

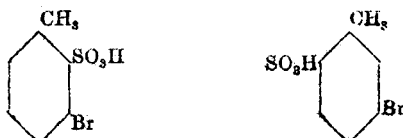
muspapier in die Flüssigkeit, so tritt Rothfärbung desselben ein, so bald alles Paratoluidin als Oxalat gefällt ist; die dann noch zugesetzte Oxalsäure bildet in Aether lösliches oxalsaures Orthotoluidin, welches Lackmuspapier röthet.

Noch genauer wird die Bestimmung, wenn zur ätherischen Lösung der Basen mehr Oxalsäurelösung gesetzt wird, als zur Umwandlung beider in die Oxalate erforderlich ist. Man filtrirt vom ausgeschiedenen oxalsauren Paratoluidin, wäscht den Niederschlag mit etwas Aether nach, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und titrirt nach Zusatz von Lackmustinctur mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge. Die Differenz zwischen der jetzt gefundenen und der anfangs hinzugefügten Menge Oxalsäure giebt die vom Paratoluidin gebundene Quantität an.

## 88) Ueber die Metabromorthosulfotoluolsäure;

von Dr. E. Weckwarth.

Die Sulfosäuren des Metabromtoluols sind schon von Wroblevsky\*) durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Metabromtoluol dargestellt worden. Von den dabei entstehenden drei Säuren müssen zwei,  $\alpha$  und  $\beta$ , die Constitution



besitzen, denn beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferten beide Salicylsäure; die dritte ( $\gamma$ ) Säure gab bei gleicher Behandlung kein bestimmtes Resultat, es läßt sich daher noch nicht ent-

\*) Diese Annalen **168**, 166.

scheiden, ob die Sulfurylgruppe in ihr die Stelle 4 oder 5 einnimmt.

Um zu einer Metabromsulfotoluolsäure von bestimmter Constitution zu gelangen, ging ich von der von Jensen \*) untersuchten Paramidoorthosulfotoluolsäure aus, welche bei Behandlung mit Brom, auch wenn dieses in großem Ueberschuss angewandt wird, nur eine Monobromamidossulfotoluolsäure liefert, deren Constitution dem Schema



entspricht.

Die Paramidoorthosulfotoluolsäure lässt sich durch Erwärmen des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure darstellen, worüber v. Pechmann in einer folgenden Abhandlung ausführlich berichten wird.

Sie entsteht ferner bei der Reduction der Paranitroorthosulfotoluolsäure mit Schwefelammonium. Jensen übergoss festes Paranitrotoluol mit reiner Schwefelsäure und leitete so lange Schwefelsäureanhydrid unter Erwärmung hinzu, bis eine Probe in Wasser sich klar auflöste; die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryum oder kohlensaurem Blei behandelt, das paranitrosulfotoluolsaure Baryum oder Blei in das Ammoniumsalz verwandelt und dieses auf bekannte Weise mit Schwefelammonium reducirt.

Nach zahlreichen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuchen kann ich das folgende Verfahren als das vorteilhafteste zur Darstellung größerer Mengen der Paramidoorthosulfotoluolsäure und der Orthoanudoparasulfotoluolsäure empfehlen.

\*) Inauguraldissertation, Greifswald 1873.

In eine Anzahl Literkolben werden je 200 CC. Toluol und 200 CC. rauchender Schwefelsäure gebracht und durch Umschütteln mit einander vereinigt. Das Schütteln muss anfangs vorsichtig, zuletzt heftiger geschehen, weil zu Anfang eine bedeutende Erhöhung der Temperatur eintritt und erst wenn diese wieder sinkt die Lösung der letzten Antheile des Toluols durch innigere Berührung mit der Schwefelsäure befördert werden muss. Nach etwa einer Stunde ist in der Regel die Verbindung des Toluols mit der Schwefelsäure vollendet und ein dickflüssiges oder auch krystallinisch erstarrtes Gemenge von Ortho- und Parasulfotoluolsäure entstanden. Zu diesem Gemenge setzt man tropfenweise Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, wobei nach jedem Zusatz tüchtig umgeschüttelt und mit weiterem Zusatz gewartet wird, bis die sehr heiss gewordene Mischung sich wieder abgekühlt hat. Die Einwirkung der Salpetersäure ist vollendet, wenn auch nach Zusatz einer grösseren Menge derselben keine Erwärmung mehr wahrnehmbar ist. Die beiden Sulfosäuren sind durch diese Operation in Paranitroorthosulfotoluolsäure und Orthonitroparasulfotoluolsäure übergeführt.

