isolirt, sondern einfacher durch Verdünnen mit Wasser. Es scheidet sich dann der *m*-Amidoanissäureäthylester als Oel ab, das nach mehr-tägigem Stehen im Exsiccator zu farblosen Krystallen erstarrt, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 7.18.
Gef. » » 7.42.

15 g Amidoanissäureester wurden in 75 g Benzol gelöst und 9 g Thionylchlorid hinzugesetzt. Schon in der Kälte trat Reaction ein, unter Abscheidung des salzsauren Salzes und Entweichen von Salzsäuregas. Beim Erwärmen löste sich das Salz allmählich wieder auf. Nach Beendigung der Reaction wurde das Benzol abdestillirt, wobei ein dunkles Oel zurückblieb, das sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren liess. Bei 40–50 mm Druck gingen zwischen 220–230° wohl einige Tropfen über, jedoch trat zu gleicher Zeit Zersetzung ein, unter vollständiger Verkohlung. Das Destillat erstarrte sofort krystallinisch.

Bei einem weiteren Versuch wurde das erhaltene Oel in Petrol-äther gelöst, filtrirt und das Filtrat schnell im Vacuumexsiccator neben Paraffin verdunstet. Es wurden kleine gelbe Krystalle erhalten, welche die allgemeinen Thionylreactionen zeigten. Auch die Analyse ergab, dass eine Thionylverbindung entstanden war:

Analyse: Ber. für $C_6H_3(\overset{1}{CO}C_2H_5)(\overset{2}{O}CH_3)(\overset{5}{N}:SO)$.
Procente: S 13.27, N 5.81.
Gef. » » 13.02, » 6.01.

Der Thionyl-*m*-Amidoanissäureester bildet kleine gelbe Prismen, die bei 45° schmelzen und sich mit Wasser erst beim Kochen in den freien Ester und Schwefeldioxyd zersetzen.

Während also der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung bildet, ist eine solche vom Amidoanissäureester leicht zu erhalten. Derselbe verhält sich demnach ganz analog dem Anisidin und Phenetidin.

Rostock, im März 1895.

134. Frz. Düring: Ueber die Einwirkung von Thionylanilin auf die drei isomeren Xylendiamine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Während sich die aromatischen Amine im Allgemeinen mit Thionylchlorid glatt unter Bildung von Thionylaminen umsetzen, zeigt hiervon das Benzylamin ein ganz abweichendes Verhalten, indem dasselbe nach den Untersuchungen von Michaelis und Storbeck¹⁾ mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 197; Michaelis und Schröter diese Berichte 26, 2163.

Thionylchlorid oder mit Thionylanilin Benzaldehyd liefert. Die Homologen des Benzylamins, die Tolubenzylamine und das α -Phenyläthylamin, bildeten zwar Thionylamine, dieselben wurden aber beim Erhitzen in Aldehyde bzw. Ketone umgewandelt. Es schien danach nicht uninteressant, die Einwirkung von Thionylchlorid und von Thionylanilin auf die Xylylendiamine zu untersuchen, um festzustellen, ob auch hier die Aldehyde entstehen und eventuell ob beide Gruppen $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ in die Aldehydgruppe übergehen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Michaelis habe ich diese Untersuchung durchgeführt und gleichzeitig auch die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf die Xylylendiamine studirt.

Es hat sich ergeben, dass das *m*- und *p*-Xylylendiamin durch Thionylchlorid nur in harzartige Verbindungen übergehen, dass sie dagegen mit Thionylanilin Amidotoluylaldehyde $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \text{COH} \end{smallmatrix}$ bilden, leicht veränderliche Verbindungen, die in Form ihres Phenylhydrazons isolirt werden konnten, während die *o*-Verbindung mit Thionylanilin Ammoniak abspaltet und Dihydroisindol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ liefert. Mit Schwefeldioxyd bilden die Xylylendiamine Thionaminsäuren von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2\text{SO}_2)_2$, die leicht ein Mol. SO_2 verlieren.

Thionylchlorid und *m*-Xylylendiamin.

Das *m*-Xylylendiamin wurde nach den Angaben von Brömme¹⁾ durch Einwirkung von *m*-Xylylenbromid auf Phtalimidkalium und Zersetzen des erhaltenen Products durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 210° erhalten. Das durch festes Alkali aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Xylylendiamin bildete nach dem Destilliren im Vacuum eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit.

Auf das freie *m*-Xylylendiamin oder dessen nicht sehr verdünnte ätherische Lösung wirkt Thionylanilin sofort lebhaft unter Erwärmung und Bildung rother harzartiger Producte ein.

