

**618. Alfred Junghahn: Ueber die 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.**

[Aus dem Technisch-chem. Laborat. der kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. October 1902.)

Eine Sulfonsäure des  $\alpha$ -*m*-Xylidins hat zuerst Deumelandt<sup>1)</sup> 1866 aus schwefelsaurem Xylidin, welches durch Reduction des Nitroxylols vom Sdp. 240° gewonnen war, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure hergestellt. Näher untersucht wurde die Säure zuerst von O. Jacobsen und H. Ledderboge<sup>2)</sup>, welche dieselbe auf zweierlei Wegen erhielten, nämlich 1. durch Erhitzen von  $\alpha$ -*m*-Xylidin mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140–150°; 2. aus 4-Nitro-1.3-Xylol-6-sulfonsäure durch Reduction mit Schwefelwasserstoff. Eine sorgfältige Vergleichung ergab die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Sulfonsäuren und lieferte so den Nachweis, dass die Constitution der  $\alpha$ -*m*-Xylidinsulfonsäure  $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:3:4:6$  ist<sup>3)</sup>. Eine Reihe von Derivaten dieser Säure stellte zwei Jahre später J. Sartig<sup>4)</sup> dar. Fast gleichzeitig mit Jacobsen und Ledderboge haben E. Nölting und O. Kohn<sup>5)</sup> über die Sulfirung der Xylidine gearbeitet und die genannte Sulfonsäure durch Sulfiren von  $\alpha$ -*m*-Xylidin, sowie durch Nitriren der 1.3-Xylol-4-sulfonsäure und nachherige Reduction erhalten. Ferner bemerken die genannten Forscher in der citirten Abhandlung: »Wir haben *m*-Xylidin unter verschiedenen Bedingungen sulfonirt, mit mehr oder weniger rauchender Säure bei höherer oder niedrigerer Temperatur, sowie durch Erhitzen des sauren Sulfates nach Nevile und Winther; es ist uns aber nicht gelungen, die Bildung einer Isomeren zu beobachten.« Neuerdings sind nun H. E. Armstrong und L. P. Wilson<sup>6)</sup> zur 1:3:4-Xylidin-5-sulfonsäure durch 6-stündiges Erhitzen von *m*-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. 100-procentiger Schwefelsäure auf 185–195° gelangt, und haben einige Abbauproducte derselben kurz beschrieben. Der Verfasser dieses hat, unabhängig von den eben erwähnten Autoren, ebenfalls auf diesem Gebiete gearbeitet, und die vorliegende Abhandlung, welche einerseits verschiedene Darstellungsweisen der neuen Isomeren, andererseits eine eingehende Untersuchung der Säure und

1) Zeitschr. für Chem. von Beilstein, Fittig, Hübner 1866, 22.

2) Diese Berichte 16, 193 [1883].

3) Diese Säure ist in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie (III. Auflage Bd. II, S. 583) irrtümlich als 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure bezeichnet.

4) Ann. d. Chem. 230, 333.

5) Diese Berichte 19, 137 [1886] und Sitzungsberichte der Société Industrielle von Mühlhausen 1883.

6) Proceedings Chem. Soc. 16, 229.

ihrer Derivate enthält, bereits ein halbes Jahr vor der Publication der Arbeit von Armstrong und Wilson bei der »Abtheilung für Chemie und Hüttenkunde« an der kgl. Techn. Hochschule zu Berlin als Habilitationsschrift eingereicht. Die Resultate der Arbeit seien im Folgenden beschrieben.

### Experimenteller Theil.

#### Darstellung der 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

a) Vor vier Jahren habe ich in einer Publication »über eine neue Bildungsweise der  $\alpha$ -*m*-Xylylsulfaminsäure«<sup>1)</sup> eine Methode zur Darstellung der bisher nur in Form ihres Baryumsalzes bekannten, freien Säure angegeben. Erhitzt man nun diese Säure schnell im Oelbade, so beginnt dieselbe bei 200—210° zu schmelzen, um fast gleichzeitig wieder zu erstarren, sodass schon nach wenigen Minuten eine feste Masse entstanden ist. Nachdem man noch kurze Zeit auf 220—230° weiter erhitzt hat, ist die Reaction beendet. Die weissgraue Schmelze zeigt nicht mehr die Eigenschaften einer Sulfaminsäure, sondern die einer Sulfonsäure; denn beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet sich die entstandene Verbindung nicht in ihre Componenten, Xylidin und Schwefelsäure, sondern erweist sich wesentlich beständiger. Diese Isomerisation geht übrigens nur in der Hitze vor sich; bei Zimmertemperatur liess sich die Xylylsulfaminsäure beliebig lange unverändert aufbewahren, und enthielt selbst nach 2 Jahren noch keine Spur von Sulfonsäure. Während bei der von E. Bamberger und E. Hindermann<sup>2)</sup> zuerst ausgeführten Umlagerung der Phenylsulfaminsäure durch längeres Erhitzen des Baryumsalzes auf 180°, neben Baryumsulfat und Anilin, Sulfanilsäure nur in mässiger Ausbeute erhalten wurde, ging die Umlagerung der Xylylsulfaminsäure ohne Nebenreactionen vor sich und lieferte fast theoretische Ausbeuten. Auch durch zweistündiges Erhitzen des Ammoniumsalzes der  $\alpha$ -*m*-Xylylsulfaminsäure auf 220° konnte ich in glatter Reaction zu dem Ammoniumsalz einer Xylidinsulfonsäure gelangen. In beiden Fällen erhält man dieselbe Sulfonsäure, welche sich durch ihre Eigenschaften als verschieden von der bekannten 1.3.4-Xylidin-6-sulfonsäure erwies. Die neue Säure lässt sich leicht durch ihr Baryumsalz charakterisiren, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und aus heissem Wasser leicht in glänzenden, quadratischen Tafeln zu erhalten ist, während das Baryum-Salz der 6-Sulfonsäure sich in kaltem Wasser spielend leicht löst und erst bei starkem Einengen in mikroskopischen Nadelchen auskrystallisirt. Die directe Darstellung der neuen Sulfonsäure aus  $\alpha$ -*m*-Xylidin gelang mir schliesslich auf folgenden Wegen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1234 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 654 [1897].

b) Werden zu 25 g bis fast zum Sieden erhitzten Schwefelsäurechlorhydrins 10 g  $\alpha$ -*m*-Xylidin langsam zugetropft, so geht unter heftiger Salzsäureentwicklung und starker Erwärmung die Sulfirung vor sich. Aus dem Säuregemisch liess sich mittels Baryumcarbonats als erste Krystallisation das Baryumsalz der neuen Sulfonsäure isoliren, während in der zweiten Krystallisation als Hauptmenge das leicht lösliche Baryumsalz der 6-Sulfonsäure gewonnen wurde.