Man gießt sie unter Umrühren in etwa das sechsfache Vol. Wasser, colirt nach mehrstündigem Stehen von etwas abgeschiedenem Binitrotoluol und neutralisirt mit Kalkhydrat. Der gefällte Gyps wird auf einem Spitzbeutel gesammelt nach dem Abfließen der Flüssigkeit nochmals mit heissem Wasser angerührt, wieder auf den Spitzbeutel gebracht und zuletzt tüchtig abgepresst. Zur Trennung der beiden Nitrosulfotoluolsäuren können mehrere Wege eingeschlagen werden.

Es wird entweder die Flüssigkeit, welche die Calciumsalze enthält, zur Krystallisation verdampft und das zuerst anschliessende orthonitroparasulfotoluolsaure Calcium von dem später herauskrystallisirenden paranitroorthosulfotoluolsauren Calcium getrennt; da aber die Differenz in der Löslichkeit beider

Calciumsalze nicht sehr groß ist, so muß in der Regel mit den aus ihnen dargestellten Amidosulfosäuren noch ein Trennungsverfahren eingeschlagen werden.

Oder man fällt mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung der Calciumsalze das Calcium, neutralisirt mit kohlensaurem Blei und trennt die beiden Bleisalze durch Krystallisation. Das orthonitroparasulfotoluolsäure Blei ist so viel schwerer löslich als das Salz der anderen Säure, daß sich die Trennung leicht vollständig bewirken läßt.

Aus der heißen Lösung der Calcium- oder Bleisalze wird mit kohlensaurem Ammonium kohlensaures Calcium oder Blei gefällt, das Filtrat mit concentrirtem wässrigem Ammoniak vermischt und nun ein rascher Strom Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Es ist nicht leicht zu erkennen, wann genügend Schwefelwasserstoff eingeleitet ist. Zu Anfang findet Erwärmung statt und es scheidet sich Schwefel in reichlicher Menge aus, bald kühlt sich die Flüssigkeit wieder ab und es ist keine Reaction mehr wahrzunehmen. In der Regel wurde dann bis zum folgenden Tage stehen gelassen und nun nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Reduction als beendet angesehen, wenn durchaus keine Temperaturerhöhung mehr wahrzunehmen war.

Die Lösung wird in Schalen abgedampft, bis alles Schwefelammonium verflüchtigt ist, vom abgeschiedenen Schwefel filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction vermischt. Nach 12 Stunden haben sich die beiden Säuren Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure fast vollständig abgeschieden, die Mutterlaugen enthalten neben viel Salmiak nur noch geringe Mengen derselben, die sich durch Abdampfen u. s. w. nur mühsam vom Salmiak befreien lassen und immer dunkel gefärbt erscheinen. Hat man die schon vorher vollständig getrennten Nitrosäuren mit Schwefelammonium behandelt, so gewinnt man natürlich

auch sogleich die reinen Amidosäuren, welche nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollkommen farblos sind.