Nachdem ich mich davon überzeuge, dass nur 1 Mol. Thionylanilin auf 1 Mol. Base einwirkte, verdünnte ich 10 g des Diamins mit ca. 300 ccm trocknen Aethers und fügte unter fortwährendem Umschütteln die gleiche Menge (1 Mol.) Thionylanilin hinzu. Es schied sich sofort ein gelber, bald orangefarbener flockiger Niederschlag aus, der allmählich dichter wurde und sich zu Boden setzte. Derselbe wurde nach dreistündigem Stehen abfiltrirt und mehrmals mit trockenem Aether ausgewaschen. Vom Filtrate, das stark nach Ammoniak roch, und auch solches enthielt, wurde der Aether abdestillirt; der Rückstand siedete bei 183° und wurde seinen Reactionen nach als Anilin erkannt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2705.

Der orangefarbene hygroskopische Niederschlag löste sich nur zum Theil in Wasser. Die wässrige Lösung lieferte eingedampft, von etwas ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt, und mit Alkohol versetzt, eine in silberweissen Blättchen krystallisirende Verbindung, die sich ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach als Thiosulfat des Xylylendiamins $C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2S_2O_3$ erwies.

Analyse: Ber. Procente: N 11.20, C 38.40, H 5.6, S 25.6.

Gef. » » 11.23, » 38.28, » 5.66, » 25.36.

Die Verbindung zeigte die Reactionen der thioschwefelsauren Salze: sie entwickelte, mit Säure versetzt, schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel, gab mit Silbernitrat einen anfangs weissen, sich rasch dunkelfärbenden Niederschlag und entfärbte Jodlösung.

Neben diesem Thiosulfat war in der wässrigen Lösung noch ein zweites Salz in geringer Menge enthalten, das sich durch seine geringere Löslichkeit in Wasser von dem ersten Salz trennen liess. Es zeigte die Reactionen eines trithionsauren Salzes und hatte auch den entsprechenden Schwefelgehalt:

Analyse: Ber. für $C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2S_3N_6$.

Procente: S 28.09.

Gef. » » 28.64.

Der in Wasser unlösliche Körper wurde durch Waschen mit kaltem Wasser sorgfältig von den polythionsauren Salzen befreit, im Vacuum getrocknet und dann mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, um anhaftenden freien Schwefel zu beseitigen. Er schmolz beim Erhitzen nicht und war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Toluol, Xylol u. s. w., unlöslich. Er war dagegen löslich in verdünnten Mineralsäuren und in verdünnter Essigsäure und wurde durch Alkali wieder gefällt. Nach dem Trocknen im Vacuum bildete der so gereinigte Körper ein feines amorphes, beim Reiben sehr leicht elektrisch werdendes Pulver, das sich, erst schneeweiss, beim Stehen im Vacuum allmählich dunkler gelb bis braun färbte und sich nach und nach harzig zusammenzog. In essigsaurer Lösung reducirte der Körper salpetersaures Silber schon in der Kälte allmählich, beim Erhitzen sofort und röthete fuchsinschweflige Säure. Diese Reactionen wiesen auf einen Amidoaldehyd — es konnte hier dann nur Amidotoluylaldehyd $C_6H_4\begin{smallmatrix} CH_2NH_2 \\ \diagdown \\ CHO \end{smallmatrix}$ vorliegen — hin. Die directen Analysen gaben keine übereinstimmenden Resultate. Der Kohlenstoff schwankte zwischen 71.73 und 79.14 pCt., der Wasserstoff zwischen 6.69 und 6.11 pCt. und der Stickstoffgehalt zwischen 10.55 und 11.04 pCt., während obige Formel 71.11 pCt. C, 6.66 pCt. H und 10.37 pCt. N verlangt. Danach erschien es nicht unwahrscheinlich, dass in der That ein Amidotoluylaldehyd vorlag, der sich beim Aufbewahren allmählich unter Wasseraustritt condensirte.

Der directe Beweis hierfür wurde durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin erbracht.

m-Amidotoluylaldehydhydrazon, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH:N.NHC_6H_5 \end{matrix}$.

Versetzt man eine Lösung des beschriebenen Körpers in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin, so entsteht sofort ein gelber voluminöser Niederschlag, der sich nach dem Aufkochen und Stehenlassen bald schwerer zu Boden setzte. Er wurde abgesogen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse ergab dann für obige Formel stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 74.96, H 6.66, N 18.66.
Gef. » » 74.76, 74.94, » 6.41, 6.35. » 18.39, 18.29.