c) Sehr bequem lässt sich dagegen die neue Säure aus Xylidin und Schwefelsäure darstellen, wenn man folgendermaassen verfährt: Das als Ausgangsmaterial dienende, technisch reine  $\alpha$ -*m*-Xylidin wurde, um eine absolute Garantie für die Reinheit des Präparates zu haben, nach dem Verfahren von C. Limpach<sup>1)</sup> durch Vermischen mit der erforderlichen Menge 60-procentiger Essigsäure in das schön krystallisirende Acetat verwandelt, welches Letztere durch starkes Abpressen von den Mutterlaugen befreit wurde. Aus dem Acetat erhält man in bekannter Weise das  $\alpha$ -*m*-Xylidin als ein klares, hellgelbes Oel, welches bei 761.5 mm Druck den Sdp. 213.5—214.5° besitzt. Durch Vermischen von 1 Mol.-Gew. des reinen  $\alpha$ -*m*-Xylidins mit 1 Mol.-Gew. concentrirter Schwefelsäure stellte ich nun das saure Sulfat her und versuchte, dasselbe nach dem Verfahren von Nevile und Winther<sup>2)</sup> (dem sogenannten Backverfahren) umzuwandeln, indem ich dasselbe 2 Stdn. lang auf 230—250° erhitzte und gleichzeitig, um eine Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden, einen Kohlensäurestrom darüber leitete. Trotzdem färbte sich die Masse unter starker Verschmierung dunkel. Die Untersuchung ergab, dass der grösste Theil des Xylidins unverändert geblieben war; eine Sulfonsäure liess sich jedenfalls nicht isoliren. Dagegen gelang es, die Sulfirung durch Anwendung eines Vacuums erfolgreich durchzuführen und so als einziges Reactionsproduct die neue Sulfonsäure glatt zu erhalten. Zur Darstellung grösserer Mengen arbeitet man folgendermaassen: 121 g Xylidin werden mit 106 g concentrirter Schwefelsäure gemischt und in einem Rundkolben im Oelbade erhitzt. Bei 170—180° schmilzt das Sulfat zu einer gelben Flüssigkeit zusammen. Sodann wird unter Evacuiren des Kolbens auf 210—230° erhitzt. Unter starkem Blasenwerfen geht die Sulfirung rasch von statten, indem der Kolbeninhalt fest wird. Nach 2½—3-stündigem Erhitzen ist die Reaction als beendet anzusehen. Wie die Untersuchung ergab, bestand die Schmelze in der Hauptmenge aus der neuen Sulfonsäure, etwas unverändertem Xylidinsulfat und Spuren der 6-Sulfonsäure. Zur Wiedergewinnung des unveränderten Xylidins wird die Schmelze in verdünnter, heisser Natronlauge gelöst und das freie Xylidin mit Wasserdampf abgeblasen. Man erhält ca. 20 g zurück. Die Lösung des Natriumsalzes wird

<sup>1)</sup> Deutsches Reichs-Patent No. 39947.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 1940 [1880].

von geringen Mengen harziger Producte abfiltrirt und zur Krystallisation eingeengt. Das in Blättchen ankrystallisirende Natriumsalz wird bei 100° getrocknet; Ausbeute 151 g. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Ansäuern mit Salzsäure noch 23 g freie Sulfonsäure in säulen- oder blätterförmigen, gelblich gefärbten Krystallen gewinnen. Während das durch Krystallisation erhaltene Natriumsalz sich als völlig frei von der bekannten Sulfonsäure erwies, enthielt die aus den Mutterlaugen erhaltene freie Säure geringe Mengen der 6-Sulfonsäure. Verwandelt man dieselbe nämlich in ihr Baryumsalz und unterwirft dasselbe der fractionirten Krystallisation, so lassen sich in den letzten Mutterlaugen mittels des Mikroskops die feinen Nadelchen des Baryumsalzes der 6-Sulfonsäure nachweisen. Nach dieser Methode sind übrigens, wie vergleichende Versuche, die ich mit in bestimmtem Verhältnisse hergestellten Gemischen der bekannten und der neuen Sulfonsäure anstellte, ergaben, noch weniger als 5 pCt. der 6-Sulfonsäure leicht zu erkennen. Die Gesamtausbeute an der neuen Säure ist demnach durchaus befriedigend. Auch ohne Anwendung des Vacuums gelang es mir, die Sulfirung zu bewirken, indem ich mich zur Beförderung der Wasserabspaltung eines indifferenten Gas- oder eines Luft-Stromes bediente. Ueber diese neue Modification des technischen Backverfahrens soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

d) Die Bildung der neuen Sulfonsäure erfolgt aber nicht nur aus dem sauren, sondern ebenso auch aus dem neutralen Sulfat.

Wird nämlich durch Vermischen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -*m*-Xylidin mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Schwefelsäure das neutrale Sulfat hergestellt und dasselbe unter Evacuiren auf 180—200° erhitzt, so schmilzt die Masse, und unter Blasenwerfen entsteht das Xylidinsalz der neuen Säure. Die Reaction war nach ca. 1 Stunde beendet. Die gelbe Schmelze wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, das so erhaltene Xylidinsalz mit Ammoniak in das Ammoniumsalz umgesetzt, wobei sich Xylidin abschied, und aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Salzsäure die Sulfonsäure in Freiheit gesetzt, welche durch ihr Baryumsalz als die neue Säure charakterisirt wurde.

Endlich gelang es auch ohne Anwendung eines Vacuums durch Erhitzen des neutralen Sulfates mit der vierfachen Gewichtsmenge Xylidin in einem Fractionirkolben auf 210—220°, sodass das überschüssige Xylidin langsam innerhalb 1 Std. abdestillirte, das Xylidinsalz der neuen Sulfonsäure zu erhalten. Durch Waschen mit Aether wurde das Salz von freiem Xylidin befreit und so in fast weissen Krystallen erhalten. Ausbeute 13 g aus 16 g Sulfat. Die Charakterisirung der Verbindung geschah genau wie bei dem vorigen Versuche.

Schliesslich versuchte ich, jedoch ohne Erfolg, die 6-Sulfonsäure in die 5-Sulfonsäure umzulagern, indem ich die freie Säure mit con-

centrirter Schwefelsäure, sowie ihr Kaliumsalz in trockenem Zustande unter Ueberleiten eines Kohlensäurestromes auf 250—270° erhitzte.

#### Eigenschaften der 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Säure in weissen, flachen, quadratischen Stäbchen oder Tafeln erhalten, die sich in ihrem äusseren Aussehen nur wenig von der 6-Sulfonsäure unterschieden. Die Säure ist krystallwasserfrei.

0.2027 g Sbst.: 0.3551 g CO<sub>2</sub>, 0.1075 g H<sub>2</sub>O. — 0.1872 g Sbst.: 0.2154 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2036 g Sbst.: 12.7 ccm N (25°, 765 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>3</sub>. Ber. C 47.76, H 5.47, N 6.96, S 15.92.

Gef. » 47.79, » 5.94, » 7.03, » 15.80.

Die Säure ist in Alkohol, Aether Benzol und Ligroin unlöslich, etwas löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, und zwar löst sich: 1 Theil Säure bei 0° in ca. 250 Theilen Wasser, bei 100° in ca. 28.5 Theilen Wasser; während sich 1 Theil der 6-Sulfonsäure bei 0° in 362.3 Theilen Wasser, bei 100° in 136.3 Theilen Wasser löst.

Bei starkem Erhitzen verkohlt die neue Säure ebenso wie die bereits bekannte 6-Sulfosäure, ohne zu schmelzen. Die Sulfogruppe ist jedoch in der 5-Sulfonsäure nicht so fest, wie in der 6-Sulfonsäure gebunden. Denn ein Spaltungsversuch<sup>1)</sup> ergab, dass 3 g der 5-Sulfonsäure beim Erhitzen mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Schiessrohr auf 150—155° bereits nach 1½ Stunden völlig gelöst wurden. Der Inhalt des Rohres wurde nun alkalisch gemacht und ausgeäthert. Es wurden so nach dem Verdunsten des Aethers 1.3 g *α-m*-Xylidin erhalten. Die Theorie verlangt 1.8 g. In der alkalischen Lösung liess sich Schwefelsäure in reichlicher Menge nachweisen. Die 6-Sulfonsäure verliert dagegen nach E. Noelting und O. Kohn erst bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° ihre Sulfogruppe.

#### Salze der 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

**Kaliumsalz.** Dasselbe wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und an der Luft getrocknet. Es bildet glänzende, weisse Blättchen, welche ziemlich leicht in Wasser, wenig oder garnicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das Salz enthielt kein Krystallwasser.

0.6190 g Sbst.: 0.2249 g KSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NSO<sub>3</sub>K. Ber. K 16.31. Gef. 16.31.

Das Salz unterscheidet sich von dem Kaliumsalz der 6-Sulfonsäure besonders dadurch, dass es krystallwasserfrei ist, während Letzteres 1 Mol. Wasser enthält.

<sup>1)</sup> Zu diesem sowie einigen anderen, später zu beschreibenden Versuchen bediente ich mich mit Erfolg eines von mir construirten, »controllirbaren Schiessofens«, den ich an anderer Stelle zu beschreiben gedenke.

