Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

(Eingelaufen den 6. Januar 1877.)

Ueber eine Tribromsulfobenzolsäure; von Dr. Otto Reinke.

Das von St über *) aus dem Tribromanilin mit Salpétrigäther dargestellte Tribrombenzol besitzt nach den Untersuchungen Körner's die Structur :

es kann aus ihm nur eine einzige Sulfosäure :

entstehen und diese ist es, welche in der vorliegenden Abhandlung beschrieben ist. Eine kurze Notiz über denselben Gegenstand wurde schon früher veröffentlicht **).

Das Tribromanilin wurde durch Zusatz der berechneten Menge Brom in kleinen Portionen zu einer verdünnten Auflösung von bromwasserstoffsäurem Anilin dargestellt, der ausgewaschene und abgepresste Niederschlag in heissem Alkohol gelöst und durch die warme Lösung anhaltend salpetrige Säure geleitet, wobei lebhafte Stickgasentwicklung eintrat. Nach dem Erkalten schied sich schon ein Theil des Tribrombenzols ab, der Rest erst nach Abdestilliren des meisten

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 961.

**) Dasselbst 2, 549.

Weingeistes und Vermischen des Rückstands mit Wasser. Der abdestillirte Weingeist wurde wieder zum Lösen neuer Mengen Tribromanilin angewandt und dadurch der Verlust desjenigen Tribrombenzols vermieden, welches bei jeder Destillation mit den Alkoholdämpfen sich verflüchtigte. Zur Reinigung wurde es nach vollständigem Trocknen aus kleinen Retorten destillirt. Es war fast weifs und besafs den Schmelzpunkt 118,5°.

Dieses Tribrombenzol wurde zur Bildung der Tribromsulfobenzolsäure mit dem doppelten Volum rauchender Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren erwärmt und zwar bei den ersten Versuchen bis auf 130°; dabei trat jedoch schweflige Säure in so grofser Menge auf, dafs später vorgezogen wurde, die Röhren nur acht Tage auf dem Dampfapparate liegen zu lassen. Zuweilen färbte sich der Inhalt tief indigblau, sehr wahrscheinlich von noch beigemengten Spuren Tribromanilin, denn dieses giebt mit rauchender Schwefelsäure erwärmt dieselbe Farbenerscheinung. Die Röhren wurden nach vorhergehender guter Abkühlung in der Flamme aufgeblasen und nach dem Entweichen der schwefligen Säure ihr Inhalt in Wasser vertheilt und von dem Ungelösten abfiltrirt. Letzteres besteht zum Theil aus kohligen Massen, enthält aber noch viel unzersetztes Tribrombenzol, das nach dem Trocknen durch Destillation wieder gewonnen wird. Die filtrirte wässrige Lösung wurde mit Kalkmilch neutralisirt, colirt, auf ein geringes Volum abgedampft und nach Zusatz von Weingeist der Kalk mit Schwefelsäure vollständig ausgefällt. Die wieder filtrirte und durch Destillation vom Weingeist befreite Flüssigkeit endlich wurde in der Siedehitze mit kohlsaurem Baryum neutralisirt und das beim Erkalten und Abdampfen sich abscheidende tribromsulfobenzolsaure Baryum durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die auf einander folgenden Krystallisationen stimmten in Krystallform, Löslich-

keit, Krystallwasser- und Baryumgehalt überein, so dafs, wie vorauszusehen war, ein einheitliches Salz vorlag. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend; obgleich die Temperatur in den Röhren 100° nicht erreicht und noch viel Tribrombenzol unverbunden bleibt, wird doch, wie das Auftreten der kohligen Masse und schwefligen Säure beweist, ein Theil weiter zersetzt.

Sie wurde aus dem Baryumsalz durch Fällen des Baryums mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats auf dem Wasserbade dargestellt. In den meisten Fällen bildet sie eine gelbliche, strahlig-krystallinische Masse, in welcher unter dem Mikroskop feine Nadeln und Prismen zu erkennen sind; sie ist hygroskopisch, löst sich in Wasser in jedem Verhältnifs, leicht in Weingeist, schwerer in Aether. Bei etwa 100° schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, stärker erhitzt liefert sie ein Sublimat von Tribrombenzol (Schmelzpunkt 118,5°) und läfst einen schwarzen Rückstand, welcher auf dem Platinblech vollständig verbrennt. Die wässerige Lösung giebt Niederschläge mit kohlensaurem Kalium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei.