Das Amidotoluylaldehydhydrazon bildet feine gelbe Kry-
stalle, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen und leicht in Alkohol
und Aether, schwerer in Benzol und nicht in Wasser und in Chloro-
form löslich sind. Gegen Säuren ist das Hydrazon sehr beständig,
indem es auch beim Erhitzen mit Salzsäure nur sehr langsam in salz-
saurer Phenylhydrazin und salzsauren Amidotoluylaldehyd gespal-
ten wird.

Der oben beschriebene rohe *m*-Amidotoluylaldehyd zeigt ganz
ähnliche Eigenschaften wie das niedrige Homologe desselben, der
Amidobenzaldehyd. Tiemann¹⁾ der den letzteren aus *m*-Nitrobenz-
aldehyd darstellte, erhielt ihn nur als eine gelbe amorphe, in Säuren leicht
lösliche Masse, deren Platinsalz nur annähernd richtige Zahlen ergab.
Ebenso gelang es auch Gabriel²⁾ nicht, den *m*-Amidobenzaldehyd
rein zu erhalten. Der glasartige Körper bildete leicht Condensations-
producte, die sich in Salzsäure mit vorübergehend gelber Farbe lösten,
eine Lösung, die den *m*-Amidobenzaldehyd wieder als solchen enthielt
und auf die einfache Formel stimmende Derivate ergab.

Als Producte der Einwirkung von Thionylanilin auf *m*-Xylylen-
diamin waren also *m*-Amidotoluylaldehyd, Ammoniak, Anilin, thio-
schwefelsaures und trithionsaures *m*-Xylylendiamin entstanden. Die
Reaction lässt sich in ähnlicher Weise verlaufend denken wie dies
früher für das Benzylamin angegeben ist. Zunächst entsteht Anilin,
Amidotoluylaldehyd und die leicht veränderliche Verbindung $N_2H_2S_2$:

Letztere bildet alsdann mit Wasser und Xylylendiamin thioschwe-
felsaures Salz:

¹⁾ Diese Berichte 15, 2044.

²⁾ Diese Berichte 16, 1997.

In ähnlicher Weise entsteht auch das trithionsaure Salz ¹⁾.

m-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

4.0 g *m*-Xylylendiamin wurden in ca. 200 ccm trocknen Aethers gelöst und unter Kühlung so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis letzteres nicht mehr absorbiert wurde. Es schied sich beim Erkalten ein weisses Pulver ab, das sofort abgesogen und mit Aether gewaschen wurde. Die Analyse ergab, dass eine *m*-Xylylendithionaminsäure, $C_6H_4(CH_2NH_2SO_2)_2$ bezw. $C_6H_4(CH_2NH \cdot SO_2H)_2$ vorlag.

Analyse: Ber. Procente: N 10.61, S 24.24.

Gef. » » 10.85, » 23.98.

Spätere Analysen ergaben einen geringeren Schwefelgehalt. Wurde die Säure aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so entwich Schwefeldioxyd und es entstand die *m*-Xylylenmonothionaminsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2NH \cdot SO_2H \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ bezw. das innere Salz:

Analyse: Ber. Procente: S 16.00.

Gef. » » 16.26.

Die Verbindung bildet kleine farblose Nadelchen, die sich wie Schneeflocken zu Sternchen vereinigen. Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung mit Benzaldehyd (gleiche Moleküle), so entsteht nach längerem Stehen eine weisse, fein krystallinische Masse, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$, SO_2 , C_6H_5CHO zeigte.

Analyse: Ber. Proc.: C 58.82, H 5.88, N 9.15, S 10.45.

Gef. » » 58.51, » 6.22, » 8.80, » 10.70.

Die Verbindung löst sich in absolutem Alkohol beim Erwärmen unter theilweiser, in heissem Wasser unter fast vollständiger Zersetzung und schmilzt nicht.

p-Xylylendiamin und Thionylanilin.

Das bisher nicht bekannte *p*-Xylylendiamin wurde nach freundlicher Privatmittheilung von Hrn. Prof. Gabriel und Cand. chem. Lustig, für die ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage, unter Anwendung von *p*-Xylylenbromid und Phtalimidkalium erhalten. Es bildet durch Fractioniren im Vacuum gereinigt eine weisse Krystallmasse, die bei 35° schmilzt.

