

hat auch die Erfahrung und Beobachtung im Grossen gelehrt, dass so widerständige Gläser leicht den Uebelstand der Sprödigkeit in bedenklichem Maasse zeigen. Geräte, dem Schema No. 10 unserer Reihe entsprechend, bilden indessen ein Glasmaterial, das für die meisten Laboratoriumszwecke durchaus geeignet ist.

Ueber die Angreifbarkeit der Gläser durch kaustische Alkalien in der Kälte, für die Aufbewahrung von Titrirflüssigkeiten (wie Kalihydrat, Barythydrat etc.) von Interesse, berichten wir in Kürze; ebenso behalten wir uns weitere Mittheilungen über die Angreifbarkeit der Thonerdegläser vor.

Berlin, im Januar 1892.

#### 7. H. Limpricht: Notiz über die Darstellung von Nitrososulfonsäuren.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

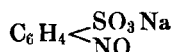
Schon vor 10 Jahren wurde im hiesigen Laboratorium von W. Henrichsen die *m*-Nitrosobenzolsulfonsäure dargestellt, eine Veröffentlichung der Resultate unterblieb jedoch, weil sie noch der Vervollständigung bedurften. Dazu hat sich erst jetzt Gelegenheit gefunden, und obgleich die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, sehe ich mich doch zur Mittheilung dieser Notiz veranlasst, um einige Zeit in Ruhe auf diesem Gebiet arbeiten lassen zu können.

Die von W. Henrichsen befolgte Methode hat sich nicht nur bei der von ihm untersuchten, sondern auch bei andern Sulfonsäuren vollkommen bewährt: In eine concentrirte Lösung des neutralen schwefligsauren Natriums trägt man in kleinen Portionen das Chlorür der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure. Zuerst geht unter schwacher Wärmeentwicklung die Auflösung ziemlich leicht vor sich, später muss die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht saure Reaction annimmt, weil sich dann noch nicht näher untersuchte Zeretzungsproducte bilden. Man prüft von Zeit zu Zeit einen Tropfen mit rothem Lackmuspapier und fügt, falls es nicht mehr deutlich gebläut wird, einige Tropfen concentrirte Natronlauge hinzu. — Auf 1 Mol. des Chlorürs wird etwas mehr als 1 Mol. des schwefligsauren Salzes genommen. — Nach vollständiger Lösung dampft man die Flüssigkeit möglichst weit auf dem Wasserbade ein und zieht den

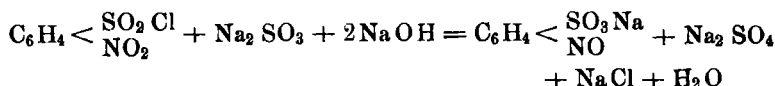
Rückstand mit siedendem Weingeist von 95 pCt. aus, der das nitrosobenzolsulfonsaure Natrium und geringe Mengen anderer Salze aufnimmt. Das Filtrat wird durch Destillation vom Weingeist befreit, der auf dem Wasserbade getrocknete Rückstand mit heissem absolutem Alkohol behandelt und mit der beim Abdestilliren des Alkohols zurückbleibenden Masse diese Operation so oft wiederholt, als sich noch Schwefelsäure und Chlor nachweisen lassen.

Da alle bis jetzt untersuchten Nitrososulfonsäuren sehr schwer lösliche Silbersalze bilden, kann man schneller zu einem reinen Salze der Säuren gelangen, wenn man nach etwa zweimaliger Behandlung mit Weingeist aus der verdünnten wässrigen Lösung durch Zusatz von wenig Silberlösung das Chlor und aus dem Filtrat das Silbersalz der Nitrososäure fällt.

Die Zusammensetzung des nitrosobenzolsulfonsauren Natriums ist



und es bildet sich nach der Gleichung



Eine quantitative Bestimmung der bei dieser Reaction entstehenden Schwefelsäure ergab die Richtigkeit der Gleichung: Das Nitrosobenzolsulfonchlorür muss zur Umwandlung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}$  abgeben 7.23 pCt. O, gefunden wurden 7.39 pCt. O.

Nitrosobenzolsulfonsaures Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{NO} \end{matrix}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es ist leicht löslich in Wasser, auch in heissem Alkohol, aus dem es nach längerem Stehen in Krusten sich abscheidet, die aus kleinen glänzenden Blättchen zusammengesetzt sind. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verliert es bei  $110^\circ$  noch 2 Mol. Wasser.

Die Auflösung in wenig reiner concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von Phenol eine schöne blaue Färbung. (Reaction von Liebermann).

Die wässrige Lösung mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, scheidet sogleich Mangansuperoxyd ab unter Bildung von Nitrosobenzolsulfonsäure. Letztere wurde durch Ueberführung in das Chlorür und Amid identificirt. Ein quantitativ ausgeführter Versuch ergab einen Verbrauch an Permanganat, welchem die Abgabe von 1 Atom Sauerstoff an 1 Mol. der Säure entsprach.

Diese beiden Reactionen liefern den Beweis für das Vorkommen der Nitrosogruppe in der Säure.

Nitrosobenzolsulfonsaures Silber,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 Ag. \\ NO \end{smallmatrix}$

Es fällt in feinen, schwach gelblichen Nadeln auf Zusatz von Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung des Natriumsalzes. In kochendem Wasser ist es ziemlich schwer ohne Schwärzung löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen feinen Nadeln aus.

Nitrosobenzolsulfonsaures Baryum,  $[C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ NO \end{smallmatrix}]_2 Ba, H_2O.$

Lange weisse Nadeln, die auch in kaltem Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffen.

Die aus dem Silbersalze mit nicht überschüssiger Salzsäure abgeschiedene freie Säure krystallisirt nach der Concentration ihrer Lösung in weissen Nadeln. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuletzt häufig ein in Wasser unlösliches Harz ab, das namentlich dann in grösserer Menge auftritt, wenn die Lösung Salzsäure oder Schwefelsäure enthält. Diese Zersetzung ist bis jetzt nicht aufgeklärt.

Die aus der *o*-Nitrotoluolsulfonsäure und Nitronaphtalinsulfonsäure auf gleiche Weise dargestellten Nitrososäuren zeigen im wesentlichen dasselbe Verhalten, nähere Angaben behalte ich mir vor.

Die Versuche aus den Salzen statt aus den Chlorüren der Nitrosulfonsäuren mit schwefligsaurem Natrium die Nitrososäuren darzustellen, haben bis jetzt nur negative Resultate ergeben. Auch aus den Chlorüren der *o*- und *m*-Nitrobenzoesäuren entstanden die Nitrososäuren nicht, es wurden die Nitrosäuren wiedergewonnen. Ob die beabsichtigte Reaction durch Modification des Verfahrens erzielt werden kann, müssen weitere Versuche lehren.

Greifswald, den 7. Januar 1892.

### 8. O. Witt: Ueber einige neue Derivate des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromids.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLXXIX; eingegangen am 11. Januar.]

Bei der Darstellung des *o*-Chloranisaldehyds aus dem *p*-Nitrotoluol wurde von Tiemann<sup>1)</sup> das *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid als Zwischenproduct der Synthese gewonnen. Einige Versuche zeigten die grosse Reactionsfähigkeit der Substanz und veranlassten Herrn Professor Tiemann, mich mit der näheren Untersuchung des Körpers zu beauftragen. In der That habe ich einige eigenthümliche Umsetzungen gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 699.