Bei einer Darstellung wurde eine Säure mit abweichenden Eigenschaften erhalten. Diese krystallisirte schon aus der Flüssigkeit, welche nach Entfernung des Calciums aus dem aus der rohen Säure dargestellten Calciumsalze mit Weingeist und Schwefelsäure nach Abdestilliren des Weingeistes resultirt und zwar in ziemlich grofsen, weissen, glänzenden rhombischen Tafeln, die im Glasrohr und auf dem Platinblech nicht schmolzen und in Wasser ziemlich schwer löslich waren. Die wässerige Lösung gab ebenfalls mit kohlensaurem Kalium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei Niederschläge. Das aus dieser Säure dargestellte Baryumsalz besafs einen anderen

Krystallwassergehalt (siehe unten), als das aus der zerfliesslichen Säure und die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure krystallisirte wieder in denselben ziemlich schwer löslichen rhombischen Tafeln. Die Chlorüre beider Säuren erschienen vollkommen gleich, ihr Schmelzpunkt lag bei 63°. Die Analyse der schwerer löslichen Säure führte zur Formel :

1,1445 Grm. Säure lufttrocken lieferten bei 150° 0,093 H₂O.

0,6635 " " " " " " 0,055 "

0,856 " " wasserfrei " 1,211 AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	8,33	8,12	8,28
Brom	60,75	60,2	—

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 24° 4,50 Grm. trockene Säure.

" 24 " " 27° 4,36 " " "

" 48 " " 22° 4,33 " " "

Die Theorie läßt die Bildung nur einer einzigen Tribromsulfobenzolsäure aus dem symmetrischen Tribrombenzol zu, hier liegen aber offenbar zwei verschiedene, wenn auch sehr ähnliche Säuren (gleicher Schmelzpunkt der Chlorüre) vor. Nimmt man eine gleiche Lagerung der Atome im Molecul an, so kann die Verschiedenheit nur auf einer anderen Gruppierung der Molecule, ähnlich wie bei den dimorphen Verbindungen, beruhen. Dann bleibt aber in hohem Grade auffallend, daß sich die eine Modification nicht in die andere überführen läßt, wenigstens nicht bei den Versuchen, welche ich mit den beiden Säuren ausführen konnte. Jedenfalls zeichnen sich beide Modificationen durch gröfsere Beständigkeit aus, als man sonst bei Verbindungen anzutreffen pflegt, die abweichende physikalische Eigenschaften bei gleicher chemischer Zusammensetzung und Structur besitzen. Leider bin ich nicht in der Lage, diesen Fall weiter zu verfolgen,

der mir von großer Bedeutung für die Benzolkerntheorie in ihrer heute ziemlich allgemein angenommenen Form zu sein scheint.

Fast die ganze Untersuchung ist mit der leicht löslichen Säure ausgeführt, wo von der schwer löslichen ausgegangen wurde, ist es besonders bemerkt.

Tribromsulfo benzolsaures Kalium, $C_6H_5\{Br_3\{SO_3K, H_2O. —$
Weisse silberglänzende mikroskopische rhombische Tafeln, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser.

0,478 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,018 H₂O.

0,284	"	"	"	"	"	0,010	"
						Gefunden	
				Berechnet			
				4,0		3,8	4,3.
				Wasser			

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach	3	Stunden	bei	15°	1,130	Grm.	trockenes	Salz.
"	24	"	"	13,5°	1,085	"	"	"
"	48	"	"	14°	0,957	"	"	"
"	72	"	"	12°	0,9048	"	"	"

Tribromsulfo benzolsaures Ammonium, $C_6H_5\{Br_3\{SO_3NH_4, H_2O. —$
— Weisse rhombische Tafeln, leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser löslich.

0,5445 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,0235 H₂O.

		Berechnet	Gefunden
	Wasser	4,18	4,81.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 48 Stunden bei 20,5° 5,90 Grm. trockenes Salz.

