von Hayduck *) beschrieben. Er erhielt die Säure bei Zersetzung der Diazoverbindung, welche bei Behandlung der o-Amidotoluol-p-sulfosäure mit salpetriger Säure entsteht, mit Alkohol. Vergleicht man nun seine Diazoverbindung mit der von mir untersuchten, so wird die Identität beider sehr wahrscheinlich. Auch der von mir gefundene Stickstoffgehalt, 14,4 bis 14,9 pC., liegt dem berechneten, 14,1 pC., sehr nahe. Aber die Entstehung der Diazoverbindung aus dem Amidotoluolsulfamid läßt sich dann nur erklären, wenn man zwei Zersetzungen nach einander annimmt.

Das Amidotoluolsulfamid verwandelt sich durch Aufnahme von Wasser in die Amidotoluolsulfosäure :

und die Amidotoluolsulfosäure wird dann von der salpetrigen Säure wie gewöhnlich zerlegt :

diese Diazoverbindung giebt mit Weingeist die Aethyloxyd-toluolsulfosäure :

Ueber die Benzylsulfonsäure;

von G. Mohr.

Die mit den Toluolsulfonsäuren isomere Benzylsulfonsäure ist zuerst von Böhler **) durch Kochen des Benzylchlorids, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, mit neutralem schwefligsauren Kalium dargestellt.

*) Diese Annalen **172**, 215.

) Daselbst **151, 50.

Später wurde sie auch von Barbaglia *) durch Oxydation des Benzyldisulfids mit Salpetersäure erhalten, ich bin jedoch, um mir das für diese Untersuchung erforderliche Material zu verschaffen, bei der Methode Böhler's, welche gute Ausbeute liefert, stehen geblieben.

Das Benzylchlorid (1 Mol.) wurde mit der concentrirten Lösung von neutralem schwefligsauren Natrium (1 Mol.) am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht, das abgeschiedene Natriumsalz dann aus Weingeist umkrystallisirt und mit der äquivalenten Menge Chlorbaryum in concentrirter wässriger Lösung erwärmt. Nach einiger Zeit war benzylsulfonsaures Baryum angeschossen, das noch durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Nitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_4(NO_2)CH_2SO_3H$. — Aus dem Baryumsalz der Benzylsulfonsäure wurde, wieder nach Böhler's Vorschrift, durch Eintragen in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. die Nitrobenzylsulfonsäure gewonnen. Es schied sich dabei salpetersaures Baryum aus, während die Nitrosäure beim Verdunsten der Salpetersäure als Syrup zurückblieb, in welchem sich bei längerem Stehen große Krystalle ausbildeten. Die mit dieser Säure ausgeführten Untersuchungen zeigten, daß sie aus wenigstens zwei isomeren Nitrosäuren bestand, wenn von der einen auch nur geringe Mengen vorkamen und außerdem etwas Dinitrosäure beigemischt war. Eine Trennung der Nitrosäuren ist nicht gelungen. Es wurden viele Versuche gemacht, diese durch wiederholtes Umkrystallisiren der Baryumsalze zu bewirken, von welchen die ersten Krystallisationen geringere Löslichkeit als die letzten besaßen. So wurde bei Baryumsalzen verschiedener Darstellung folgende Löslichkeit beobachtet. — A bedeutet die zuerst angeschossenen, B die aus der Mutterlauge gewonnenen Krystalle :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 688.

100 g Lösung enthielten bei 12° A 6,6, B 9,5 g.

100 g " " " 10,5° A 5,2, B 9,3 g.

Aber die Form dieser mit A und B bezeichneten Krystalle war so ähnlich, daß sie kaum für verschiedene Verbindungen gehalten werden konnten und die von ihnen abstammenden Derivate zeigten auch, daß keineswegs einheitliche Verbindungen, sondern noch Gemenge vorlagen und wohl nur das Ueberwiegen des einen oder anderen Bestandtheils die Differenz in der Löslichkeit veranlaßt hatte.

