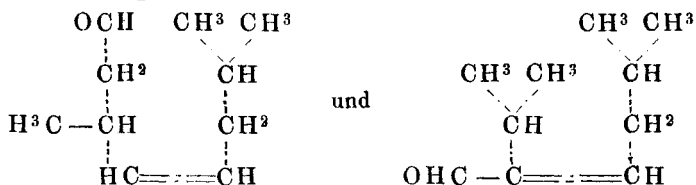


des Verhaltens gegen Oxydation, über das wir demnächst berichten werden, nur folgende zwei Formeln in Betracht kommen können.



In ähnlicher Weise wird auch die Bildung der Verbindung II zu erklären sein. Welche dieser beiden Formeln der Verbindung I in Wirklichkeit zukommt, das bleibt vorderhand unentschieden, ebenso wie die Frage, ob die Verbindungen I und II direct aus Amylaldehyd entstehen, oder erst aus Verbindung III und höheren Condensationsprodukten gebildet werden.

Schwieriger ist es, eine Erklärung für das Condensationsprodukt III zu geben. Wir glauben zwar auch hierfür eine solche gefunden zu haben, welche sich in einfacher Weise den bis jetzt bekannten Thatsachen anschliesst, halten jedoch mit deren Mittheilung noch so lange zurück, bis wir uns durch wiederholte Versuche von der Existenz dieser Verbindung vollständig überzeugt und über weitere Eigenschaften derselben ins Klare gesetzt haben.

(5) Stuttgart. I. chem. Laborat. März.

108. C. Böttiger: Zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- und Triderivaten des Benzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute zu Bonn.)

(Eingegangen am 22. März.)

Durch meinen Abgang von der Universität sehe ich mich genöthigt, die in diesen Berichten VII, 1778 angekündigte Arbeit abzugeben. Für deren weitere Ausführung im hiesigen Laboratorium habe ich Sorge getragen, und erlaube mir gegenwärtig über die bis jetzt erzielten Resultate in kurzen Zügen zu referiren.

Im Allgemeinen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die von mir eingeschlagenen Reactionen zur Erforschung der Stellung der Seitenketten nicht ausreichen, dass, beeinflusst durch die Höhe der Temperatur und die Natur des Reagens, Umlagerungen statthaben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern sowohl die Sulfometa- als parabrombenzoësäure die bereits von Sennhofer und Barth aus der Disulfobenzoësäure auf gleichem Wege erhaltene Dioxybenzoësäure. Dieselbe wurde an ihrer Krystallform, ihrem Wassergehalte (es entweichen $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O bei 110°), ihrer Löslichkeit in Wasser erkannt.

Sie liefert mit Eisenchlorid keine farbige Reaction. Die genannten Forscher bestimmten den Schmelzpunkt der Säure als „über 220° liegend“ und constatirten Zersetzung beim Schmelzen unter gleichzeitiger Sublimation. Meine Säure schmilzt bei 232—233° und zeigt in ihrem Verhalten Uebereinstimmung.

Das Resultat der Schmelze der Sulfometabrombenzoësäure mit ameisensaurem Natron habe ich bereits früher mitgetheilt. Es bildet sich Trimesinsäure. Die Sulfoparabrombenzoësäure (als Kalisalz) der gleichen Behandlung unterworfen führt zu höchst beachtenswerthen Resultaten. Die nach bekannter Weise abgeschiedene Säure zersetzt sich unter Kohlensäureentwicklung beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist. Direct durch Verdunsten des Aethers erhaltene, als auch aus Wasser umkrystallisirte Säure sublimirt unter Hinterlassung geringer Schwärzung, und zeigen nur die sich zuletzt verflüchtigenden Antheile geringe Schmelzung. In Röhrchen auf 300° erhitzt konnte nichts von Schmelzen constatirt werden.

Auch das Baryumsalz zersetzt sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung (behufs Reinigung) unter Abspaltung von kohlensaurem Baryt und Ausscheidung eines selbst in heissem Wasser schwer löslichen Salzes. Durch aufeinanderfolgendes Abdampfen auf dem Wasserbade, Aufnehmen mit wenig kaltem Wasser, Entfernen des Ungelöstbleibenden gelang es mir, ein in Nadeln krystallisirendes, leicht lösliches, rein aussehendes Salz zu gewinnen. Die Wasser- und Baryumbestimmung ergab mit Sicherheit die Abwesenheit einer Tricarbonsäure, gewährte jedoch keinen Schluss über die Natur der Säure zu ziehen.