Tribromsulfo benzolsaures Baryum, $[C_6H_5\{Br_3\{SO_3}]_2Ba, 9H_2O.$

— Das Salz besteht aus farblosen oder schwach röthlich gefärbten glänzenden Krystallblättchen, die unter dem Mikroskop als ein Conglomerat von fast quadratischen, scharf begrenzten Tafeln erscheinen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem viel leichter löslich.

0,467 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,069 H₂O.

0,272 " " " " " 0,040 "

0,1935 " wasserfrei " 0,048 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	14,90	14,77	14,70
Baryum	14,81	14,58	—

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 15° 0,838 Grm. trockenes Salz.

" 24 " " 13,5° 0,744 " " "

" 48 " " 14° 0,662 " " "

" 72 " " 12° 0,580 " " "

Das Baryumsalz der schwerer löslichen Säure besaß die Zusammensetzung $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \text{Br}_3 \right\} \text{SO}_3 \right]_2 \text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$.

1,329 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0525 H₂O.

1,269 " wasserfrei " 0,321 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,73	3,95
Baryum	14,81	14,87.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 24 Stunden bei 18° 0,524 Grm. trockenes Salz.

" 48 " " 23° 0,532 " " "

Tribromsulfofenzolsaures Calcium, $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \text{Br}_3 \right\} \text{SO}_3 \right]_2 \text{Ca}, 7\text{H}_2\text{O}$.

— Weisse seidglänzende Blättchen, unter dem Mikroskop rhombische Tafeln erkennen lassend. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

0,695 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0925 H₂O.

0,536 " wasserfrei " 0,0785 SO₄Ca.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,20	13,3
Calcium	4,83	4,44.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 17° 4,44 Grm. trockenes Salz.

" 24 " " 18° 4,26 " " "

" 48 " " 18,5° 4,27 " " "

Tribromsulfobenzolsaures Blei, $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \text{Br}_3 \right\} \text{SO}_3 \right]_2 \text{Pb}$, $9 \text{H}_2\text{O}$.

— Weisse atlasglänzende mikroskopische rhombische Blättchen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

0,537 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,074 H_2O .

0,924 „ wasserfrei „ 0,1285 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	14,00	13,78	13,90.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 16° 1,050 Grm. trockenes Salz.

„ 24 „ „ 11,5° 0,852 „ „ „

„ 48 „ „ 11° 0,857 „ „ „

Tribromsulfobenzolsaures Silber, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \text{Br}_3 \right\} \text{SO}_3 \text{Ag}$, H_2O . —

Schwach gelblich gefärbte, concentrisch gruppirte Nadeln.

0,919 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,032 H_2O .

1,220 „ „ „ „ „ 0,041 „

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	3,46	3,48	3,35.

Tribromsulfobenzolchlorür, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \text{Br}_3 \right\} \text{SO}_3 \text{Cl}$. — Das trockene

Kaliumsalz verwandelt sich beim Erhitzen mit Phosphorchlorid in einer Porcellanschale in das Chlorür, welches durch Waschen mit Wasser und häufiges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Farblose durchsichtige derbe rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Aether. Schmelzpunktsbestimmungen von Präparaten verschiedener Darstellungen gaben denselben übereinstimmend bei 63° liegend.

Tribromsulfobenzolamid, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \text{Br}_3 \right\} \text{SO}_3 \text{NH}_2$. — Es bildet sich

bei Digestion des Chlorürs mit concentrirtem Ammoniak und ist nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser ein gelbliches Pulver, das unter dem Mikroskop feine Nadeln erkennen läßt. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich. Es schwärzt sich bei 210 bis 220° ohne zu schmelzen und

verkohlt in höherer Temperatur unter Bildung eines weissen Sublimats.