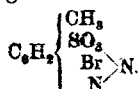
Waren dagegen die Nitrosäuren nicht ganz rein, wenn man sie z. B. nur als Calciumsalze getrennt hatte, so wird jede der Amidosäuren mit der andern verunreinigt sein. Man verwandelt sie dann durch Auflösen in Barytwasser in die Baryumsalze, verdunstet die Lösung in Wasserbade bis eine Salzkruste auf der Oberfläche sich bildet und lässt mehrere Tage stehen. Die erste Krystallisation von reinem orthoamidoparasulfotoluolsaurem Baryum wird herausgenommen, die Mutterlauge wieder eingedampft, stehen gelassen u. s. w., und dieses so oft wiederholt, bis sich auch bei längerem Stehen keine Krystalle mehr bilden. In der Mutterlauge ist dann nur noch das sehr leicht lösliche paramidoorthosulfotoluolsaure Baryum. Die Baryumsalze werden in heissem Wasser gelöst und mit der genau hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure das Baryum gefällt; das heisse Filtrat setzt beim Erkalten die Säuren ab.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure lassen sich leicht an der Krystallform unterscheiden, erstere krystallisirt in Nadeln und Prismen, letztere in Rhomboëdern. Ferner wird die wässrige Lösung der Orthoamidosäure in der Wärme durch Eisenchlorid dunkel violett, die Paramidosäure roth gefärbt. Trägt man in einige Tropfen rauchender Salpetersäure etwas fein gepulverte Orthoamidosäure, so löst sie sich ohne Färbung und nach dem Verdünnen mit Wasser entsteht, wenn die Lösung concentrirt ist, ein Niederschlag; beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung färbt sie sich nur gelb. Die Paramidosäure löst sich ebenfalls in rauchender Salpetersäure, giebt aber mit Wasser verdünnt keinen Niederschlag und kocht man die verdünnte Lösung, so tritt blutrothe Färbung ein.

Zu den von mir beabsichtigten Versuchen diente mir die Paramidoorthosulfotoluolsäure. Sie wurde durch Zusatz von Brom zu ihrer heißen wässerigen Lösung in die einfach gebromte Säure verwandelt, welche sich zum Theil schon beim Erkalten, zum Theil nach dem Abdampfen der von Bromwasserstoff stark sauren Lösung in Nadeln abschied. Jensen hat diese Säure schon beschrieben und ich kann seine Angaben vollständig bestätigen. In dieser Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure ersetzte ich nach der Methode von Griess die Gruppe  $\text{NH}_2$  durch  $\text{H}$  und gelangte so zu der Metabromorthosulfotoluolsäure.

Die fein zerriebene gebromte Säure wurde in wenig Wasser suspendirt und mehrere Stunden salpetrige Säure durch den Brei geleitet; die Einwirkung schien nur sehr langsam vor sich zu gehen und Erwärmung konnte nicht wahrgenommen werden. Weit besser ging die Reaction, als die fein gepulverte Säure in absolutem Alkohol vertheilt und dann salpetrige Säure eingeleitet wurde. Der Brei wurde krystallinisch, nahm eine hellrothe Farbe an und wurde dann auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

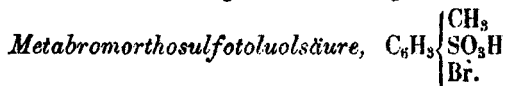
Die Zusammensetzung dieser *Diazoverbindung* ist:



Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie. Von Wasser wird sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen unter Stickgasentwicklung und Bildung von Bromsulfokresolsäure zersetzt. Dieses Verhalten wurde zur Analyse benutzt.

0,273 Grm. lieferten 22 CC. N bei 10°,5 und 788 Mm. entsprechend 9,97 N; obige Formel verlangt 10,10 N.

Mit absolutem Alkohol zerlegt sich die Diazoverbindung beim Erwärmen unter Stickgasentwicklung und Bildung der



Diese Zersetzung erfolgt weit leichter als bei den meisten ähnlichen Diazoverbindungen schon beim Erwärmen mit Alkohol im offenen Gefäß und nicht erst wenn der Siedepunkt durch Eintauchen des Ableitungsrohrs in eine Quecksilbersäule erhöht worden ist. Die stark gefärbte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft und der zurückbleibende braune Syrup — der keine Neigung zu krystallisiren zeigte — mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Blei gekocht. Das gut krystallisirende Bleisalz wurde zur Darstellung der übrigen Verbindungen benutzt.

Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als schwach gelb gefärbter Syrup, der in der Kälte krystallinisch erstarrt. Unter dem Mikroskop lassen sich deutlich ausgebildete weißse rhombische Tafeln erkennen, die sehr zerfließlich sind.

Aus den Salzen scheint die Identität dieser Säure mit der  $\beta$ -Säure Wroblevsky's hervorzugehen, obgleich nicht immer derselbe Krystallwassergehalt gefunden wurde. Es spricht hiefür auch die Aehnlichkeit der bei Behandlung mit Salpetersäure aus beiden Säuren entstehenden Nitroverbindungen.

*Metabromsulfotoluolsaures Kalium*,  $C_7H_5BrSO_3K, H_2O$ . — Dünne große rhombische Tafeln, schwach gelblich gefärbt und glänzend. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  entweicht das Krystallwasser und sie werden matt.

0,433 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei  $150^\circ$  0,026 Wasser

0,356 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0,104  $SO_4K_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,86	6,00
Kalium	13,56	12,23

Wroblevsky beschreibt sein Kaliumsalz ebenso, giebt aber keinen Krystallwassergehalt an.

*Metabromsulfotoluolsaures Natrium*,  $C_7H_5BrSO_3Na, \frac{1}{2}H_2O$ .

— Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung stark

glänzende gelbe Schuppen, aus Weingeist zerfließliche Warzen; in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst in höherer Temperatur.

0,154 Grm. aus Wasser angeschossen verloren 0,005 Wasser.

0,149 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,0875  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,19	3,24
Natrium	8,42	8,12

*Metabromsulfotoluols. Baryum*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3)_2\text{Ba}$ ,  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

— Feine rosettenförmig gruppierte Blättchen oder silberglänzende weiße Schuppen, sehr leicht löslich in Wasser. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure  $1\frac{1}{2}$  Mol., bei  $160^\circ$  den Rest des Wassers.

0,173 Grm. verloren bei  $160^\circ$  0,0115 Wasser.

0,1615 Grm. trockenes Salz lieferten 0,0694  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,59	6,64
Baryum	21,50	21,61

Wroblevsky giebt den Wassergehalt nur zu  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  an.

*Metabromsulfotoluols. Strontium*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3)_2\text{Sr}$ ,  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

— Feine glänzende gelbe Nadeln, gemengt mit einigen Schüppchen. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure 1 Mol., bei  $160^\circ$  den Rest des Wassers.

0,6535 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei  $160^\circ$  0,475 Wasser.

0,346 Grm. trockenes Salz lieferten 0,106  $\text{SO}_4\text{Sr}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,13	7,27
Strontium	14,89	14,63

*Metabromsulfotoluols. Kupfer*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{BrSO}_3)_2\text{Cu}$ ,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

— Zeisiggrüne glänzende Blättchen, bei sehr langsamer Krystallisation solide Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. Absoluter Alkohol fällt das Salz aus der wässrigen Lösung in grünlichblauen Körnern.

0,384 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei  $150^\circ$  0,006 Wasser.

0,375 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,052 Kupferoxyd.



	Berechnet	Gefunden
Wasser	1,57	1,56
Kupfer	11,19	11,04

*Metabromsulfotoluolsaures Blei.* Das Salz wurde in zwei Formen mit verschiedenem Krystallwassergehalt gewonnen.

1.  $(C_7H_5BrSO_3)_2Pb$ ,  $3\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe zarte Säulen, die sich zu Warzen gruppieren, über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}H_2O$ , bei  $150^\circ$  den Rest verlieren und dabei zu einem weissen Pulver zerfallen

1,9837 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei  $150^\circ$  0,1615 Wasser.

0,321 Grm. wasserfreies Salz lieferte 0,189  $SO_4Pb$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,18	8,19
Blei	29,27	29,56

2.  $C_7H_5BrSO_3)_2Pb$ ,  $5H_2O$ . Heitgelbe, stark glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure Farbe und Glanz unter Verlust von  $1H_2O$  einbüßen; der Rest des Wassers entweicht bei  $150^\circ$  und bei  $180^\circ$  tritt Zersetzung ein.

