

	Berechnet	Gefunden	
C	28.57 pCt.	28.45 pCt.	( $\gamma$ -Säure)
S	12.70 -	12.56 -	( $\beta$ -Säure)
N	5.56 -	5.64 -	( $\alpha$ -Säure)
H	2.38 -	2.43 -	( $\gamma$ -Säure)
Br	31.74 -	31.51 -	( $\beta$ -Säure)
O	19.05 -	—	
H <sub>2</sub> O	—	0.40 -	( $\gamma$ -Säure).

100 Theile Lösung bei 21° enthält 2.55 Theile  $\beta$ -Säure,  
 - - - - 17° - 2.61 -  $\alpha$ -Säure,  
 - - - - 22° - 2.54 -  $\gamma$ -Säure.

Baryumsalz,  $(C_6H_3Br.NH_2.SO_3)_2Ba + 3H_2O$ . (Farblose oder weisse Warzen oder derbe Nadeln, die leicht bräunlich werden.)

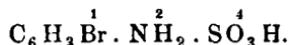
	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	7.79 pCt.	7.65 pCt.	( $\gamma$ -Säure)
H <sub>2</sub> O	7.79 -	7.49 -	( $\beta$ -Säure)
Ba	21.44 -	21.41 -	( $\gamma$ -Säure).

100 Theile Lösung enthalten bei 17—18° 6.12 Theile trocknes Salz ( $\gamma$ )  
 - - - - 17° 5.86 - - - ( $\beta$ ).

Kaliumsalz,  $C_6H_3Br.NH_2.SO_3K + H_2O$ , bildet gebliche sechsseitige Nadeln.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	5.84 pCt.	5.76 pCt.	( $\alpha$ )
N	4.55 -	4.71 -	( $\alpha$ )
H <sub>2</sub> O	5.84 -	5.98 -	( $\beta$ ).

In Betracht der vollkommenen Uebereinstimmung zwischen den  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verbindungen in allen untersuchten Eigenschaften, nämlich Aussehen, Krystallwassergehalt und Löslichkeit ist es nicht zu bezweifeln, dass die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säuren identisch sind; sie besitzen also die Formel:



Bonn, 13. November 1880.

#### 496. Lancelot W. Andrews: Zur Kenntniss der Bromorthonitrobenzolsulfosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]  
 (Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Post und Augustin<sup>1)</sup> haben eine Bromorthonitrobenzolsulfosäure aus Bromorthonitrobenzol und rauchender Schwefelsäure darge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1559.

stellt, welche Augustin <sup>1)</sup> für eine Isomere der von Goslich <sup>2)</sup> aus Parabrombenzolsulfosäure und Salpetersäure gebildeten Verbindung hält. Da es mir wahrscheinlich erschien, dass die beiden Säuren identisch sind, obwohl die Angaben über ihre Eigenschaften von einander etwas abweichen, so habe ich beide, wie auch ihre Amidoderivate verglichen und theile die meine Vermuthung bestätigenden Resultate mit.

Das Orthobromnitrobenzol wurde genau nach der Vorschrift von Hübner und Alsberg <sup>3)</sup> bereitet. Es wurde gefunden, dass die langwierige Trennung der Ortho- und Paraverbindungen durch fraktionirte Krystallisation, welche oft in Folge kleiner Mengen eines anhaftenden Oeles Schwierigkeiten bietet, durch vorherige Destillation des rohen Nitrirungsprodukts erleichtert werden kann. Das Orthobromnitrobenzol schmolz bei 39—41½° und siedete bei 260—263°. Die Sulfurirung desselben (6 Th.) lässt sich sehr schön in einer Stunde mit krystallisirter Pyroschwefelsäure (10 Th.) ausführen.

Die Eigenschaften der Salze wurden mit den Angaben Augustin's übereinstimmend gefunden.

Kaliumsalz,  $C_6H_3Br.NO_2.SO_3K$  (wasserfrei), 100 Th. gesättigter Lösung von 15° enthalten 988 Th. Salz.

Baryumsalz,  $(C_6H_3Br.NO_2.SO_3)_2Ba + H_2O$ .

I. 100 Th. Lösung enthalten bei 15° 1.677 Th. wasserfreies Salz

II. 100 - - - - - 15° 1.682 - - - -

	Berechnet	Gefunden		
H <sub>2</sub> O	2.51	2.60	2.49	2.61 pCt.

Zinksalz,  $(C_6H_3Br.NO_2.SO_3)_2Zn + 2H_2O$ .

Spröde farblose Nadeln, deren zwei Molecüle Krystallwasser nur sehr schwierig bei 180—200° entweichen.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	5.45	4.93 pCt.	

Das Kupfersalz,  $(C_6H_3Br.NO_2.SO_2)_2Cu + 9\frac{1}{2}H_2O$ , ist sehr charakteristisch. Es bildet oft zolllange, zuweilen zu Bündeln vereinigte, sehr hellsmaragdgrüne Nadeln, die leicht verwittern und in wasserfreiem Zustande nahezu farblos sind.

	Berechnet	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	21.47	21.21	21.35 pCt.

Das Chlorid der Säure,  $C_6H_3Br.NO_2.SO_2Cl$ , scheint keinen bestimmten Schmelzpunkt zu besitzen, sondern erweicht allmählich zwischen 40—50°. Man erhält aus demselben durch Behandlung mit

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Göttingen, 1875, 19.