Die Tribromsulfobenzolsäure wurde eine Stunde mit der concentrirtesten Salpetersäure in einer Retorte gekocht; die Lösung dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Wasser übergossen. Es blieb eine schwach gelblich gefärbte, aus mikroskopischen Prismen bestehende Verbindung ungelöst, die sich in Weingeist und Aether löste und bei 124° schmolz. Sehr wahrscheinlich war sie das von Jackson *) beschriebene Nitrotribrombenzol. Die wässrige Lösung lieferte beim Abdampfen die Nitrotribromsulfobenzolsäure in sternförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln und in quadratischen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Weingeist und schwer in Aether lösen. Im Röhrchen schmelzen sie etwas über 100° und bräunen sich bei 160°; auf dem Platinblech verbrennen sie mit Lebhaftigkeit. Die verdünnte Lösung giebt mit Chlorbaryum und essigsaurem Blei Niederschläge.

Nitrotribromsulfobenzolsaures Kalium, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3K \end{Bmatrix}$ (wasserfrei). — Leicht lösliche, schwach gelblich gefärbte, sternförmig vereinigte Nadeln.

0,585 Grm. lieferten 0,102 SO_4K_2 .

	Berechnet	Gefunden
Kalium	8,19	7,83.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1172.

Nitrotribromsulfofenzolensäures Ammonium, $\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{pmatrix}$

(wasserfrei). — Schwach gelblich gefärbte, concentrisch vereinigte Nadeln, die unter dem Mikroscope als fast rechtwinkelige Prismen erscheinen und sich leicht in Wasser lösen.

Nitrotribromsulfofenzolensäures Baryum, $\left(\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{pmatrix} \right)_2 \text{Ba}$,

1,5 H₂O. — Glänzend weißes krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop aus rhombischen Tafeln bestehend, sowohl in kaltem als heissem Wasser schwer löslich.

0,487 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,012 H₂O.

0,867 " " " " " 0,024 "

0,7885 " " " " " 0,016 "

0,4825 " wasserfrei " 0,1105 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden		
Wasser	2,6	2,7	2,8	2,2
Baryum	13,5	13,5	—	—

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 15° 0,4017 Grm. trockenes Salz.

" 24 " " 13° 0,3227 " " "

" 48 " " 13,5° 0,3261 " " "

Nitrotribromsulfofenzolensäures Calcium, $\left(\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{pmatrix} \right)_2 \text{Ca}$,

2 H₂O. — Weißse, fast rechtwinkelige mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser.

0,426 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,016 H₂O.

0,5595 " " " " " 0,022 "

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	3,77	3,75	3,93.

Nitrotribromsulfofenzolensäures Blei, $\left(\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{pmatrix} \right)_2 \text{Pb}$,

1,5 H₂O. — Weißes glänzendes Krystallpulver, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehend, schwer löslich in Wasser.

0,929 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,0235 H₂O.

0,3885 " " " " " 0,008 "

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	2,42	2,52	2,36.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 18° 1,864 Grm. trockenes Salz.

" 24 " " 12° 1,536 " " "

" 48 " " 14° 1,612 " " "

Nitrotribromsulfobenzolchlorür, $C_6H \begin{Bmatrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_2Cl \end{Bmatrix}$. — Das

Chlorür bildet sich aus dem Kaliumsalz beim Erhitzen mit Phosphorchlorid in der Porcellanschale, oder beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phosphorchlorid und etwas Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 140°. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Lösen in wasserfreiem Aether bleibt es beim Verdunsten der Lösung in der Regel als dickflüssiges Oel zurück. Nur einmal wurde bei Behandlung mit Petroleumäther ein darin schwer löslicher fester Körper erhalten, der leicht von Aether aufgenommen wurde und daraus in mikroskopischen rhombischen Prismen und Tafeln krystallisirte, die bei 180° sich bräunten, ohne vorher zu schmelzen.

Nitrotribromsulfobenzolamid, $C_6H \begin{Bmatrix} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_2NH_2 \end{Bmatrix}$. — Das aus

dem Chlorür mit concentrirtem Ammoniak dargestellte Amid war nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser ein schwach gelbliches Pulver, das unter dem Mikroskop zusammengehäufte Blättchen erkennen liefs, sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist löste. Bei 210° bräunte es sich, ohne vorher zu schmelzen.

Wird eine ammoniakalische Lösung der Nitrotribromsulfobenzolsäure anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt, so findet eine Reduction nicht statt. Die wieder abgeschiedene Säure war unveränderte Nitrosäure, wie aus den Eigenschaften der freien Säure und des daraus dargestellten Baryumsalzes, welches in Zusammensetzung und Löslichkeit mit dem nitrotribromsulfobenzolsäuren Baryum vollkommen übereinstimmte, mit Sicherheit gefolgert wurde.