Nitrobenzylsulfonchlorür, $C_6H_4(NO_2)CH_2SO_2Cl$. — Die Nitrosäure wurde mit Phosphorchlorid in einer Retorte zusammengebracht und nachdem die von selbst eintretende Reaction beendigt war, das Phosphoroxychlorid bei einer 120° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt. Das Chlorür ist ein gelbes nicht krystallisirendes Oel. v. Pechmann *) zerlegte das Benzylsulfonchlorür durch Erhitzen in Benzylchlorür und schweflige Säure, eine ähnliche Reaction war bei meinem Chlorür zu vermuthen und das dabei auftretende Nitrobenzylchlorür konnte Aufschluß über die Stellung der Gruppe NO_2 in der Säure geben. Das Nitrobenzylsulfonchlorür entwickelt schon bei 130° SO_2 , bei 150° fängt ein Oel an überzugehen und von jetzt an muß die Temperatur sehr allmählich erhöht werden, denn bei 170 bis 180° tritt jedesmal eine heftige Reaction ein, wobei der ganze Retorteninhalt sich in eine lockere kohlige Masse verwandelt. Das ölige Destillat erstarrt mit der Zeit und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether in feinen farblosen Nadeln erhalten. Diese sind

p-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei 71,5°. Beilstein und Geitner **) haben

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 535.

**) Diese Annalen 189, 337.

die Parastellung des NO_2 durch Oxydation des Nitrobenzylchlorids zu p-Nitrobenzoësäure nachgewiesen.

0,3165 g Nitrobenzylchlorid lieferten 0,261 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20,7	20,4.

Die letzte Mutterlauge des p-Nitrobenzylchlorids enthält noch ein nicht krystallisirendes Oel, aber in zu geringer Menge, um es zur Analyse hinlänglich reinigen zu können.

Das Auftreten des p-Nitrobenzylchlorids als Hauptproduct bei dieser Zersetzung macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die Nitrobenzylsulfonsäure im wesentlichen eine Paraverbindung ist.

Nitrobenzylsulfonamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$. — Es bildet sich bei Behandlung des Chlorürs mit concentrirtem Ammoniak. Beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser schieden sich zuerst nur Prismen aus, die letzten Krystallisationen ließen daneben noch Tafeln erkennen. Der Schmelzpunkt der Prismen lag nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 204° .

0,282 g lieferten 28,7 cbcm = 0,036 N.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	12,9	12,7.

Das Gemenge von Prismen und Tafeln war nicht vollständig zu trennen und schmolz zwischen 140 und 160° .

Ein anderer mit der Nitrobenzylsulfonsäure ausgeführter Versuch bewies nicht nur, daß sie vorwiegend aus der Paraverbindung besteht, sondern liefs auch die Beimengung als o-Nitrobenzylsulfonsäure erkennen.

Die wässerige Lösung des nitrobenzylsulfonsauren Kaliums wird von einer Lösung von übermangansauurem Kalium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt Entfärbung und Abscheidung von Mangansuperoxyd ein. Nach Zusatz der berechneten Menge des Permanganats wird filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbad concentrirt und dann mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich ein flockig krystallinischer

Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren reine *p*-Nitrobenzoëssäure ist, während beim Eindampfen der vom Niederschlag filtrirten Flüssigkeit noch *o*-Nitrobenzoëssäure gewonnen wird.

p-Nitrobenzoëssäure. — In heissem Wasser war sie sehr schwer löslich, sie schmolz bei 238°. — Das *Baryumsalz* enthielt 29,2 pC. Ba, was mit der berechneten Menge genau übereinstimmt.

o-Nitrobenzoëssäure. — Sie war bei weitem löslicher in Wasser, schmolz nach öfterem Umkrystallisiren bei 147° und besafs einen süfsen Geschmack.