Die Einwirkung des Thionylanilins auf die Base verläuft ganz ähnlich wie bei der *m*-Verbindung. 10 g des *p*-Xylylendiamins wurden in ca. 250 ccm trocknen Aethers gelöst und die gleiche Menge Thio-

¹⁾ Michaelis und Schröter, diese Berichte 26, 2163.

nylanilin, gleichfalls mit trockenem Aether verdünnt, hinzugefügt. Es fiel sofort ein flockiger Niederschlag aus, der bei guter Kühlung gelblich blieb, sich jedoch bei geringer Erwärmung orangefarben bis roth färbte. Das Filtrat enthielt Ammoniak und Anilin. Der gut mit Aether ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag löste sich zum grössten Theil in Wasser; zurück blieben gelbliche Flocken, die sich als *p*-Amidotoluylaldehyd erwiesen. Aus der wässrigen Lösung liess sich durch fractionirte Fällung durch Alkohol und Umkrystallisiren aus wenig Wasser thioschwefelsaures und trithionsaures Xylylendiamin isoliren, von welchen das erste farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, das zweite kleine, etwas schwerer lösliche Nadeln bildet.

Die in Wasser nicht löslichen Flocken wurden durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak unter Abkühlung gereinigt. Eine sofort nach dem Trocknen im Vacuum ausgeführte Analyse ergab für den *p*-Amidotoluylaldehyd stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2NH_2 \\ CHO \end{smallmatrix}$.

Procente: C 71.11, H 6.66, N 10.37.

Gef. » » 71.39, » 6.69, » 10.66.

Beim längeren Liegen bräunt sich die Verbindung und giebt dann höhere Zahlen für Kohlenstoff und Stickstoff, kleinere für Wasserstoff. Auch hier erhält man leicht das

p-Amidotoluylaldehydhydrazon, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2NH_2 \\ CH:N.NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$.

Dasselbe fällt auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin zu der salzsauren Lösung des Amidoaldehydes als hellgelbes, schwer filtrirbares Pulver aus, das mit kaltem Wasser gewaschen und verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 74.66, H 6.66, N 18.66.

Gef. » » 74.86, 74.28, » 6.32, 6.74, » 18.98.

Das *p*-Amidotoluylaldehydhydrazon bildet goldfarbige, oberhalb 278° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Wasser lösen.

p-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

Leitet man in eine absolut ätherische Lösung des *p*-Xylylendiamins trockenes Schwefeldioxyd, so fällt sofort die *p*-Xylylendithionaminsäure, $C_6H_4(CH_2NH_2.SO_2)_2$, als weisses Pulver aus. Diese Verbindung ist aber im Gegensatz zu dem entsprechenden *m*- und *o*-Derivat so leicht zersetzlich, dass sie nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden kann. Sie giebt schon im Vacuum 1 Mol. SO_2 ab und geht in die *p*-Xylylenmonothionaminsäure,

über. Dieselbe wird analysenrein durch Auflösen in heissem Wasser und Fällen mit Alkohol erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 16.00.

Gef. » » 16.03.

Sie bildet ein krystallinisches weisses Pulver, das beim Erhitzen nicht schmilzt und in Wasser sehr leicht, in Aether nicht löslich ist.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung der Säure mit der molecularen Menge von Benzaldehyd, so scheidet sich nach längerem Stehen die Benzaldehydverbindung

als weisse, fein krystallinische Masse aus, die am besten mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wird.

Analyse: Ber. Procente: S 10.45.

Gef. » » 10.34.

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen nicht und ist gegen Wasser beständiger als die *m*-Verbindung.

Thionylchlorid und *o*-Xylylendiamin.

Das *o*-Xylylendiamin wurde nach der Vorschrift von Strassmann ¹⁾ in ähnlicher Weise wie die *m*- und *p*-Verbindung erhalten. Sie bildete eine schwach nach Ammoniak riechende, erst wasserhelle, dann allmählich gelblich und roth werdende ölige Flüssigkeit.

Versetzt man 10 g des *o*-Xylylendiamins in ca. 250 ccm trocknen Aethers gelöst mit 10 g Thionylanilin, so entsteht wie bei Anwendung der *m*- und *o*-Verbindung ein gelber, sehr hygroskopischer Niederschlag, der sich jedoch nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum in Wasser fast vollkommen unter Hinterlassung von sehr wenig eines schwarzen, kohleähnlichen Pulvers löst. Die wässrige Lösung enthielt der Hauptsache nach trithionsaures und schwefelsaures *o*-Xylylendiamin. Das erstere Salz konnte aus der wässrigen Lösung durch vorsichtiges Ueberschichten mit Alkohol und Aether in centimeterlangen feinen Nadeln gefällt werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$.

Procente: S 29.09.

Gef. » » 29.02.

Das Filtrat von diesem Salz gab mit Chlorbaryum direct einen in Säuren unlöslichen Niederschlag und enthielt schwefelsaures Salz.