Dagegen geschieht die Umwandlung, wenn die Nitrosäure in der Kälte mit Zinn und Salzsäure behandelt wird, während bei länger dauernder Einwirkung in der Wärme eine Amidodibromsulfobenzolsäure entsteht, welche weiter unten beschrieben ist. Ueberhaupt ist die Bildung der Amidodibromsulfobenzolsäure schwer zu vermeiden, auch bei starker Abkühlung entstand sie in der Regel in geringer Menge.

Die Nitrotribromsulfobenzolsäure wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen und unter Abkühlung Zinn eingetragen. Nach kurzer Zeit erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, der nach dem Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen Krystalle von Amidotribromsulfobenzolsäure, die mehreremal aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Weisse seidenglänzende lange feine Nadeln, ziemlich leicht in kaltem, noch mehr in heissem Wasser und auch in Wein-geist etwas löslich. Sie schmecken schwach adstringirend bitter. Im Glasröhrchen erhitzt schwärzen sie sich über 200° und verbrennen auf dem Platinblech, ohne vorher zu schmelzen. Die concentrirte Lösung giebt Niederschläge mit kohlen-

saurem Kalium und essigsaurem Blei, wird nicht gefällt von Chlorbaryum und Chlorcalcium.

0,708 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,031 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,2	4,3.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 24,5° 3,08 Grm. trockene Säure.

" 24	"	" 22,5°	3,05	"	"	"
" 48	"	" 20°	2,97	"	"	"

Da mir vorzüglich daran lag, die Tetrabromsulfobenzolsäure zu erhalten, wurde die ganze Menge dieser Säure sogleich in die Diazoverbindung übergeführt. — Die bei einer anderen Darstellung gewonnene Amidotribromsäure enthielt Amidodibromsäure beigemengt, das Baryumsalz lieferte bei der Analyse daher einen zu hohen Baryumgehalt und es gelang nicht, durch Umkrystallisiren die Salze von einander zu trennen.

Diazoverbindung der Amidotribromsulfobenzolsäure. — Als durch die heifs dargestellte weingeistige Lösung der Amidosäure salpetrige Säure geleitet wurde, erfolgte keine Abscheidung der Diazoverbindung, auch auf Zusatz von Aether nicht. — Die fein zerriebene Säure wurde nun in Alkohol suspendirt mit salpetriger Säure behandelt, dabei nahm sie nach kurzer Zeit eine gelbliche Farbe an und verwandelte sich in mikroskopische rhombische, fast quadratische Tafeln, die durch ihr Verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech sich als die gesuchte Diazoverbindung zu erkennen gaben.

Die Diazoverbindung entwickelt beim Eintragen in siedende Bromwasserstoffsäure mit Lebhaftigkeit Stickgas und

beim Verdunsten der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade bleibt eine gelbliche Krystallmasse, die aus Wasser umkrystallisirt in Nadeln und auch in sechsseitigen Tafeln anschießt. Sie ist sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Weingeist löslich, schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verbrennt dann vollständig. Ihre Lösung wird von Chlorbaryum gefällt. — Ein zur Krystallwasserbestimmung taugliches Präparat wurde nicht erhalten.

Tetrabromsulfobenzolsaures Kalium, $C_6H\{SO_3K\}Br_4$ (wasserfrei). — Seideglänzende mikroskopische Nadeln oder lange flache Prismen mit schiefer Endfläche, leicht löslich in Wasser.

Tetrabromsulfobenzolsaures Ammonium, $C_6H\{SO_3NH_4\}Br_4$ (wasserfrei). — Aus dem Calciumsalz mit kohlensaurem Ammonium dargestellt. Schwach röthlich gefärbte glänzende Blättchen, unter dem Mikroskop rhombische Tafeln erkennen lassend. Leicht löslich in Wasser.

Tetrabromsulfobenzolsaures Baryum, $(C_6H\{SO_3\})_2Ba$, $1,5 H_2O$. — Mikroskopische rhombische Prismen, die sich in kaltem und heissem Wasser schwer lösen und sehr langsam aus der Lösung wieder abscheiden.