p-Amidobenzylsulfonsäure, $C_6H_4(NH_2)CH_2SO_3H$. — Die Lösung der Nitrosäure in überschüssigem Ammoniak wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Wärmeentwicklung leicht reducirt. Die eingedampfte und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit läfst auf Zusatz von Essigsäure die Amidosäure fallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. — Da keine einheitliche Nitrosäure zu diesen Versuchen angewandt werden konnte, mußte natürlich auch die Amidosäure ein Gemenge sein. In der That zeigten auch nur die ersten Krystallisationen unter dem Mikroskop durch die ganze Masse gleiche Form, nämlich farblose Nadeln, während die aus den Mutterlaugen gewonnenen aus Prismen gemengt mit gelblich gefärbten Warzen bestanden. Zur weiteren Untersuchung wurden nur die Prismen genommen.

In Alkohol ist die Amidosäure nicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

0,811 g bei 150° getrocknet lieferten 17,7 cbcm (0° und 760 mm)
= 0,0222 N.

0,229 g bei 150° getrocknet lieferten 0,289 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7,48	7,15
Schwefel	17,11	17,29.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit Säuren von verschiedener Darstellung herrührend ausgeführt.

100 g Lösung enthielten bei 11° 0,097 Säure.

100 g " " " 11° 0,096 "

Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4(NH_2)CH_2SO_3K$, $2,5H_2O$ (?), ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Nach Zusatz von Alkohol zur heißen concentrirten wässrigen Lösung bis zum Eintreten schwacher Trübung schied sich das Salz beim Erkalten in farblosen Prismen aus, auf Zusatz von überschüssigem Alkohol wurde es in Blättchen gefällt. An der Luft verwittert es.

0,446 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,0897 H_2O .

0,377 g " wasserfrei " 0,143 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	16,66	15,64
Kalium	17,33	17,00.

Das *Baryumsalz*, $[C_6H_4(NH_2)CH_2SO_3]_2Ba$, $8H_2O$, bildet farblose rhombische Prismen, leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich.

1,084 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,221 H_2O .

0,4295 g " wasserfrei " 0,194 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	22,05	21,37
Baryum	26,91	26,54.

Das *Bleisalz* krystallisirt in feinen Nadeln, ist ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Die *Diazoverbindung*, $C_6H_4\langle\overset{N}{CH_2SO_3}\rangle N$, entsteht nicht, wenn zu der mit absolutem Alkohol übergossenen Amidosäure salpetrige Säure geleitet wird. Uebergießt man sie aber mit Wasser, so löst sie sich beim Einleiten der salpetrigen Säure und filtrirt man von dem noch Ungelösten ab, sobald Stickgasentwicklung eintritt und versetzt das Filtrat mit absolutem Alkohol, so fällt die Diazoverbindung in farblosen mikroskopischen Prismen aus. Sie verpufft beim Erhitzen auf

dem Platinblech, aber nicht durch den Schlag, löst sich leicht in Wasser und entwickelt beim Erwärmen der Lösung reichlich Stickgas, ist unlöslich in Alkohol und wird beim Kochen mit demselben unter mittlerem Luftdruck nicht zersetzt.

0,5135 g lieferten beim Kochen mit Wasser 64,5 cbcm N (16° und 755,4 mm).

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	14,14	14,54.

p-Oxybenzylsulfonsäure, $C_6H_4\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ CH_2SO_3H \end{smallmatrix}$. — Die durch Kochen mit Wasser zersetzte Lösung der Diazoverbindung scheidet nach dem Eindampfen beim Stehen über Schwefelsäure zerfließliche, kaum gefärbte Nadeln dieser Säure aus, die auch in Alkohol leicht löslich sind. Die Lösung der Säure und ihrer Salze giebt mit Eisenchlorid eine schön blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Weingeist verschwindet.