Das ätherische dunkelgrüne Filtrat, das stark nach Ammoniak roch, gab mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin keinen Niederschlag. Beim Abdestilliren des Aethers aus dem Wasserbade hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die im Wesentlichen aus Anilin bestand, jedoch noch eine zweite Base in geringer Menge enthielt, die sich beim Stehen an der Luft in Form ihres Carbonats ausschied

¹⁾ Diese Berichte 21, 579.

und durch Einleiten von trockener Kohlensäure, Abfiltriren der gebildeten Krystalle und Absaugen derselben auf einer Thonplatte als Carbonat rein erhalten werden konnte. Es lag die Vermuthung nahe, dass die Base ein durch Condensation eines zuerst gebildeten Amidotoluylaldehydes entstandenes Isoindol sein könnte.

es zeigte sich jedoch, dass die Base mit salpetriger Säure reagirte und ein wohlcharakterisirtes Nitrosamin bildete. Danach musste eine secundäre Base vorliegen, in der nun das von Gabriel durch Erhitzen des *o*-Xylylendiaminchlorhydrates erhaltene Dihydroisindol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ vermuthet wurde, das sich durch einfache Abspaltung von Ammoniak bilden konnte.

Die Analyse des salzsauren Salzes der von mir erhaltenen Base gab in der That für Chlor die entsprechenden Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$.

Procente: Cl 22.83.

Gef. » » 23.23.

Eine genaue Feststellung der Identität beider Basen war aber bei der geringen Menge, die mir zu Gebote stand, nur durch einen directen Vergleich möglich. Herr Prof. Gabriel hatte die grosse Freundlichkeit, mir zu diesem Zwecke eine kleine Quantität des von ihm erhaltenen salzsauren Dihydroisindols zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben auch hier meinen besten Dank sage. Es ergab sich, dass das charakteristische Carbonat beider Basen denselben Schmp. 110° besass und dass auch die Nitrosoverbindungen identisch waren. Letztere wird durch Zusatz von essigsauerm Natrium und salpetrigsaurem Natrium in der Lösung des Carbonats in wenig Salzsäure in feinen farblosen Nadeln erhalten, die genau den richtigen Schmp. $95-97^\circ$ zeigten.

Die Producte der Einwirkung von Thionylanilin auf *o*-Xylylendiamin waren demnach Dihydroisindol, Anilin, Ammoniak und trithionsaures und schwefelsaures Xylylendiamin. Es wird also von dem *o*-Xylylendiamin einfach Ammoniak abgespalten, während bei dem *p*- und *m*-Xylylendiamin ausserdem 1 Atom Sauerstoff von dem Thionylanilin herantritt.

Ammoniak und Thionylanilin können sich weiter unter Bildung von Anilin und Thionylimin NHSO umsetzen, welches letzteres mit Wasser schwefelsaures Ammonium und NHS geben kann.

Die Verbindung NHS giebt aber, wie früher gezeigt, Veranlassung zur Bildung von trithionsaurem Salz.

o-Xylylendiamin und Schwefeldioxyd.

Leitet man Schwefeldioxyd unter Abkühlung in eine verdünnte Lösung der Base in trockenem Aether, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, das mit Aether gewaschen und getrocknet bald gelb und schmutzig-grün wurde. Beim Lösen in kaltem Wasser blieb ein grünes Harz zurück, die Lösung selbst war gelblich und gab auf Zusatz von Alkohol und Aether einen krystallinischen Niederschlag, der sich als die

o-Xylylendithionaminsäure $C_6H_4(CH_2NH_2, SO_2)_2$ erwies.

Analyse: Ber. Proc.: C 36.36, H 4.55, S 24.24.

Gef. » » 36.44, » 4.90, » 23.91.

Dieselbe bildet gelbliche Blättchen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich waren und beim Erhitzen nicht schmolzen. Erhitzt man die wässrige Lösung zum Sieden, so entweicht Schwefeldioxyd und es fällt auf Zusatz von Alkohol und Aether die Monothionaminsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2NH_2, SO_2 \\ CHNH_2 \end{smallmatrix}$ aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein war.

Analyse: Ber. Procente: S 16.0.

Gef. » » 16.07.

Die Verbindung bildet feine Nadeln und ist in ihren Eigenschaften der Dithionaminsäure sehr ähnlich. Versetzte man die concentrirte wässrige Lösung mit der molecularen Menge Benzaldehyd, so schied sich nach öfterem Umschütteln und Stehenlassen ein krystallinischer Kuchen aus, der die Benzaldehydverbindung

darstellte.

Analyse: Ber. Procente: S 10.45.

Gef. » » 10.62.

Sie gleicht der entsprechenden Verbindung in der *m*- und *p*-Reihe, ist aber etwas beständiger als erstere.

Rostock, im März 1895.