0,597 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0155 H_2O .

0,5695 „ wasserfrei „ 0,1265 SO_4Ba .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	2,42	2,59
Baryum	12,6	13,06.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 26° 0,468 Grm. trockenes Salz.

„ 24	„	„	28°	0,470	„	„	„
„ 48	„	„	28°	0,428	„	„	„

Tetrabromsulfobenzolsaures Calcium, $(C_6H\{SO_3\})_2Ca$,

8 H₂O. — Schwach röthliche feine Nadeln, unter dem Mikroskop rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser.

0,4195 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0515 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	12,74	12,27.

Tetrabromsulfobenzolsaures Blei, $(C_6H\{Br_4\}_{SO_3})_2Pb$, 1,5 H₂O

und 2 H₂O. — Es wurde durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt und setzte sich aus der heifs gesättigten Lösung als schwach bräunlich gefärbtes krystalinisches Pulver, unter dem Mikroskop aus sechsseitigen Prismen bestehend, mit 2 H₂O ab. Beim Abdampfen der Lösung schossen etwas gröfsere schwach roth gefärbte rhombische Prismen an, von denen die kleineren unter dem Mikroskop ebenfalls sechsseitig erschienen; diese enthielten nur 1,5 H₂O.

1. 0,477 Grm. lufttrocken, aus heifs gesättigter Lösung, lieferten bei 170° 0,015 H₂O.
2. 0,4915 Grm. lufttrocken, beim Eindampfen der Lösung abgetrennt, lieferten bei 170° 0,0095 H₂O.
3. 0,2105 Grm. lufttrocken, beim Eindampfen der Lösung abgetrennt, lieferten bei 170° 0,0050 H₂O.
4. 0,4785 Grm. wasserfrei lieferten 0,1275 SO₃Pb.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
2 Mol. Wasser	3,02	3,14	—	—	—
1,5 " "	2,28	—	1,98	2,82	—
Blei	17,95	—	—	—	18,20.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 22° 1,144 Grm. trockenes Salz.

" 24	"	" 20°	1,105	"	"	"
" 48	"	" 20°	1,103	"	"	"

Tetrabromsulfobenzolchlorür, $C_6H\{Br_4\}_{SO_2Cl}$. — Farblose

oder schwach bräunlich gefärbte, sternförmig vereinigte rhombische Blättchen, leicht löslich in Aether. Bei 85° sintert es, bei 91° ist es vollständig geschmolzen.

Tetrabromsulfobenzolamid, $C_6H_2\{SO_2NH_2\}Br_4$. — Aus Wasser krystallisirt bildet es ein weisses Pulver, aus Weingeist schieft es in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln an, löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist, schwärzt sich bei 250° , ohne vorher zu schmelzen, schmilzt dagegen auf dem Platinblech und verbrennt unter vorhergehender Bildung weisser Dämpfe.

Die Untersuchung der Amidotribromsulfobenzolsäure und der Tetrabromsulfobenzolsäure konnte ich nur mit verhältnissmässig geringen Mengen Material ausführen, und sie nochmals aufzunehmen, wurde ich durch den Abgang von der Universität verhindert. Dieses bedauere ich um so mehr, als offenbar in mehreren Punkten grosse Aehnlichkeit der von mir untersuchten Tetrabromsäure mit der von Beckurts *) vorliegt. So liefern beide wasserfreie Kalium- und Ammoniumsalze; Baryumsalze mit $1,5 H_2O$, welche fast dieselbe Löslichkeit besitzen; Calciumsalze mit $8 H_2O$; Chlorüre, deren Schmelzpunkt bei 91 und $94,5^\circ$ beobachtet wurden, und Amide, deren Schmelzpunkt über 250° liegt. — Aber in anderen Punkten finden Abweichungen statt, und dass diese nur auf Beobachtungsfehlern beruhen, mithin beide Säuren sich als identisch herausstellen sollten, ist nicht anzunehmen.