Natriumsalz. Krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, weissen Blättchen. Löslichkeitsverhältnisse ganz ähnliche wie beim Kaliumsalz. Ist krystallwasserfrei und unterscheidet sich hierdurch wiederum von dem Natriumsalz der 6-Sulfonsäure, welches nach Jacobsen und Ledderboge 1 Mol. Wasser enthält.

0.6612 g Subst.: 0.2080 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Na}$ . Ber. Na 10.31. Gef. Na 10.20.

Bei starkem Erhitzen des trocknen Salzes destillirte in reichlicher Menge  $\alpha$ -*m*-Xylidin über, und zwar erhielt ich aus 7.4 g Salz 3.3 g Xylidin; die Theorie verlangt 4 g. Das so erhaltene Xylidin war in verdünnten Säuren leicht löslich und gab mit Essigsäure das charakteristische Acetat. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Natriumsalz der 5-Sulfonsäure wesentlich von dem der 6-Sulfonsäure, da Letzteres nach E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel<sup>1)</sup> beim Erhitzen kein Xylidin, sondern ein in Säuren unvollständig lösliches, ölförmiges Product in geringer Menge liefert.

Baryumsalz. Aus der Säure und Baryumcarbonat herstellbar; kann jedoch auch durch Umsetzen der concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Baryumchlorid erhalten werden. Krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, quadratischen Tafeln.

Wasserbestimmung. 0.8725 g Subst. (lufttrocken): verlor bei  $140^\circ$  0.0546 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1.4470 g Subst.: 0.0905 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.28. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  6.26, 6.25.

0.9803 g Subst. (wasserfrei): 0.4248 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2\text{Ba}$ . Ber. Ba 25.51. Gef. Ba 25.52.

Das Salz unterscheidet sich von dem Baryumsalz der 6-Sulfonsäure scharf durch Krystallform und geringere Löslichkeit in Wasser. Im Krystallwassergehalt ist dagegen kein Unterschied, wenn die Angaben von J. Sartig zu Grunde gelegt werden, während nach Jacobsen und Ledderboge das Baryumsalz der 6-Sulfonsäure nur 1 Mol. Wasser enthält.

Bleisalz. Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln und ist krystallwasserfrei. In kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich.

0.2830 g Subst.: 0.1400 g  $\text{PbSO}_4$ .

$(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2\text{Pb}$ . Ber. Pb 34.03. Gef. Pb 33.79.

Silbersalz. Beim Versetzen der verdünnten Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat fiel das Silbersalz in kleinen, weissen Nadelchen aus, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich waren. Das zum Vergleiche auf demselben Wege hergestellte Silbersalz der 6-Sulfonsäure krystallisirte dagegen in langen, asbestartigen, weissen Nadeln, welche in Wasser erheblich leichter löslich waren.

#### 4-Diazo-1.3-Xylol-5-sulfonsäure.

Die Diazoverbindung der 5-Sulfonsäure wurde sehr leicht folgen-  
dermassen erhalten: 20.1 g Sulfonsäure wurden in 230 ccm Wasser und 13 ccm 30-procentiger Natronlauge unter Erwärmen gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit der genau

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2664 [1885].

berechneten Menge einer 30-procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Unter äusserer Kühlung mit kaltem Wasser wurde die Lösung langsam mit 35 ccm Salzsäure (1.124 spec. Gewicht) angesäuert. Es schied sich zuerst die freie Xylidinsulfonsäure in Krystallnadeln ab, die aber in wenigen Secunden in ein feinkrystallinisches, weisses Pulver zerfielen. Nach einstündigem Stehen auf Eis wurde der Niederschlag abgesogen, mit etwas Eiswasser, Alkohol und schliesslich Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 19.2 g Diazoverbindung (= 90.6 pCt. der Theorie).

0.2255 g Sbst.: 26.5 ccm N (20°, 760 mm).

$C_8H_8N_2SO_3$ . Ber. N 13.20. Gef. N 13.50.

Die Verbindung krystallisirt aus 50° warmem Wasser in rechteckig abgestumpften Prismen, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich, in erwärmtem Wasser löslicher sind. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung, explodirt dagegen nicht durch Schlag. Zum Vergleiche wurde die 6-Sulfonsäure unter genau denselben Bedingungen diazotirt. Hierbei schied sich jedoch die Diazoverbindung wesentlich langsamer und in erheblich geringerer Menge aus. Die Ausbeute betrug nur 54 pCt. der Theorie. Die Diazoverbindung der 6-Sulfonsäure ist demnach in Wasser leichter löslich als die der 5-Sulfonsäure.

#### 4-Brom-1.3-Xylol-5-sulfonsäure.

Der Ersatz der Diazogruppe in der 5-Sulfonsäure durch Brom wurde in folgender Weise ausgeführt: 25 g Diazoverbindung wurden mit 40 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) auf dem Wasserbade langsam erwärmt. Bei 65—70° trat eine sehr stürmische Stickstoffentwicklung ein, sodass es bei Verarbeitung grösserer Mengen sich empfehlen dürfte, die Diazoverbindung in kleinen Portionen allmählich einzutragen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die überschüssige Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt, wobei gleichzeitig mit der Säure in geringer Menge ein hellgelbes Oel von starkem, jodoformähnlichem Geruche überging. Dasselbe wurde abgehoben und zur Reinigung destillirt. Es siedete unzersetzt bei 222—224°, war in Natronlauge löslich und durch Säuren ausfällbar. Ausbeute 1 g. Die Verbindung scheint ein Monobromxylenol zu sein.

0.1877 g Sbst.: 0.1558 g AgBr = 35.31 pCt. Br.

Weitere Bestimmungen konnten aus Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden. Der gefundene Bromgehalt stimmt allerdings auf ein Monobromxylenol nicht gut, für welches sich 39.8 pCt. Brom berechnen. Doch wäre dies wohl durch irgend welche der Substanz noch anhaftende Verunreinigungen erklärbar.

Der syrupöse Destillationsrückstand, welcher die Bromxyloisulfonsäure enthielt, erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei von Krystallnadeln. Beim Verdünnen desselben mit 200 ccm Wasser ging die Sulfonsäure leicht in Lösung, während eine geringe Menge (ca.  $1\frac{1}{2}$  g) eines braungelben, harzigen Nebenproductes ungelöst blieb. Durch nochmaliges Auskochen und Digeriren mit Alkohol gereinigt, stellte das Nebenproduct ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches weder saure noch basische Eigenschaften zeigte und in Alkohol, Aether und Eisessig nur wenig löslich war. Die Analyse ergab 19.75 pCt. Brom und 14.61 pCt. Schwefel. Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen mussten leider aus Mangel an Material unterbleiben. Die gefundene Bromzahl deutet jedoch darauf hin, dass die Verbindung sich aus 2 Xylolkernen zusammensetzt und wahrscheinlich ein complicirter, sulfid- oder sulfonartiger Körper ist.

Die wässrige Lösung der Bromxyloisulfonsäure wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Der zurückbleibende, röthlich braune Syrup erstarrte im Vacuumexsiccator zu einem Brei concentrisch pruppirtir Nadeln, welche beim Trocknen auf Thon völlig weiss wurden. Die so erhaltene Bromxyloisulfonsäure war in Wasser und Alkohol leicht löslich und der Bromxyloisulfonsäure von Sartig sehr ähnlich. Die Sulfonsäure wurde zur Reinigung in das leicht rein zu erhaltene Baryumsalz verwandelt.