Ich vermurthe, dass die ursprünglich entstandene Tricarbonsäure theilweise in Terephthalsäure übergegangen ist, überlasse aber die Entscheidung dieser Frage meinem Nachfolger.

Ich versuchte das ameisensaure durch oxalsaures Natron zu ersetzen, hatte jedoch in Folge der anzuwendenden hohen Temperatur geringen Erfolg. Es hinterbleibt eine sehr kleine Menge einer in Wasser schwer löslichen Säure, die nicht untersucht wurde. Die Abspaltung des Broms und der Sulfogruppe und ihr Ersatz durch Carboxyl erfolgen wahrscheinlich im nämlichen Augenblicke, in welchem das ameisensaure Natron unter Verlust von Wasserstoff in oxalsaures Salz übergehen will. —

Die Behandlung der beiden Sulfobromsäuren mit Natriumamalgam führte einstweilen noch nicht zum gewünschten Resultate. Es wird nicht allein das Brom, sondern zum grössten Theil auch die Sulfogruppe eliminirt; ein kleinerer Theil der letzteren wird reducirt zu SO_2 , OH und SH, der Rest bildet die gewünschte Substanz. —

Die Oxydation der Toluolsulfosäuren mit Chromsäure gelingt bei einiger Vorsicht. Die erhaltenen Sulfobenzoësäuren lassen sich mit

Hülfe der sauren Baryumsalze trennen. Ich wies die Orthosäure nach durch Schmelzen ihres Kalisalzes mit Kali- und Natronhydrat; in jedem Falle erhielt ich Salicylsäure. —

Von der Sulfoparabrombenzoësäure habe ich noch dargestellt und untersucht das Blei-, Zink-, Magnesium-, Kalk-, Silber- und Kaliumsalz, und zeichnen sich namentlich das Blei- und Magnesiumsalz durch Schönheit der Krystallform aus.

Bonn, 5. März 1875.

109. M. Hayduck: Ueber eine neue Amidosulfotoluolsäure.

(Eingegangen am 22. März.)

Bekanntlich bilden sich bei Behandlung des Toluols mit rauchender Schwefelsäure, Nitriren der Sulfotoluolsäuren und Reduciren der Nitrosulfotoluolsäuren zwei Amidosäuren, — Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure —, welche schon genau untersucht sind. In den Mutterlaugen, aus welchen sich die Paramidoorthosulfotoluolsäure abgeschieden hat, ist nun noch eine dritte Säure in sehr geringer Menge enthalten, die von dem sie begleitenden Salmiak durch Waschen mit wenig kaltem Wasser befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Diese Amidosulfotoluolsäure, $C_7H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_3H \end{smallmatrix} \right.$, H_2O , krystallisirt in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die sehr leicht in heissem Wasser und auch ziemlich reichlich in kaltem Wasser löslich sind.

Das Bariumsalz, $\left[C_7H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\} \right]_2 Ba$, wird durch Weingeist aus der concentrirten, wässrigen Lösung in feinen Blättchen gefällt.

Das Bleisalz zersetzt sich vollständig beim Eindampfen seiner Lösung.

Zur Darstellung der Diazoverbindung muss die Säure in kalt gehaltenem, absoluten Alkohol suspendirt werden. Beim Einleiten salpetriger Säure entsteht dann ein dicker Krystallbrei, der abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Diazoverbindung bildet feine, mikroskopische Nadeln, die sich beim Erwärmen mit Alkohol, Wasser und Säuren unter Stickgasentwicklung zersetzen. Bromwasserstoffsäure setzt sich mit ihr um zu

Bromsulfotoluolsäure, deren

Bariumsalz $\left[C_7H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} Br \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\} \right]_2 Ba$, H_2O zusammengesetzt ist und in kleinen, kugelförmigen Massen anschiesst.

Das Chlorür der Bromsulfotoluolsäure ist ein allmählig krystallinisch erstarrendes Oel.