Sollte es sich bestätigen, dass beide Säuren identisch wären, so müsste die von mir als Ausgangspunkt gewählte Tribromsulfobenzolsäure auch identisch sein mit der, aus welcher Beckurts seine Tetrabromsulfobenzolsäure darstellte, und daraus würde folgen, dass seine Amidotribromsulfobenzolsäure nicht, wie er annimmt, die Structur

*) Diese Annalen 101, 217.

Es ist Seite 281 erwähnt, daß die Nitrotribromsulfobenzolsäure bei länger dauernder Einwirkung von Zinn und Salzsäure in der Wärme in die Amidodibromsäure verwandelt wird. Nach zwei Stunden ist diese Reaction beendigt. Das Zinn wird dann mit Schwefelwasserstoff entfernt, zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisirt. Sehr wahrscheinlich ist diese Säure identisch mit der zuerst von Berndsen *) und dann von Beckurts **) untersuchten Säure. Wasserfreie weiße mikroskopische rhombische Prismen, sehr schwer in kaltem, schwer in heißem Wasser und kaum in Weingeist löslich.

Im Röhrchen erhitzt schwärzt sie sich über 260^0 , ohne zu schmelzen, auch auf dem Platinblech schmilzt sie nicht, sondern verkohlt, stößt weiße Dämpfe aus und verbrennt dann mit lebhafter Flamme.

0,666 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,751 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Brom	48,33	47,90.

Löslichkeit.

	100 Grm. Lösung enthielten
nach 3 Stunden bei 20^0	0,307 Grm. Säure.
" 24 " " 20^0	0,276 " "
" 48 " " 21^0	0,264 " "

— Farbloses oder schwach bräunliches glänzendes krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen Tafeln bestehend, leicht löslich in Wasser.

*) Diese Annalen 177, 84.

**) Dasselbst 181, 213.

0,2895 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,017 H₂O.

0,199	"	"	"	"	0,0115	"
			Berechnet		Gefunden	
	Wasser		4,64		5,87	5,77.

Das Krystallwasser ist etwa 1 pC. zu hoch gefunden, entspricht aber eben so gut 1 Mol. wie 1,5 Mol., welches 6,8 pC. verlangen würde.

Amidodibromsulfobenzolsaures Ammonium, $C_6H_2 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ Br_2 \\ SO_2NH_4 \end{smallmatrix} \right.$
(wasserfrei). — Schwach röthlich gefärbte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Amidodibromsulfobenzolsaures Baryum, $\left(C_6H_2 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ Br_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right. \right)_2 Ba$,

5 H₂O. — Leicht lösliche lange büschelförmig vereinigte Nadeln.

0,742 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,080 H₂O.

0,8625 " " " " " 0,0865 "

0,6578 " wasserfrei " 0,1988 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	10,14	10,78	10,07
Baryum	17,2	17,77	—

Die für den Krystallwassergehalt gefundenen Zahlen stimmen am besten zu 5 Mol., doch halte ich für wahrscheinlicher, dafs es 6 Mol. enthält, welche Zahl auch von Beckurts (a. a. O.) angenommen wird. Da das Salz nach dessen Beobachtung verwittert, so kann es sehr leicht beim Liegen an der Luft etwas Wasser verloren haben.

Amidodibromsulfobenzols. Calcium, $\left(C_6H_2 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ Br_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right. \right)_2 Ca$,

5 H₂O. — Schwach röthlich gefärbte mikroskopische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

0,583 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,063 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,89	10,8.

Amidodibromsulfobenzolsaures Blei, $\left(\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{Bmatrix} \right)_2 \text{Pb}$

(wasserfrei). — Schwach röthlich gefärbte Nadeln, unter dem Mikroskop sternförmig vereinigte Prismen erkennen lassend; ziemlich leicht löslich in Wasser.

0,7155 Grm. lieferten 0,250 SO_4Pb .

	Berechnet	Gefunden
Blei	23,87	23,87.

Löslichkeit.