Baryumsalz: Zu diesem Zwecke wurde der obige Krystallbrei der Bromxyloisulfonsäure in  $\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst, mit 10 g Baryumcarbonat aufgeköcht, heiss filtrirt und das Filtrat bis auf ca. 50 ccm eingeeengt. Das Baryumsalz schied sich in weissen Krusten ab und wurde abgesogen. Die letzten Laugen, welche ausser dem Baryumsalz der Sulfonsäure auch noch Baryumbromid enthielten, wurden zur Trockne gedampft und mit Alkohol extrahirt. Das Baryumbromid ging in Lösung, während das Baryumsalz der Sulfonsäure ungelöst zurückblieb. Gesamtausbeute 25 g Baryumsalz. Zur Reinigung wurde dasselbe aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei es jedoch nur mit Mühe gelang, das Salz in Form weisser Krystallwarzen zu erhalten, weil es in heissem Wasser nur um ein Geringes löslicher ist als in kaltem Wasser. Das lufttrockne Salz war krystallwasserfrei.

0.3766 g Sbst: 0.1313 g  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_8\text{H}_8\text{BrSO}_3)_2\text{Ba}$ . Ber. Ba 20.60. Gef. Ba 20.50.

Das Baryumsalz der Bromxyloisulfonsäure enthält dagegen 1 Mol. Krystallwasser und krystallisirt in Blättchen oder Schuppen.

Natriumsalz. Zur Darstellung desselben wurde eine Lösung von 30 g Baryumsalz in 700 ccm siedendem Wasser mit 7 g calc. Soda umgesetzt. Beim Eindampfen der abfiltrirten Lösung wurden 20 g Natriumsalz in weissen Blättchen erhalten.

2.2651 g Sbst. (lufttrocken) verlor bei  $100-125^\circ$ : 0.1351 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{BrSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.90. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  5.96.

0.2631 g Sbst. (wasserfrei): 0.3190 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O. — 0.2645 g Sbst. (wasserfrei): 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.2020 g Sbst. (wasserfrei): 0.1329 g AgBr, 0.1535 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3997 g Sbst. (wasserfrei): 0.0974 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrSO<sub>3</sub>Na. Ber. C 33.45, H 2.79, Br 27.87, S 11.15, Na 8.01.  
Gef. » 33.07, 33.79, » 3.38, 3.10, » 27.94, » 10.45, » 7.90.

Ziemlich leicht in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

#### 4-Brom-1.3-Xylol-5-sulfonsäurechlorid.

14.3 g des soeben beschriebenen Natriumsalzes wurden scharf getrocknet und mit 10.5 g Phosphorpentachlorid zusammengerieben, wobei die Masse sich unter Erwärmen verflüssigte; zur Beendigung der Reaction wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Chlorirungsgemisches in kaltes Wasser erstarrte das Sulfochlorid schnell und konnte abgesogen, sowie mit Wasser gewaschen werden. Ausbeute 12 g, also fast quantitativ.

Aus wenig siedendem Ligroin krystallisirte das Chlorid in schönen, schwach gelblich gefärbten Blättchen, welche in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin leicht löslich, in Wasser unlöslich waren. Schmp. 75°.

0.2100 g Sbst.: 0.2430 g AgBr + AgCl, nach der Reduction im Wasserstoffstrom 0.1615 g Ag, 0.1672 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrClSO<sub>3</sub>. Ber. Br 28.21, Cl 12.52, S 11.28.  
Gef. » 28.45, » 12.34, » 11.43.

Das Chlorid unterscheidet sich von dem entsprechenden Derivat der 6-Sulfonsäure durch die Krystallform, sowie den um 14° höheren Schmelzpunkt.

#### 4-Brom-1.3-Xylol-5-sulfonsäure-Amid und -Anilid.

Die Ueberführung des Chlorids in das Amid ging glatt in folgender Weise: 10 g Chlorid wurden mit 10 g Ammoniumcarbonat fein zusammengerieben und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Entfernung der Ammoniumsalze durch Extraction mit kaltem Wasser hinterblieb das Amid in einer Ausbeute von 8 g. Aus siedendem Alkohol krystallisirte es in grossen, weissen Säulen vom Schmp. 158°. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich, weniger in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

0.2232 g Sbst.: 0.1591 g AgBr, 0.1934 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2081 g Sbst.: 10.3 ccm N (19.6°, 758 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>BrSO<sub>2</sub>N. Ber. Br 30.30, S 12.12, N 5.30.  
Gef. » 30.33, » 11.89, » 5.62.

Dieses Amid unterscheidet sich sehr charakteristisch von dem Amid der 4-Brom-1.3-Xylol-6-sulfonsäure durch den 36° niedrigeren Schmp.

Durch Erwärmen des Chlorids mit Anilin gelangte ich leicht zu dem :

**4-Brom-1.3-Xylol-5-sulfonsäureanilid.**

Dasselbe krystallisirte aus siedendem Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 179°. In ganz analoger Weise stellte ich mir aus dem Chlorid der 4-Brom-1.3-Xylol-6-sulfonsäure das noch unbekannte

**4-Brom-1.3-Xylol-6-sulfonsäureanilid**

dar. Es krystallisirte aus Alkohol in hellgelben, dicken Rhomboëdern vom Schmp. 152°. Die Schmelzpunkts-Differenz der beiden isomeren Anilide betrug also 27°.

**1.3-Xylol-5-sulfonsäureamid.**

Da der Schmelzpunkt des Amids der Bromxylol-5-sulfonsäure nur um 3° niedriger lag als der des Amids der 4-Brom-1.3-Xylol-2-sulfonsäure, welche Jacobsen und Weinberg<sup>1)</sup> bei der Reduction der Dibrom-*m*-Xylol-sulfonsäure mit Natriumamalgam in langen Nadeln vom Schmp. 161° erhielten, so konnte diese Verbindung möglicher Weise mit der meinigen identisch sein. Ich habe daher zur Aufklärung der Constitution meines Amids dasselbe folgendermaassen in eine bromfreie Verbindung übergeführt: 6.5 g Sulfonsäureamid wurden in einem Gemisch von 50 ccm Alkohol und 50 ccm Aether gelöst und mit 50 g 2-procentigem Natriumamalgam versetzt. Die Lösung erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Eine herausgezogene Probe zeigte, dass die ausgeschiedenen Krystalle eine Natriumverbindung des Brom-Xylolsulfonsäureamids waren. Denn nach dem Trocknen auf Thon lösten sie sich leicht in wenig kaltem Wasser auf; bei Zusatz von viel Wasser, sowie von Essigsäure oder Mineralsäuren trat sofort Spaltung unter Rückbildung des Sulfamids ein. Eine Reduction war demnach noch nicht eingetreten. Dieselbe ging vielmehr nur ganz allmählich vor sich und war, unter täglicher Zugabe von etwas Alkohol und Natriumamalgam, nach 3 Tagen noch nicht beendet. Wie eine Prüfung des in Alkohol gelösten Amids zeigte, war dasselbe noch bromhaltig und gab einen unscharfen Schmelzpunkt. Erst nach 8—9 Tagen war die Reduction beendet. Die alkoholische Lösung wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit Aether extrahirt, wodurch der grösste Theil des Amids in Lösung ging. Durch Abdestilliren des Aethers wurde dasselbe als eine weisse Krystallmasse erhalten, welche nur noch äusserst minimale Spuren von Brom enthielt. Ausbeute 3.5 g. Der in Aether ungelöste Rückstand wurde mit Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1535 [1878].

extrahirt, wobei noch ca.  $\frac{1}{2}$  g Amid ungelöst zurückblieb; dasselbe erwies sich als identisch mit dem Hauptproduct. Gesamtausbeute demnach 4 g. Die Reinigung geschah durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol. Die Verbindung wurde so in schönen, beiderseitig zugespitzten Prismen vom Schmp.  $135.5^{\circ}$  erhalten.

0.2334 g Sbst.: 0.2902 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1980 g Sbst.: 13.3 ccm N ( $21^{\circ}$ , 762.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>2</sub>. Ber. N 7.57, S 17.29.

Gef. » 7.71, » 17.09.

Der Körper war unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether und Benzol.