) Ann. Chem. 180, 98.

) Ann. Chem. 156, 311.

kohlensaurem Ammoniak und oft wiederholtes Umkrystallisiren des Produkts das Amid  $C_6H_3Br.NO_2.SO_2.NH_2$  in der Form hellgelber, glimmerartiger Blättchen, die bei  $176-177^\circ$  schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.

Die zum Vergleich dienende Goslich'sche Bromnitrobenzolsulfosäure ward nach der Angabe des genannten Chemikers durch Behandlung des parabrombenzolsulfosauren Baryums mit Salpetersäure und Vertreibung des Ueberschusses letzterer auf dem Wasserbade dargestellt. Dabei liess sich die Bildung des Bromorthonitroparanitrobenzols, welches an seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Schmelzpunkt ( $69.5^\circ$ ) und der Stickstoffbestimmung erkannt ward, beobachten. Eine bessere Methode zur Darstellung dieser Säure ist folgende: Zwei Theile eines Gemisches gleicher Theile krystallisirter Pyroschwefelsäure und concentrirter Schwefelsäure werden einem Theil Brombenzol allmählich zugefügt; sobald ein Tropfen der Mischung keine Trübung mehr mit Wasser giebt, setzt man 2 Th. Baryumnitrats zu und lässt auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure grösstentheils entweichen. Nach Abkühlung und Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser, sättigt man mit Baryumcarbonat und lässt das Baryumsalz auskrystallisiren. Die Ausbeute steht der theoretischen nur wenig nach.

Sämmtliche Salze sind mit denjenigen der aus Orthobromnitrobenzol dargestellten Säure identisch.

Kaliumsalz (wasserfrei), 100 Th. der bei  $15^\circ$  gesättigten Lösung enthielten 975 Th. Salz (Mittel zweier Versuche).

Baryumsalz,  $(C_6H_3Br.NO_2.SO_3)_2 Ba + H_2O$ . (Nach Goslich soll dieses Salz  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthalten.)

	Berechnet	Gefunden
Ba	19.60	19.66 pCt.
H <sub>2</sub> O	2.51	2.52 -
N	3.91	4.23 -

100 Th. Lösung enthielten bei  $15^\circ$  1.687 Th. Salz

100 - - - - -  $9^\circ$  1.44 - - (nach Goslich).

Zinksalz. Identisch mit dem oben beschriebenen.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	5.45	5.10 pCt.

wie ebenfalls das:

Kupfersalz,  $(C_6H_3BrNO_2SO_3)_2 Cu + 9\frac{1}{2} H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O	21.47	21.53 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cu (in dem entwässerten Salz)	10.14	10.06 pCt.

Das Chlorid und das Amid (Schmp.  $176^\circ$ , nach Goslich  $177^\circ$ ) stimmen auch mit den vorigen überein.

Die Darstellungsweise und die Identität beider Säuren, sowie die oben erwähnte Bildung von 1. 2. 4. Bromdinitrobenzol führen zur Formel:  $C_6H_3Br(NO_2)(SO_3H)$ .

Uebrigens hat schon Goslich <sup>1)</sup> seine Säure in Metamidobenzolsulfonsäure übergeführt.

**497. M. Schmoeger: Nachtrag zu meiner Mittheilung „Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers“ in diesen Berichten XIII, S. 1915.**

(Eingegangen am 19. November.)

Herr Professor E. O. Erdmann theilt mir brieflich mit, „dass er bereits im Jahre 1856 diese Erscheinung beobachtet und zur Kenntniss der physikalischen Gesellschaft durch einen Vortrag am 9. Januar 1857 gebracht habe. Er werde seine darauf bezüglichen Untersuchungen nun veröffentlichen, losgelöst von den anderen Erörterungen u. s. w.“ In einem *postscriptum* fährt er dann fort: „Für den Fall, dass Ihnen „die Fortschritte der Physik“, Jahrgang 1855, pag. XIII nicht zur Hand sind, lasse ich den Titel meiner Originaluntersuchung abschriftlich folgen: Ueber die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens des Stärkezuckers, Milchzuckers und dessen Ableitungskörper, mit besonderer Hervorhebung des Umstandes, dass einer dieser Ableitungskörper zuerst ein niedriges Drehungsvermögen besitzt, welches sich nach und nach in ein höheres und dann constantes verwandelt.“

An dem von Herrn Professor Erdmann angeführten Orte steht nun allerdings unter dem Verzeichniss der Titel der von den Mitgliedern der physikalischen Gesellschaft zu Berlin in der Sitzung der Gesellschaft vorgetragenen Originaluntersuchungen, bei 1857, 9. Januar, der von Hrn. Professor Erdmann angegebene Titel. Ein, wenn auch nur kurzes Referat über diesen Vortrag oder eine sonstige Veröffentlichung des Hrn. Professor Erdmann über dessen Inhalt steht aber weder am angegebenen Orte, noch habe ich sonst in der mir zugängigen Literatur etwas hierauf Bezügliches finden können. Herr Professor Erdmann macht mich auch selbst in seinem Briefe auf keine solche Publikation aufmerksam, sondern sagt im Gegentheil „er werde seine darauf bezüglichen Untersuchungen nun veröffentlichen“. Noch möchte ich hervorheben, dass in dem ausführlichen Handbuche von Landolt „Das optische Drehungsvermögen organischer Sub-

<sup>1)</sup> loc. cit.