Das Kaliumsalz, $C_6H_4(OH)CH_2SO_3K$, $0,5 H_2O$, aus dem Baryumsalz mit kohlensaurem Kalium dargestellt, krystallisirt in harten Prismen, ist leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich.

1,134 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,039 H_2O .

0,343 g „ wasserfrei „ 0,1295 K_2SO_4 .

0,4933 g „ „ „ 0,448 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,83	3,44
Kalium	17,25	16,90
Schwefel	14,15	13,88.

Das Baryumsalz, $[C_6H_4(OH)CH_2SO_3]_2Ba$, $7,5 H_2O$, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryum gewonnen, krystallisirt in schönen farblosen Prismen, die an der Luft verwittern, sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

0,467 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,1535 H_2O .

0,229 g „ wasserfrei „ 0,1045 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	20,90	20,00
Baryum	26,81	26,81.

p-Brombenzylsulfonsäure, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} Br \\ CH_2SO_3H \end{smallmatrix}\rangle$. — Diese Säure bleibt syrupförmig beim Eindampfen der Lösung der Diazoverbindung in Bromwasserstoffsäure zurück. Das mit kohlensaurem Baryum aus ihr dargestellte Salz, $[C_6H_4BrCH_2SO_3]_2Ba$, 1,5 H₂O, bildet farblose, tafelförmige Krystalle, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

0,5585 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,0205 H₂O.

0,2805 g „ wasserfrei „ 0,0835 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,06	3,70
Baryum	21,50	21,30.

Das Chlorür entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid, löst sich leicht in Benzol und Aether und schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 107°. Es besitzt einen eigenthümlichen, an Anis erinnernden Geruch. Die Analyse gab mit der Formel nicht gut übereinstimmende Resultate, was wahrscheinlich seinen Grund in der leichten Zersetzbarkeit des Chlorürs hat, die in stärkerem oder geringerem Grad bei allen von den Benzylsulfonsäuren derivirenden Chlorüren beobachtet wurde.

p-Oxäthylbenzylsulfonsäure, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ CH_2SO_3H \end{smallmatrix}\rangle$. — Bei Zersetzung der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 360 mm hohen Quecksilbersäule wird nicht unter Auftreten von Aldehyd Benzylsulfonsäure erhalten, sondern es bildet sich, wie schon einigemal *) beobachtet wurde, eine Oxäthylsulfonsäure :

Nach Zersetzung der Diazoverbindung, die sehr langsam vor sich geht, wird der Weingeist verdunstet und der in

*) Vgl. Hayduck, diese Annalen 173, 218; Zander, daselbst 198, 25.

Wasser gelöste syrupdicke Rückstand mit kohlensaurem Baryum neutralisirt.

Das *Baryumsalz*, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$, $2\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich beim Eindampfen in weissen Krusten ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle weisse Warzen bilden; unter dem Mikroskop erscheinen sie aus dünnen durchsichtigen Blättchen zusammengesetzt.

0,8245 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,084 H_2O .

0,331 g „ wasserfrei „ 0,466 CO_2 und 0,1245 H_2O .

0,252 g „ „ „ 0,1025 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,96	5,82
Kohlenstoff	38,09	38,36
Wasserstoff	3,88	4,16
Baryum	24,16	23,91.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln, die sehr leicht löslich sind und daraus durch Alkohol in Flocken wieder gefällt werden.

p-Azobenzylidisulfonsäure,

$\text{HSO}_3 \cdot \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. — Diese Säure bildet sich beim Kochen der Nitrosäure mit Kalilauge oder Barytwasser und Zinkstaub, jedoch ist die Reinigung der Salze ziemlich umständlich, und ich habe deshalb die andere Methode zur Darstellung der Azosäuren, Oxydation der Amidosäure mit übermangansaurem Kalium, vorgezogen. — Zur stark verdünnten Lösung des amidobenzylsulfonsauren Kaliums wurde so lange Permanganatlösung gesetzt, als noch augenblickliche Entfärbung derselben eintrat und dann die vom Mangansuperoxyd befreite gelbbraune Lösung concentrirt. Aus 13 g Amidosäure resultirten 4,5 g Kaliumsalz der Azosäure.