Vom *m*-Xylol waren bisher nur zwei Monosulfonsäuren bekannt, nämlich die 1.3-Xylol-4-sulfonsäure und die 1.3-Xylol-2-sulfonsäure. Beide Säuren erhielt O. Jacobsen<sup>1)</sup> beim Auflösen von *m*-Xylol in rauchender Schwefelsäure. Das Amid der 2-Sulfonsäure schmolz bei  $95 - 96^{\circ}$ , konnte also nicht mit dem meinigen identisch sein. Das Amid der 4-Sulfonsäure zeigte dagegen nach Jacobsen's Angaben einen dem meinen sehr naheliegenden Schmelzpunkt, nämlich  $137^{\circ}$ . Unter diesen Umständen erschien es mir, um jeden Irrthum auszuschliessen, erforderlich, dieses Amid der 4-Sulfonsäure auch aus der bekannten *m*-Xylidin-6-sulfonsäure durch Abbau, auf dem soeben von mir beschriebenen Wege, darzustellen.

### 1.3-Xylol-4-sulfonsäureamid.

Zur Darstellung dieses Körpers ging ich von reiner  $\alpha$ -*m*-Xylidin-6-sulfonsäure aus, welche ich aus reinem  $\alpha$ -*m*-Xylidin und rauchender Schwefelsäure bei  $80^{\circ}$  herstellte. Diese Säure wurde diazotirt und die Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure in die 4-Brom-1.3-Xylol-6-sulfonsäure umgewandelt. Aus dem Natriumsalz derselben und Phosphorpentachlorid erhielt ich das bei  $61^{\circ}$  schmelzende Chlorid, welches aus siedendem Petroläther bei genügender Verdünnung langsam in grossen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, aus concentrirter Lösung in Prismen krystallisirte. Das aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat leicht entstehende Amid zeigte als Rohproduct den von E. Nölting und O. Kohn angegebenen Schmp.  $190^{\circ}$ . Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es jedoch den von J. Sartig angeführten Schmp.  $194^{\circ}$ . Die Angaben der genannten Forscher stimmten demnach mit den meinen überein. Eine Reduction dieses Amids zu Xylolsulfonsäureamid hat J. Sartig nicht mehr ausgeführt. Nur Nölting und Kohn erwähnen in der bereits früher citirten Abhandlung kurz, dass durch Behandeln der bromirten Säure mit Natriumamalgam 1.3-Xylol-4-sul-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 184, 188 und diese Berichte 10, 1015 [1877]; 11, 20 [1878].

fonsäure erhalten wird. Die Reduction des Brom-Xylolsulfonsäureamids vom Schmp. 194° führte ich in der Weise aus, dass ich 2 g Amid in 30 ccm Alkohol löste und die theoretisch erforderliche Menge Natriumamalgam zusetzte. Da nach 4-tägigem Stehen eine gezogene Probe ein noch bromhaltiges Amid von unscharfem Schmelzpunkt ergab, so wurde die Reduction noch 6 Tage unter Zusatz neuen Natriumamalgams fortgesetzt. Die alkoholische Lösung wurde nun nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Alkohols eingedampft. Hierbei schieden sich perlmutterglänzende Blättchen aus, welche abgesogen und mit Wasser ausgewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich so ein bromfreies Amid in Form glänzender, spiessiger Nadeln vom Schmp. 138—139°. Der Schmelzpunkt wurde also ein wenig höher gefunden als Jacobsen angiebt. Durch diesen Versuch ist festgestellt, dass das Amid vom Schmp. 138—139° nicht identisch ist mit dem von mir aus der neuen Xylidinsulfonsäure durch Abbau dargestellten Xylolsulfonsäureamid vom Schmp. 135.5°, da sowohl die als Ausgangsmaterialien dienenden Xylidinsulfonsäuren sich als durch verschiedene Verbindungen erwiesen, wie auch die Amide der derivirenden Bromxylolsulfonsäuren im Schmp. um 36° differirten. Hiermit ist nun auch die Constitution der neuen Xylidinsulfonsäure als die einer 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure erwiesen. Ein zweiter Constitutionsbeweis ist ferner bei der Nitrirung erbracht worden.

#### 6-Nitro-1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

15 g Xylidin-5-sulfonsäure wurden in 75 ccm concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, in einem Kältegemisch stark abgekühlt und durch tropfenweise Zugabe eines Gemisches von 7.5 g reiner Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) und 30 ccm concentrirter Schwefelsäure nitriert.

Das Nitirungsgemisch wurde auf Eisstückchen gegossen, wobei sich die Nitro-Xylidin-sulfonsäure in schwachgelb gefärbten Nadelchen ausschied. Dieselben wurden abgesogen und nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute 16.9 g, entsprechend 85.8 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde die Verbindung in verdünntem Ammoniak in der Kälte gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert. Da die Sulfogruppe leicht abspaltbar ist, so muss ein Erwärmen möglichst vermieden werden. Die Säure scheidet sich dann in schönen, weissen Nadeln ab, welche nach dem Trocknen an der Luft 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

1.7213 g Sbst. verloren bei 125°: 0.1153 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.81. Gef. H<sub>2</sub>O 6.70.

0.1987 g Sbst. (wasserfrei): 0.2841 g  $\text{CO}_2$ , 0.0738 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2320 g Sbst. (wasserfrei): 22.7 ccm N (15°, 768 mm). — 0.1894 g Sbst. (wasserfrei): 0.1799 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_5$ . Ber. C 39.02, H 4.07, N 11.38, S 13.01.

Gef. » 39.00, » 4.16, » 11.62, » 13.04.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Wasser mit gelber Farbe löslich. Von der von Sartig auf gleichem Wege hergestellten Nitroverbindung der 6-Sulfonsäure unterschied dieselbe sich durch ihren Krystallwassergehalt, da Erstere wasserfrei krystallisirt. Im Aussehen sind sich beide Säuren sehr ähnlich; sehr verschieden ist jedoch ihr Verhalten gegen Salzsäure. Die Nitroverbindung der 6-Sulfonsäure bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure selbst bei 225° noch unverändert, während die Nitroverbindung der 5-Sulfonsäure beim Erhitzen mit Salzsäure schon bei 100° leicht die Sulfo-Gruppe abspaltet, wie folgender Versuch zeigte: 1.5 g des neuen Nitroderivates wurden mit verdünnter Salzsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich in geringer Menge weisse Kryställchen aus, die sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser leicht lösten und als salzsaures Nitroxylidin erwiesen. Zur Abscheidung der Base wurde die heisse Lösung mit Ammoniak neutralisirt. Beim Erkalten schieden sich orangerothe Nadelchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 123° zeigten. Ausbeute 0.93 g = 92 pCt. der Theorie. Die Verbindung war demnach 6 Nitro-1.3.4-Xylidin, welches Fittig, Ahrens und Mattheides<sup>1)</sup> durch partielle Reduction von Dinitro-*m*-Xylol, Nölting und Collin<sup>2)</sup> dagegen durch Nitrirung von 1.3.4-Xylidin erhielten. — Die Abspaltung der Sulfo-Gruppe geht übrigens auch schon bei Zimmertemperatur durch zweiwöchiges Stehen mit concentrirter Salzsäure vor sich. Die bei der Spaltung ausserdem entstehende Schwefelsäure wurde mit Baryumchlorid nachgewiesen.

Kaliumsalz: Das aus der Säure und Kaliumcarbonat hergestellte Kaliumsalz der Nitro-Xylidin-sulfonsäure krystallisirte aus Wasser in glänzenden, goldgelben, breiten Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol dagegen unlöslich waren.

0.1565 g Sbst. (exsiccator-trocken) verlor bei 125°: 0.1308 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{SO}_5\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.96. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  6.06.

0.8250 g Sbst. (wasserfrei): 0.2484 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{SO}_5\text{K}$ . Ber. K 13.73. Gef. K 13.53.

Das wasserfreie Salz war hellgelb gefärbt.

Das Kaliumsalz der Nitro-Xylidin-6-sulfonsäure krystallisirt dagegen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in grossen, rhombischen Tafeln.

Baryumsalz: Dasselbe krystallisirte in feinen, gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 147, 18.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 265 [1884].

