zu bezeichnen, entsprechend der Formel: $C_6H_4 \cdot (CH_3)_{1,3} \cdot (NO_2)_{2,6} \cdot SO_3H_{4,2}$. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und bildet beim Eindunsten ihrer Lösung eine undeutliche Krystallmasse, die sehr hygroskopisch ist und schon bei Handwärme schmilzt.

Den Angaben Gronow's über die Salze sei noch hinzugefügt, dass das Baryumsalz ausser in den meist büschelförmig vereinigten Nadeln mit 3 Molekülen Wasser unter Umständen auch in Form von Blättchen mit nur 2 Molekülen Wasser erhalten wird, ein Umstand, der uns Anfangs zu der Vermuthung veranlasst hatte, dass wir eine andere Dinitrosäure, als die von Limpricht und Gronow's beschriebene, unter Händen hätten.

Das (6.2)dinitroxylolsulfonsaure Natron krystallisirt in farblosen, in Wasser mässig leicht löslichen Blättern, die 1 Molekül Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.56	5.69 pCt.

Das Calciumsalz, in Wasser leicht löslich, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln mit 3½ Molekülen Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	9.63	9.63 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2192.

Das Kupfersalz, $[\text{C}_6\text{H}^{\overset{1}{.}}(\text{CH}_3)^{\overset{3}{.}} \cdot (\text{NO}_2)^{\overset{6}{.}\overset{3}{.}} \cdot \text{SO}_3^{\overset{4}{.}}}]_2\text{Cu} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in Wasser ziemlich leicht löslich, bildet beim langsamen Krystallisiren wohlausgebildete, blaugrüne Täfelchen, welche ihr Krystallwasser vollständig erst beim Erhitzen auf 150°C . abgeben.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.63	6.84 pCt.

Während aus der Xylolsulfonsäure sowohl beim anhaltenden Kochen mit rauchender Salpetersäure, wie beim Behandeln mit dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur die (6.2)-Dinitroverbindung entsteht, erhält man neben der letzteren noch eine zweite Dinitroxylolsulfonsäure, wenn man die Lösung von 1 Theil Xylolsulfonsäure in dem gleichen bis doppelten Gewicht Eisessig mit einer Mischung von je einem Theil rauchender Salpetersäure, einem Theil rauchender Schwefelsäure und einem Drittheil Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade so lange kocht, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat. Da diese zweite Dinitrosäure auch aus der (6)-Nitro- und der (5)-Nitroverbindung beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure gebildet wird, so ist damit ihre Beziehung als

(6.5)-Dinitroxylolsulfonsäure sicher bestimmt. Nachdem aus den Reactionsmassen der Nitrirung die flüchtigen Säuren durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser entfernt sind, werden die beiden Dinitrosäuren als Baryt- oder Bleisalze getrennt. Die Verbindungen der (6.5)-Dinitrosäure sind durchweg leichter löslich. — Die freie Säure ist in Wasser äusserst leicht löslich und erstarrt beim Eindunsten dieser Lösung zu einer aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Krystallmasse; etwas deutlicher krystallisirt erhält man sie aus Schwefelsäure. Die Krystalle schmelzen zwischen $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt beim Eindunsten dieser Lösung in zu Büscheln gruppirten Nadeln, die wasserfrei sind.

Das Natriumsalz bildet gleichfalls kleine, farblose, nadelförmige Krystalle, die aber 1 Molekül Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.56	10.78 pCt.
Na	7.59	7.72 »

Das Baryumsalz wird in 2 verschiedenen Formen erhalten, und zwar entweder aus stark concentrirten, heissen Lösungen in feinen, zu Flocken vereinigten, farblosen Nadeln, die $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthalten, oder beim langsamen Eindunsten

seiner verdünnten Lösungen in meist sternförmig gruppirten, prismatischen Krystallen mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

Das Kalksalz trocknet zu einer undeutlich krystallinischen, aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehenden Masse ein, welche 5 Moleküle Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	13.61	13.24 pCt.
Ca	6.68	6.78 »

Das Bleisalz ist etwas schwerer löslich und krystallisirt in wohl ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen, die schwach gelblich gefärbt erscheinen; sie enthalten $4\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	9.77	9.66 pCt.

Das Kupfersalz bildet beim langsamen Eindunsten seiner wässrigen Lösung kleine, blassgrüne, in der Regel sternförmig gruppirte Blättchen, welche 4 Moleküle Wasser enthalten und dasselbe beim Trocknen auf 110° C. vollständig entlassen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	10.68	10.51 pCt.

Das Sulfonchlorid, $C_6H_3.(CH_3)_{2.3}.(NO_2)_{2.6.5}.SO_2Cl$, entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben der trockenen Salze mit Phosphorpentachlorid. Es löst sich leicht in Aether und Chloroform, scheidet sich aber aus beiden Lösungsmitteln nur in undeutlichen Krystallmassen ab. Unterschied von seinem isomeren (6.2) Dinitroxylsulfonchlorid, das namentlich aus Chloroform ausgezeichnet schön krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117—118° C. (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.72	12.05 pCt.

Das Sulfonamid, in der üblichen Weise aus dem Chlorid dargestellt, krystallisirt gleichfalls aus Aether, Chloroform u. s. w. schlecht, nur in undeutlichen Krystallmassen; aus wässrigem Alkohol krystallisirt es am besten in kleinen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt sich zu 158° C. (uncorr.) ergab.

	Gefunden	Berechnet
C	34.66	34.91 pCt.
H	3.53	3.27 »
N	15.70	15.27 »

Die dritte, theoretisch mögliche Dinitrosäure von der Bindung: $C_6H_3(C^1H^2)_2(NO_2)^{3,5}_2.SO_3^4H$, haben wir bisher auf keine Weise erhalten können, und ebenso scheint es nicht möglich, eine dritte Nitrogruppe in die Xylolsulfonsäure einzuführen.

Die Untersuchung der neu beschriebenen Säuren wird von Hrn. Gildemeister fortgesetzt.

Freiburg, im Mai 1886.

299. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das Pyren, welches — mit andern Kohlenwasserstoffen gemengt — bereits in Laurent's ¹⁾ Händen war, wurde in reinem Zustande zuerst von Gräbe ²⁾ im Jahre 1870 isolirt. Obwohl unter den vielen Thatsachen, die von dem Entdecker ²⁾ selbst und nach ihm von Hintz ³⁾, G. Goldschmidt ⁴⁾ und G. Goldschmidt und Wegscheider ⁵⁾, festgestellt wurden, und welche eine grosse Anzahl von Derivaten des Pyrens kennen gelehrt haben, keine einzige ist, welche sichere Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Constitutionsformel lieferte, hat es doch an Formelspeculationen ⁶⁾ ⁷⁾ über das Pyren nicht gefehlt und die nachfolgende Untersuchung ist aus dem Wunsche hervorgegangen, den schwanken Grund der Vermuthung, auf welchem dieselben ruhen, durch den sicheren Boden experimenteller Thatsachen zu ersetzen.

Die folgenden Mittheilungen stellen die Resultate in möglichst summarischer Form dar; die experimentellen Details, besonders die äusserst mühevoll und langwierige Darstellung des Pyrens aus dem

¹⁾ Ann. chim. phys. 66, 166.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 285; Diese Berichte III, 742.

³⁾ Inaug. Dissert., Strassburg 1878 und Diese Berichte X, 2143.

⁴⁾ Monatshefte f. Chemie 1883, 237.

⁵⁾ Monatshefte f. Chemie 1883, 309.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 298, Gräbe.

⁷⁾ Diese Berichte XI, 1224, Atterberg.