Das *Kaliumsalz*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2$, $0,5\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich in orangefarbenen glänzenden Blättchen ab, die leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und auf dem Platinblech unter geringem Aufblähen verbrennen.

0,677 g Salz lufttrocken lieferten bei 170° 0,0185 H₂O.

0,240 g „ wasserfrei „ 0,0685 K₂SO₄.

0,2371 g „ „ „ 11,93 cbcm (0° und 760 mm) =
0,0149 N.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	1,98	1,99
Kalium	17,48	17,49
Stickstoff	6,27	6,32.

Das *Baryumsalz*, C₁₄H₁₂N₂S₂O₆Ba, 1,5 H₂O, fällt auf Zusatz von essigsaurem Baryum zur Lösung des Kaliumsalzes als gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der sich nur sehr schwer in Wasser, nicht in Alkohol löst. Verdünnte Säuren lösen ihn leicht und aus der Lösung in verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Baryumsalz in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

I. Die Azosäure war aus der Nitrosäure mit Barytwasser und Zinkstaub gewonnen :

0,8005 g wasserfreies Salz lieferten 0,188 BaSO₄.

0,409 g „ „ „ 18 cbcm N (12,5° und 774 mm).

II. Die Azosäure war durch Oxydation der Amidosäure dargestellt :

0,1078 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,0053 H₂O.

0,100 g „ wasserfrei „ 0,046 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Wasser	4,90	—	4,96
Stickstoff	5,54	5,31	—
Baryum	26,98	26,95	27,04.

Das *Silbersalz*, C₁₄H₁₂N₂S₂O₆Ag₂, H₂O, ist ebenfalls ein gelber Niederschlag, der aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch salpetersaures Silber gefällt wird. In heissem Wasser ist dieses Salz weit leichter löslich als das Baryumsalz und setzt sich daraus in kleinen büschelförmig vereinigten Nadeln ab; in Alkohol ist es unlöslich.

0,4195 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,0135 H₂O.

0,408 g „ wasserfrei „ 0,196 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	2,99	3,22
Silber	36,99	36,62.

Das *Bleisalz* ist ein in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren kaum löslicher Niederschlag.

Das *Chlorür* entsteht erst beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid. Die Masse schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer braunrothen krümeligen Masse, welcher das Chlorür schwierig durch Aether und Petroleumäther, leichter durch Benzol entzogen wird. Aus letzterem krystallisirt es in zusammengewachsenen Blättern, die nach häufigem Umkrystallisiren bei 149° schmelzen, bei der Analyse aber zu der Formel des Chlorürs schlecht passende Zahlen lieferten.

Dinitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2SO_3H$. — In geringer Menge bildet sie sich schon bei der Darstellung der Nitrosäure (S. 216). Kocht man anhaltend die Nitrosäure mit rauchender Salpetersäure, so ist das Hauptproduct Nitrobenzoesäure (S. 218). Wird aber vier Tage mit einem Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. in einer Retorte gekocht und von Zeit zu Zeit die überdestillirte Salpetersäure zurückgegossen, so entsteht die Dinitrosäure. Dieses anhaltende Kochen ist jedoch nicht nothwendig, denn die Dinitrosäure wurde auch erhalten, als in die noch warme Mischung der Säuren die freie Nitrosäure oder ihr Baryumsalz eingetragen und dann 24 Stunden stehen gelassen wurde; beim Eintragen des Baryumsalzes fand sehr heftige Reaction statt. Dafs immer dieselbe Dinitrosäure entsteht, folgt aus der vollkommenen Gleichheit der aus ihr dargestellten Salze und Diamidosäure.