**Bleisalz:** Hellgelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

**Silbersalz:** Beim Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat krystallisirte sofort das Silbersalz in weissen, seideglänzenden Nadeln aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich waren.

#### 4-Diazo-6-Nitro-1.3-Xylol-5-sulfonsäure.

Die Diazoverbindung der soeben beschriebenen Säure wurde folgendermaassen erhalten: 18 g Säure wurden in 200 ccm Wasser und 20 ccm 30-procentiger Natronlauge gelöst. Die mit Eis abgekühlte Lösung wurde mit der theoretisch nöthigen Menge Natriumnitritlösung versetzt und mit 25 ccm Salzsäure langsam angesäuert. Es schied sich ein feinkrystallinischer, rosafarbiger Niederschlag aus, welcher abgesogen und mit Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen wurde. Ausbeute 17.2 g = 91 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde die Verbindung aus viel Wasser von 60° umkrystallisirt; schwach röthlich gefärbte Nadelchen, welche im Exsiccator getrocknet wurden.

0.2660 g Subst.: 38.7 ccm N (20°, 760 mm).

$C_8H_7N_3SO_5$ . Ber. N 16.34. Gef. N 16.67.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher bei 60° löslich. Beim Erhitzen, sowie durch Schlag verpufft dieselbe. In siedendem Wasser löst sie sich unter Stickstoffentwicklung mit braungelber Farbe. Sie unterscheidet sich von der von Sartig bereitgestellten isomeren Diazoverbindung durch die Krystallform und die Entzündbarkeit durch Schlag.

#### 1.3.4-Xylenol-5-sulfonsäure.

10 g Diazoverbindung der Xylidin-5-sulfonsäure wurden in einer Schale mit 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Bei 70—80° begann stürmische Stickstoffentwicklung, während die Diazoverbindung sich löste. Beim Eindampfen hinterblieb ein rothbrauner, nicht erstarrender Syrup. Wurde jedoch diese rohe Xylenolsulfonsäure in das Baryumsalz verwandelt und aus der Lösung des Letzteren mittels Schwefelsäure das Baryum entfernt, so gelang es durch starkes Eindampfen, einen röthlichen Syrup zu erhalten, der im Vacuumexsiccator schliesslich zu einem Brei feiner Nadelchen erstarrte. Die Verbindung war jedoch in Wasser und Alkohol so ausserordentlich leicht löslich, dass dieselbe zur Analyse wenig geeignet erschien.

**Natriumsalz:** Wurde aus der Säure und Natriumcarbonat dargestellt. Es krystallisirte aus Wasser in schwach gelblich gefärbten Blättchen. Für die Analyse wurde es noch zweimal aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Weisse Blättchen, in Wasser ziemlich leicht, weniger in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Das lufttrockne Salz enthielt 1 Mol. Krystallwasser.

0.5760 g Sbst. verloren bei 130—140°: 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 1.1677 g Sbst. verloren bei 130—140°: 0.0865 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>Na + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.43. Gef. H<sub>2</sub>O 7.46, 7.40.

0.1593 g Sbst. (wasserfrei): 0.2508 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.2103 g Sbst. (wasserfrei): 0.2217 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5330 g Sbst. (wasserfrei): 0.1685 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>Na. Ber. C 42.85, H 4.01, S 14.29, Na 10.27.

Gef. » 42.93, » 3.87, » 14.47, » 10.25.

Kaliumsalz: Bildet farblose, in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger lösliche Blättchen. In Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Es ist krystallwasserfrei.

0.7165 g Sbst.: 0.2622 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>K. Ber. K 16.25. Gef. K 16.43.

Baryumsalz: Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, schwach gelblichen, quadratischen Tafeln, welche genau dasselbe Aussehen zeigen wie das Baryumsalz der Xylidin-5-sulfonsäure. Das Salz enthielt 2 Mol. Krystallwasser, welches beim Erhitzen des lufttrocknen Materials auf 110° langsam entw. Da jedoch gleichzeitig auch Xylenol in Form weisser Nebel von phenolartigem Geruche abgegeben wurde, so war eine Bestimmung des Wassergehaltes nur indirect durch die Baryumbestimmung möglich.

0.8895 g Sbst. (lufttrocken): 0.3620 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 23.83. Gef. Ba 23.93.

Das Salz ist ziemlich wenig in kaltem, erheblich leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether. Es unterscheidet sich durch Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallwassergehalt scharf von dem Baryumsalz der Xylenol-6-sulfonsäure, welches in Wasser und Alkohol leicht lösliche, feine Nadeln mit 1 Mol. Krystallwassergehalt bildet.

Die freie Xylenol-5-sulfonsäure sowie ihre Salze geben in verdünnter, wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine tief marineblaue Färbung, welche beim Zusatz von viel Alkohol in ein schmutziges Grünblau umschlägt. Die alkoholische Lösung der Säure giebt mit wenig Eisenchlorid eine marineblaue, mit viel eine grünlich-blaue Färbung. Die Färbungen verschwinden sofort auf Zusatz von Mineralsäuren oder Alkalien. Die Xylenol-6-sulfonsäure dagegen giebt mit Eisenchlorid nur eine schwache Violetfärbung, die sich scharf von der intensiven Farbenreaction der 5-Sulfonsäure unterscheidet.

Von den Monosulfonsäuren des 1.3.4-Xylenols sind, ausser der 6-Sulfonsäure von Sartig, noch eine »α- und β-Sulfonsäure« bekannt. Durch Auflösen von 1.3.4-Xylenol in concentrirter Schwefelsäure hat nämlich Jacobsen<sup>1)</sup> ein Gemisch von zwei isomeren Monosulfonsäuren erhalten, welche sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser trennen liessen. Das Baryumsalz der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 195, 283.

$\alpha$ -Säure sollte nach Jacobsen's Angaben wasserfrei in rechtwinkligen Blättchen oder Tafeln krystallisiren und in kaltem Wasser ziemlich schwer, viel leichter in heissem löslich sein. Da dieses Salz demnach bis auf die Verschiedenheit im Krystallwassergehalt mit dem meinigen übereinzustimmen schien, so hielt ich es für zweckmässig, dasselbe zum Zwecke der genauen Vergleichung auf dem von Jacobsen angegebenen Wege herzustellen.

#### Baryumsalz der 1.3.4-Xylenol- $\alpha$ -sulfonsäure.

1.3.4-Xylenol wurde aus reinem *o-m*-Xylidin durch Diazotirung und Erhitzen der wässrigen Lösung der Diazoverbindung dargestellt. Die Reinigung geschah durch Uebertreiben mit Wasserdampf und fractionirte Destillation. Das so gewonnene, reine 1.3.4-Xylenol wurde mit concentrirter Schwefelsäure sulfirt und das Sulfirungsgemisch nach dem Verdünnen mit Wasser mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Einengen der abfiltrirten Lösung krystallisirte zuerst das schwerer lösliche Baryumsalz der  $\alpha$ -Säure aus. Dasselbe wurde abgesogen und mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es wurde so in schwach gelb gefärbten Tafeln erhalten, welche in ihrem Aussehen und sonstigem Verhalten genau mit dem Baryumsalz meiner Xylenol-5-sulfonsäure übereinstimmten. Eine zur Controlle ausgeführte Analyse ergab nun, abweichend von den Angaben Jacobsen's, einen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser. Das lufttrockne Salz spaltete beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  ausser dem Wasser aber gleichzeitig auch Xylenol ab, sodass die Baryumbestimmung wiederum mit dem lufttrocknen Salze vorgenommen werden musste.

1.535 g Subst. (lufttrocken); 0.4673 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 23.83. Gef. Ba 23.82.

Für das wasserfreie Baryumsalz würde die Theorie 25.41 pCt. Baryum verlangen. Mit Eisenchlorid ergab die Lösung des Baryumsalzes ebenfalls die intensive marineblaue Färbung. Es ergiebt sich also aus dieser vergleichenden Untersuchung, dass die beiden Baryumsalze identisch sind. Hiermit ist dann auch die Constitution der » $\alpha$ -Säure« Jacobsen's als 1.3.4-Xylenol-5-sulfonsäure festgelegt.