0,547 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei  $150^\circ$  0,061 Wasser.

0,444 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei  $150^\circ$  0,050 Wasser.

0,393 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1662  $SO_4Pb$ .

0,565 Grm. wasserfreies Salz lieferten nach Entfernung des Bleies beim Erhitzen mit Salpetersäure auf  $200^\circ$  0,300  $AgBr$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,20	11,15 11,29
Blei	29,27	28,92
Brom	22,63	22,59.

Wroblevsky fand in seinem Bleisalz nur  $3H_2O$ .

*Metabromsulfotoluolchlorür*,  $C_7H_5BrSO_2Cl$ . Das trockene Natriumsalz wurde mit dem gleichen Gewicht Phosphorchlorid gelinde erwärmt, nach beendigter Reaction das Product mit Wasser gewaschen und das zurückbleibende eigenthümlich riechende Oel in Aether gelöst. Aus der ätherischen Lösung setzte sich beim Verdunsten das Chlorür ölförmig ab, erstarrte jedoch in einer Kältemischung zu einer strahligh krystallinischen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

*Metabromsulfotoluolamid*,  $C_7H_5BrSO_2NH_2$ . -- Das Chlorür

wurde mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, im Wasserbade bis zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt und die abgeschiedene Krystallmasse mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Das Amid bildet feine weisse Nadeln, nach dem Trocknen fast wie Baumwolle aussehend, sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich und daraus in glänzenden Schuppen anschießend, ziemlich leicht in Chloroform löslich und daraus in gelben soliden Nadeln krystallisirend; concentrirte Schwefelsäure löst das Amid leicht.

Die aus Wasser angeschossenen feinen Nadeln schmolzen bei  $155^{\circ}$ , die aus Aether und Weingeist abgeschiedenen Schuppen bei  $154^{\circ}$  und die aus Chloroform angeschossenen soliden gelben Nadeln bei  $165^{\circ}$ , und als diese letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden, aus welchem sich wieder weisse zarte Nadeln absetzten, lag der Schmelzpunkt bei  $162^{\circ}$ . Durch das Umkrystallisiren aus Chloroform scheint eine Verunreinigung entfernt zu sein und glaube ich den Schmelzpunkt des reinen Amids bei  $162^{\circ}$  bis  $165^{\circ}$  annehmen zu müssen.

*Nitrometabromorthosulfotoluolsäure.* Einige Salze dieser Säure wurden durch Behandeln der Salze der Metabromsulfotoluolsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt.

*Nitrometabromsulfotoluols. Natrium,  $C_7H_5Br(NO_2)SO_3Na$ .* — Das Natriumsalz der Bromsulfotoluolsäure wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen, nach Zusatz von Wasser zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Glanzlose gelbe Körner, die kein Krystallwasser enthalten und sich leicht in Wasser lösen.

*Nitrometabromsulfotoluols. Baryum,  $[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]_2Ba, 3\frac{1}{2}H_2O$ .* — Das bromsulfotoluols. Baryum wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen, die Salpetersäure im Wasserbade

verjagt und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug hinterliefs beim Eindampfen die freie Nitrosäure, die mit Barywasser neutralisirt und zur Krystallisation verdunstet wurde. Helligelbe glänzende, rosettenartige gruppirte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

0,228 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,018 Wasser.  
0,210 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,059  $\text{SO}_3\text{Ba}$ .

Berechnet	Wasser	Baryum
7,97	18,84	
Gefunden	7,59	18,61

*Nitrometabromsulfotoluols. Calcium.*  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ca}$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$ . — Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und das eingedampfte Filtrat aus Alkohol umkrystallisirt. Große gelbe schwach glänzende Säulen.

0,357 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,046 Wasser.  
0,213 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,047  $\text{SO}_3\text{Ca}$ .