Um die Salze der Dinitrosäure zu erhalten wird die Salpetersäure so viel als möglich durch Verdampfen entfernt und der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Baryum oder Calcium erwärmt.

Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5(NO_2)_2CH_2SO_3K$ (wasserfrei), durch Zersetzung des Baryumsalzes mit kohlensaurem Kalium gewonnen, ist sehr leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus der ganz concentrirten Lösung in undeutlich krystallinischen Massen ab. Vermischt man aber die wässrige Lösung mit warmem Alkohol, dann krystallisirt es in zu Rosetten vereinigten schönen gelben Blättchen.

0,3315 g Salz lieferten 0,095 K_2SO_4 .

0,334 g " " 0,2745 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kalium	12,99	12,86
Schwefel	10,66	10,98.

Das *Baryumsalz*, $[C_6H_5(NO_2)_2CH_2SO_3]_2Ba$, $4H_2O$, krystallisirt in schwach gelb gefärbten Warzen, die in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen heftig verpuffen.

1,985 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,1825 H_2O .

0,2035 g " wasserfrei " 0,073 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	9,37	9,43
Baryum	20,78	20,88.

Das *Bleisalz*, $[C_6H_5(NO_2)_2CH_2SO_3]_2Pb$, $4H_2O$, bildet gelbe zu Warzen vereinigte Nadeln, die leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

0,8675 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,0795 H_2O .

0,419 g " wasserfrei " 26,14 cbcm N (0° und 760 mm)
= 0,0328 N.

0,866 g Salz wasserfrei lieferten 0,152 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,76	8,95
Stickstoff	7,68	7,83
Blei	28,39	28,64.

Amidonitrobenzylsulfonsäure, $C_6H_5(NH_2)(NO_2)CH_2SO_3H$.

— Sie wurde nicht aus der reinen Dinitrosäure dargestellt, sondern als Nebenproduct bei Behandlung der Nitrosäure mit Schwefelammonium (S. 219) erhalten und daraus auf das Vorhandensein der Dinitrosäure in der Nitrosäure geschlossen.

Die Flüssigkeit, welche nach Ausfällen der Amidosäure mit Essigsäure resultirte und durch Eindampfen möglichst von Essigsäure befreit worden war, setzte auf Zusatz von Alkohol allmählich ein graues krystallinisches Pulver ab. Dieses war die unreine Amidonitrobenzylsulfonsäure. Sie wurde in das Kaliumsalz verwandelt, das sich aus wässriger Lösung nach Zusatz von Alkohol in dunkelrothen Krystallen abschied. An der Luft schwärzten sie sich in Folge anhaftender Verunreinigungen, welche durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällern mit Alkohol entfernt werden konnten.

Die freie Säure wird aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch Essigsäure in Nadeln gefällt, die leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich sind.

Das Kaliumsalz, $C_6H_5(NH_2)(NO_2)CH_2SO_3K$ (wasserfrei), bildet purpurrothe wetzsteinförmige Krystalle, die sich an der Luft nicht ändern, sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich sind. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bleibt schwer verbrennliche Kohle.

0,2687 g lieferten 21,5 cbcm (0° und 760 mm) = 0,027 N.

0,2664 g " 0,234 $BaSO_4$

0,2085 g " 0,0666 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	10,37	10,05
Schwefel	11,85	12,02
Kalium	14,44	14,34.

Das Baryumsalz, $[C_6H_5(NH_2)(NO_2)CH_2SO_3]_2Ba$, $2 H_2O$, aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, setzt sich aus der concentrirten wässrigen Lösung in gelben, aneinander gelagerten Blättern ab; auf Zusatz von Alkohol zur heissen wässrigen Lösung erstarrt die Flüssigkeit schnell zu einer aus feinen gelben seideglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse. Diese letzteren wurden analysirt.

0,492 g Salz lufttrocken lieferten bei 150° 0,027 H_2O .