#### 4-Oxäthyl-1.3-Xylol-5-sulfonsäure.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Erhitzen von 5 g Diazoverbindung der Xylidin-5-sulfonsäure mit 20 ccm absolutem Alkohol im Schiessrohr. Auch bei dieser Gelegenheit bediente ich mich des neuen controllirbaren Schiessofens. Man konnte so genau beobachten, wie bei  $120$ — $125^{\circ}$  unter Entwicklung von Gasblasen die Diazoverbindung im Verlaufe von 15 Minuten völlig in Lösung ging. Nur unter diesen Bedingungen bildete sich glatt die Oxäthylverbindung. Erhitzte man längere Zeit auf  $150$ — $160^{\circ}$ , so trat bereits Abspaltung der Sulfo-

gruppe ein, und es entstanden andere, noch nicht näher untersuchte Körper, wahrscheinlich Xylenol und Xylenoläthyläther. Bei dem 15 Minuten auf 120—125° erhitzten Schiessrohr entwich beim Oeffnen unter starkem Druck Stickstoff. In der gelbbraunen Lösung, welche das Rohr enthielt, schwammen in ganz geringer Menge weisse Kryställchen, welche abfiltrirt wurden. Dieser Körper erwies sich nicht als unveränderte Diazoverbindung, sondern als eine sehr beständige Verbindung, welche bei 210° noch nicht schmolz, sondern erst bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimirte. Der Körper war schwefel-, aber nicht stickstoff-haltig und unlöslich in Alkalien und Säuren. Zu einer weiteren Untersuchung fehlte es leider an Material. Beim Eindampfen der abfiltrirten, alkoholischen Lösung hinterblieb ein rothbrauner, auch im Vacuumexsiccator nicht erstarrender Syrup. Beim Auflösen desselben in kaltem Wasser blieb in geringer Menge eine braune, schmierige Masse ungelöst, aus welcher sich durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol eine in langen, weissgrauen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 156° isoliren liess. Die Verbindung erwies sich ebenfalls als schwefel-, aber nicht stickstoff-haltig, und war unlöslich in Alkalien. Eine genauere Untersuchung liess sich bei den minimalen Ausbeuten nicht ausführen. Die in der abfiltrirten, wässrigen Lösung befindliche Oxäthylsulfonsäure wurde nun in das Baryumsalz übergeführt, welches beim starken Einengen seiner Lösung in weissen, mikroskopischen, quadratischen Blättchen auskrystallisirte, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich waren. Die aus dem Baryumsalze mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Oxäthylsulfonsäure hinterbleibt beim Eindampfen ihrer Lösung in Form eines rothbraunen Syrups, welcher im Vacuumexsiccator nach einigen Wochen zu einer Krystallmasse erstarrt. Die so in reinem und festem Zustande erhaltene freie Oxäthyl-Xylolsulfonsäure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zur Analyse wenig geeignet.

Kaliumsalz: Dieses schön krystallisirende Salz wurde aus der Lösung des Baryumsalzes durch Umsetzen mit Kaliumcarbonat hergestellt. Es krystallisirte aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Nadeln: Ausbeute 8 g aus 10 g Diazoverbindung. Es war krystallwasserfrei.

0.2403 g Sbst.: 0.3935 g CO<sub>2</sub>, 0.1075 g H<sub>2</sub>O. — 0.1925 g Sbst.: 0.1667 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3528 g Sbst.: 0.1143 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>4</sub>K. Ber. C 44.77, H 4.85, S 11.94, K 14.55.

Gef. » 44.66, » 5.01, » 11.89, » 14.54.

Das Salz ist in heissem Wasser leicht, erheblich weniger in kaltem löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

Das Kaliumsalz der isomeren 6-Sulfonsäure krystallisirt dagegen in länglichen Blättchen, welche in Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich sind.

Blei- und Silber-Salz sind in Wasser leicht lösliche Verbindungen

Ganz analog versuchte ich, auch die Diazoverbindung der 6-Nitro-1.3-Xylol-5-sulfonsäure in die entsprechende Oxäthylverbindung zu verwandeln. Ich konnte beobachten, wie bei 140° unter Entwicklung von Gasblasen die Reaction begann. Trotzdem nur 10 Minuten bei dieser Temperatur weiter erhitzt wurde, bestand der Inhalt des Schiessrohres, welcher stark nach schwefeliger Säure roch, nur aus einer stark verkohlten, in verdünntem Alkali unlöslichen Substanz. Es gelang also auf diesem Wege nicht, die Oxäthylverbindung zu gewinnen. Jedoch bewies dieser Versuch, dass die Diazoverbindung der 6-Nitro-5-sulfonsäure erheblich unbeständiger gegen Alkohol ist als die der Nitro-6-sulfonsäure, welche nach Sartig's Versuchen sich beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° noch nicht verändert.

Schliesslich versuchte ich noch, die Oxäthylverbindung dadurch herzustellen, dass ich auf 1 Mol. Diazoverbindung 1 Mol. in absolutem Alkohol gelöstes Natrium einwirken liess. Unter schwacher Stickstoffentwicklung ging die Diazoverbindung in Lösung. Die nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure eingedampfte Lösung hinterliess einen braunen Syrup, aus welchem kein krystallisirtes Blei-, Baryum- oder Kalium-Salz zu erhalten war. Die Reaction scheint demnach grösstentheils in einer anderen Richtung zu verlaufen als bei der Diazoverbindung der Nitro-6-sulfonsäure, aus der Sartig mittels Natriumalkoholat leicht die Oxäthylverbindung erhielt.

#### 4.6-Diamino-1.3-Xylol-5-sulfonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurden 5 g 6-Nitro-Xylidin-5-sulfonsäure in eine Lösung von 25 g Zinnchlorür in 65 ccm reiner Salzsäure (1.12 spec. Gew.) eingetragen und zum Sieden erhitzt. Der siedenden Flüssigkeit wurde noch soviel heisses Wasser zugesetzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Beim Erkalten schieden sich schöne, weisse Krystallblättchen aus, welche mit Alkohol gewaschen wurden. Dieser Körper ist wahrscheinlich das salzsaure Salz der Diamino-Sulfonsäure. Ausbeute ca. 5 g. Da der Verbindung noch etwas Zinn anhaftete, so wurde dieselbe in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich beim Einengen 3 g fast weisser, rhombischer Krystalle ab. Aus den Mutterlaugen wurden durch weiteres Einengen noch 0.3 g weniger reiner Substanz gewonnen. Die Verbindung wurde schliesslich noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und bildete dann lange Nadeln, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, erheblich weniger in kaltem Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich waren. Die Säure ist krystallwasserfrei.

0.2525 g Sbst.: 0.4133 g CO<sub>2</sub>, 0.1360 g H<sub>2</sub>O. — 0.2028 g Sbst.: 22.5 ccm N (20°, 773 mm). — 0.2364 g Sbst.: 0.2561 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_8H_{12}N_2SO_3$ . Ber. C 44.44, H 5.56, N 12.96, S 14.86.

Gef. » 44.60, » 5.98, » 12.97, » 14.89.

Die Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid in der Kälte keine, beim Erwärmen dagegen eine rothbraune Färbung, während sich die Diamino-1-3-Xylol-6-sulfonsäure von Sartig mit Eisenchlorid weinroth färbt. Erhebliche Unterschiede zeigten aber hauptsächlich die Salze der Säuren.

Kaliumsalz: Hellgelbe, säulenförmige Krystalle, welche in heissem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich, in Alkohol und Aether unlöslich waren; krystallwasserfrei.

0.5741 g Sbst.: 0.1946 g  $K_2SO_4$ .

$C_8H_{11}N_2SO_3K$ . Ber. K 15.35. Gef. K 15.22.