Wasser	Calcium
12,50	6,34
12,86	6,17

Zum Schluß will ich hier noch einige Beobachtungen anführen, welche ich selbst nicht weiter verfolgen konnte, die aber zu ausführlicheren Arbeiten im hiesigen Laboratorium Veranlassung gegeben haben.

Beim Kochen der freien Metabromorthosulfotoluolsäure mit feuchtem Silberoxyd, um das Silbersalz darzustellen, schied sich sogleich Bromsilber ab und es bildete sich eine Kresolsulfosäure, deren Kaliumsalz in schönen derben Nadeln krystallisirt. Dasselbe Verhalten zeigte die Orthobrommethylsulfosäure, nur mußte zur vollständigen Entfernung des Broms eine concentrirtere Lösung mit Silberoxyd gekocht werden. Auch beim Eindampfen der Lösung der Metabrom-

paramidoorthosulfotoluolsäure so wie der Metabromparakresol-orthosulfosäure mit Silberoxyd wird alles Brom fortgenommen.

Es ist gewiss eine bemerkenswerthe Erscheinung, daß das unter anderen Verhältnissen so fest im Benzolkern zurückgehaltene Brom sich mit Leichtigkeit durch wechselseitige Zersetzung austauschen läßt, wenn noch eine grössere Anzahl Wasserstoffatome des Benzols durch Radicale ersetzt worden ist. Bei Fortnahme des Broms mit Silberoxyd scheint an dessen Stelle immer HO zu treten; diese Reaction deutet daher einen bequemen Weg zur Darstellung verschiedener Kresolverbindungen von bestimmter Constitution an.

---

Die Amidosulfosäuren zeigen gegen rauchende Salpetersäure ein eigenthümliches Verhalten, sie werden von derselben in Nitrodiazoverbindungen \*) verwandelt.

Die getrocknete und fein gepulverte *Paramidoorthosulfotoluolsäure* löst sich beim Eintragen in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure ohne Gasentwicklung und Färbung auf, nur bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Lösung eine rothe Farbe an. Wird die Flüssigkeit in flachen Schalen über Kalk der Verdunstung überlassen, so scheiden sich grosse gut ausgebildete Krystalle von der Farbe des Nitroprussidnatriums ab, die alle Eigenschaften der Diazoverbindungen besitzen. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech und zerlegen sich mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen unter Stickgasentwicklung und Bildung einer Nitrokresolsulfosäure.

0,112 Grm. lieferten 11 CC. N bei 10°,5 und 783 MM., entsprechend 11,47 pC. N.

---

\*) Die Nitrodiazoverbindungen der Orthoamidoparasulfotoluolsäure, der Paramidoorthosulfotoluolsäure und Paramidometasulfotoluolsäure werden jetzt untersucht. Limpricht.

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{N} \end{Bmatrix} \text{N}$  verlangt 11,52 pC. N.

Das Bleisalz der Nitrokresolsulfosäure lieferte 47,71 pC. Pb., die Rechnung verlangt 47,26 pC.

Die *Metabromparamidoorthosulfotoluolsäure* giebt bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine rothe Lösung aus welcher nach vorsichtigem Verdünnen mit wenig Wasser bei längerem Stehen gelb gefärbte glänzende Blättchen sich abscheiden. Diese verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech, lösen sich in Wasser unter Stickgasentwicklung und Bildung einer Nitrobromkresolsulfosäure und zersetzen sich auch leicht beim Erwärmen mit Weingeist.

0,167 Grm lieferten 11,5 CC. N bei 10°, 5 und 776 MM., entsprechend 8,44 pC. N.

Die Formel  $\text{C}_6\text{H} \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{N} \\ \text{Br} \end{Bmatrix} \text{N}$  verlangt 8,67 pC.

Das Bleisalz der Nitrobromkresolsulfosäure lieferte 40,26 pC Pb., die Rechnung verlangt 40,01 pC.

Greifswald, den 30. März 1874.