0,3067 g " wasserfrei " 0,3147 CO_2 und 0,075 H_2O .

0,160 g " " " 0,0625 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,67	5,48
Kohlenstoff	28,04	27,98
Wasserstoff	2,33	2,70
Baryum	22,87	23,00.

Diamidobenzylsulfonsäure, $C_6H_5(NH_2)_2CH_2SO_3H$. — Die ammoniakalische Lösung der reinen Dinitrosäure wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann abgedampft und nach Entfernung des Schwefels mit Eisessig gefällt. Der gelbe krystallinische Niederschlag bildete nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle fast farblose, büschelförmig vereinigte seideglänzende Nadeln. Sie lösen sich eben so leicht in Säuren wie in Alkalien, doch konnten krystallisirte Verbindungen nicht erhalten werden. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlen sie, ohne zu schmelzen. — Salpetersaures Silber bringt in der ammoniakalischen Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich sehr rasch, namentlich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit schwärzt.

0,2697 g lieferten 0,417 CO_2 und 0,1325 H_2O .

0,3315 g „ 35,5 cbcm (0° und 760 mm) = 0,0446 N.

0,262 g „ 0,815 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	41,58	42,16
Wasserstoff	4,95	5,46
Stickstoff	13,86	13,47
Schwefel	15,84	16,12.

Es fehlte mir die Zeit, die Untersuchung der Dinitro- und Diamidosäure weiter fortzusetzen, auch die folgenden Versuche können nur als Fingerzeige für spätere Untersuchungen dienen.

Benzylthiosulfonsäure versuchte ich durch Eintragen des Chlorürs der Benzylsulfonsäure in Schwefelammonium darzustellen. Das Chlorür (Schmelzpunkt 92°) löste sich langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf und nach dem Eindampfen wurde das Filtrat, da Säuren keinen Niederschlag hervorbrachten, mit Barythydrat bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, dann der überschüssige Baryt mit Kohlensäure

gefällt und das Filtrat concentrirt. Es setzten sich nach dem Erkalten ein weisses, in Wasser fast nicht wieder lösliches Pulver und weisse Nadeln ab, die so viel als möglich mechanisch von einander getrennt wurden. Die Baryumbestimmung dieser Nadeln lieferte 28,7 pC. Ba, ein Baryumgehalt, der in der Mitte zwischen denen des

benzylsulfinsauren Baryums, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2]_2\text{Ba} = 30,6 \text{ pC.}$, und *benzylthiosulfons. Baryums*, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{S}]_2\text{Ba} = 26,8 \text{ pC.}$ liegt. Ich will bemerken, dass schon Otto und Lühders *) aus dem Benzylsulfonchlorür mit Zinkstaub und auch mit Natriumamalgam die Benzylsulfonsäure erhalten haben.

Die *Amidobenzylthiosulfonsäure* aus dem Nitrobenzylsulfonchlorür mit Schwefelammonium zu gewinnen gelang nicht. Es wurde eine Baryumverbindung genau eben so wie oben beschrieben dargestellt, die aber auch aus sehr concentrirter wässriger Lösung nicht krystallisirte. Nach Zusatz von Alkohol schied sich ein braungelber flockiger Körper ab, der sich in Wasser nicht wieder löste und durch Waschen mit Wasser nicht von anhängendem Chlorbaryum befreit werden konnte.

Um noch im Benzolkern ein H durch SO_3H zu ersetzen, wurde benzylsulfonsaures Baryum in rauchender Schwefelsäure gelöst und noch einige Zeit erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Die wässrige Lösung hinterliefs beim Eindampfen einen zähen, nicht krystallisirenden Rückstand und Alkohol fällte aus der wässrigen Lösung einen amorphen Körper, dessen Baryumgehalt bei wiederholtem Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol sich änderte. Auch das aus dieser Baryumverbindung dargestellte Kaliumsalz krystallisirte nicht.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1287.