Baryumsalz: Krystallisirte aus Wasser in hellgelben, quadratischen Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

0.5970 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100°: 0.0190 g  $H_2O$ . — 1.0760 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100°: 0.0334 g  $H_2O$ .

$(C_8H_{11}N_2SO_3)_2Ba + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.07. Gef.  $H_2O$  3.18, 3.10.

0.6346 g Sbst. (wasserfrei): 0.2400 g  $BaSO_4$ .

$(C_8H_{11}N_2SO_3)_2Ba$ . Ber. Ba 24.16. Gef. Ba 23.80.

Das Salz war in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

Im Gegensatze hierzu waren das Kalium- und Baryum-Salz der isomeren Diamino-Xylol-6-sulfonsäure schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und zeigten einen anderen Krystallwassergehalt. Das Kaliumsalz krystallisirte mit 1, das Baryumsalz mit  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

#### Farbstoffe der 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

##### 1. $\beta$ -Naphtholazo-Farbstoff der 1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

3.1 g Diazoverbindung der 5-Sulfonsäure wurden mit 25 ccm Wasser fein aufgeschlemmt und zu einer Naphtholnatriumlösung (aus 2.1 g  $\beta$ -Naphthol, 25 ccm Wasser und 2 ccm 30-procentiger Natronlauge) unter Umrühren zugegeben. Sofort schied sich ein orange-farbiger Niederschlag aus. Am nächsten Tage wurde der Farbstoff abcolirt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und bei 100° getrocknet. Ausbeute 5.5 g, also quantitativ. Aus viel heissem Wasser krystallisirte der Farbstoff in schönen, orange-gelben Blättchen mit 3 Mol. Wasser.

0.6727 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120—135°: 0.0831 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{15}N_2SO_4Na + 3 H_2O$ . Ber.  $H_2O$  12.50. Gef.  $H_2O$  12.35.

0.5896 g Sbst. (wasserfrei): 0.1120 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{18}H_{15}N_2SO_4Na$ . Ber. Na 6.08. Gef. Na 6.16.

In kaltem Wasser ist die Verbindung nur sehr wenig löslich, denn aus einer heissen Lösung 1 : 1000 schied sich beim Erkalten ein Theil des Farbstoffes wieder aus; etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Die aus dem Natriumsalz durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Farbstoff-Säure krystallisirte aus viel heissem Wasser in goldgelben, mikroskopischen Blättchen, die jedoch derart die Filter und Colirtücher verstopften, dass ein Abfiltriren fast unmöglich war. Die Säure ist in kaltem Wasser kaum löslich, etwas in heissem Wasser. Der zum Zwecke der Vergleichung ganz analog hergestellte Farbstoff der  $\alpha$ -*m*-Xylidin 6-sulfonsäure war ponceauroth gefärbt und in heissem Wasser leichter löslich; aus einer Lösung 1:1000 krystallisirte nichts aus. Ferner wurde mit beiden Farbstoffen eine vergleichende Ausfärbung auf Wolle vorgenommen. Es wurde mit 4 pCt. Farbstoff und 6 pCt. Schwefelsäure ausgefärbt, und so eine satte Nuance erzielt, da die Flotte nicht völlig auszog. Die Ausfärbungen der beiden Isomeren zeigten eine gänzlich verschiedene Nuance; die Ausfärbung des Farbstoffes der 5-Sulfonsäure war orangegeb, sehr ähnlich dem bekannten  $\beta$ -Naphtolorange, während der Farbstoff der 6-Sulfonsäure ponceau färbte, also eine erheblich röthere Nuance gab.

## 2. Resorcinazo-Farbstoff der $\alpha$ -*m*-Xylidin-5-sulfonsäure.

5.5 g Resorcin wurden in 75 ccm Wasser und 10 ccm 30-procentiger Natronlauge unter Erwärmen gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit einem dünnen Brei aus 10.6 g Diazoverbindung und 75 ccm Wasser vermischt. Nach 2-stündigem Stehen wurde der Farbstoff mit concentrirter Kochsalzlösung ausgesalzen. Es schied sich ein gelber Farbstoff aus, welcher abgesogen und bei 100° getrocknet wurde. Da die Mutterlauge noch viel Farbstoff gelöst hielt, so wurde dieselbe zum Sieden erhitzt und mit verdünnter, heisser Salzsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirte die Farbstoff-Säure in schönen, röthlich-braunen Blättchen aus, welche abgesogen, gewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Ausbeute 9 g. Die Gesamtausbeute ist daher fast quantitativ. Die Farbstoff-Säure war krystallwasserfrei.

0.1759 g Sbst.: 0.1259 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1860 g Sbst.: 0.1366 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>. Ber. S 9.94. Gef. S 9.85, 10.07.

Die Verbindung ist demnach ebenfalls ein Monoazofarbstoff, da für einen Disazofarbstoff die Theorie einen Schwefelgehalt von 11.99 pCt. verlangt. Die Ausfärbung mit diesem Farbstoff auf Wolle gab eine goldgelbe Nuance.

## 3. $\beta$ -Naphtolazo-Farbstoff der 6-Nitro-1.3.4-Xylidin-5-sulfonsäure.

Zu einer Lösung von 2.9 g  $\beta$ -Naphtol in 60 ccm Wasser und 3 ccm 30-procentiger Natronlauge wurden 5.1 g Diazoverbindung der neuen Nitro-Xylidinsulfonsäure, welche in 40 ccm Wasser fein aufgeschlämmt war, unter Umrühren zugegeben. Es schied sich ein gelbes, gallertartiges Natriumsalz aus. Am nächsten Tage wurde dasselbe

unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Erkalten krystallisirte die Farbstoff-Säure in schönen, ziegelrothen, langen Nadeln aus. Zur Analyse wurden dieselben noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die lufttrocknen Krystalle nahmen beim Erhitzen auf 120—125° unter Wasserverlust eine schwarze, metallisch glänzende Färbung an, welche jedoch bei längerem Liegen des Körpers an der Luft wieder in ziegelroth überging.

0.9369 g Subst. (lufttrocken) verloren bei 100—125°: 0.1687 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> + 5 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 18.33. Gef. H<sub>2</sub>O 18.01.

0.2386 g Subst. (wasserfrei): 0.1345 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>6</sub>. Ber. S 7.98. Gef. S 7.75.

Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit wenig Alkohol übergossen, zerfallen die rothen Krystallnadeln zu einem gelbrothen Pulver, wobei wahrscheinlich ein Theil des Krystallwassers vom Alkohol aufgenommen wird. Beim Hinzufügen von mehr Alkohol geht der Farbstoff leicht in Lösung, lässt sich jedoch durch Verdünnen mit Wasser wieder abscheiden. Eine Ausfärbung auf Wolle ergab ein gelbstichiges Orange.

#### 619. E. Erlenmeyer jun.: Ueber das $\alpha$ -Hydroxyphenylbutyrolacton und seine Ueberführung in Benzoylpropionsäure.

Eingeg. am 17. October 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen<sup>1)</sup> über  $\alpha$ -Oxo- und  $\alpha$ -Hydroxy-Lactone habe ich die nach der Methode von Claisen so leicht zu erhaltende Benzoylbrenztraubensäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO.COOH, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es stand zu erwarten, dass man dieselbe durch Reduction in die  $\alpha,\gamma$ -Dihydroxy- $\gamma$ -phenylbuttersäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CH(OH).COOH, resp. in das zugehörige  $\alpha$ -Hydroxyphenylbutyrolacton verwandeln können müsse.

Dies Lacton sollte sich nun analog wie die früher in Gemeinschaft mit Lux<sup>2)</sup> untersuchten  $\alpha$ -Hydroxydiphenylbutyrolactone in die zugehörige  $\gamma$ -Ketonsäure überführen lassen.

In dem vorliegenden Falle war die Entstehung der bereits mehrfach untersuchten Benzoylpropionsäure zu erwarten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2222 [1894]; 31, 2218 [1898]; 32, 1450 [1899]; 34, 817 [1901]; 35, 1935 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2218 [1898].