	100 Grm. Lösung	enthielten
nach 24 Stunden bei 23°	3,299 Grm. Salz.	
" 48 " "	22,5° 2,83 " "	

Die *Diazverbindung* der Amidodibromsulfobenzolsäure konnte nicht gewonnen werden, als die in Wasser oder Weingeist suspendirte Säure mit salpetriger Säure behandelt wurde. In beiden Fällen trat Einwirkung ein, wie an der Stickgasentwicklung zu erkennen war, die Zersetzung blieb aber sehr unvollkommen. Die Amidosäure wurde darauf in concentrirter Bromwasserstoffsäure suspendirt und unter Erhitzen so lange salpetrige Säure hindurchgeleitet, bis Alles gelöst und keine Stickgasentwicklung mehr zu bemerken war. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade blieb

Tribromsulfobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{Bmatrix}$.

Seideartig glänzendes, schwach bräunlich gefärbtes Krystallpulver, unter dem Mikroskop Nadeln erkennen lassend, leicht in Wasser und auch in Weingeist löslich. Es schmilzt auf dem Platinblech, verkohlt dann unter Ausstossung weißer Dämpfe und verbrennt schliesslich vollständig. — Die nicht zu verdünnte Lösung giebt mit kohlensaurem Kalium, Chlorbaryum und essigsaurem Blei Niederschläge.

Tribromsulfobenzolsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3\text{K} \end{Bmatrix}, \text{H}_2\text{O}$. —

Gut ausgebildete weisse atlasglänzende rhombische Blättchen, auch Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

0,4985 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,021 H₂O.

0,8426 " " " " " 0,0145 "

0,828 " wasserfrei " 0,0675 SO₄K₂.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	3,98	4,21	4,22
Kalium	9,0	9,26	—

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 3 Stunden bei 22° 1,26 Grm. trockenes Salz.

" 24 " " 20° 1,09 " " "

" 48 " " 20° 1,02 " " "

Tribromsulfofenzolsaures Baryum, $(C_6H_5\{Br_3\}_{SO_3})_2Ba, 2H_2O$.

— Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser und aus der heiss gesättigten Lösung scheidet sich nur wenig beim Erkalten ab. Beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade setzen sich weisse mikroskopische rhombische Tafeln ab.

0,569 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,021 H₂O.

0,8045 " wasserfrei " 0,2062 SO₄Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,74	3,69
Baryum	14,8	15,0.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 48 Stunden bei 20° 0,175 Grm. trockenes Salz.

Tribromsulfofenzolchlorür, $C_6H_5\{Br_3\}_{SO_2Cl}$. — Es bildet sich

leicht aus dem Kaliumsalz und Phosphorchlorid und krystallisiert aus Aether in ziemlich grossen farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln, die rhombische Säulen zu sein scheinen. Der Schmelzpunkt wurde einmal bei 78°, an einem Chlorür von anderer Darstellung bei 84,5° beobachtet.

Tribromsulfofenzolamid, $C_6H_5\{Br_3\}_{SO_2NH_2}$. — Aus dem

Chlorür durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak dargestellt. Aus heifser wässriger Lösung fällt es als weißes Pulver heraus, das unter dem Mikroskop lange flache rhombische Tafeln erkennen läßt. In Wasser ist es sehr schwer löslich, im Röhrchen erhitzt sintert es bei 215 bis 220° und schmilzt bei 225° unter Bräunung.

Die Amidodibromsulfobenzolsäure war als Nebenproduct gewonnen und nicht in genügender Menge um sie und die daraus dargestellte Tribromsulfobenzolsäure umfänglich untersuchen zu können. Vergleicht man die Eigenschaften der von mir studirten Amidodibromsulfobenzolsäure mit den Angaben von Berndsen und Beckurts über die gleich zusammengesetzte Säure, so findet Uebereinstimmung hinsichtlich der Löslichkeit der Säure und der Zusammensetzung der von ihnen und von mir untersuchten Salze statt.

Greifswald, den 4. Januar 1877.

Ueber eine Tribromsulfobenzolsäure;

von Dr. *Paul Knuth*.

Die von mir untersuchte Tribromsulfobenzolsäure wurde aus der Tribrommetamidosulfobenzolsäure, welche Berndsen*) und Beckurts**) darstellten, durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff gewonnen. — Die Darstellung der Tribromamidosulfobenzolsäure und ihre Umwandlung in die Diazoverbindung ist schon von Beckurts genau beschrieben.

*) Diese Annalen 137, 87.

**) Dasselbst 138, 214.