

## 89) Ueber die Orthoamidoparasulfotoluolsäure;

von Dr. M. Hayduck.

(Eingelaufen den 9. April 1873.)

## Erste Abhandlung.

Es liegen schon einige Angaben über diese Säure vor von Beck \*), Beilstein und Kuhlberg \*\*) und Engelhardt und Latschinoff \*\*\*), die sich auf Beschreibung der freien Säure und einiger Salze und ihr Verhalten gegen salpetrige Säure beschränken; mit salpetriger Säure soll eine krystallisirbare Diazoverbindung entstehen, die mit Wasser unter Stickstoffentwicklung eine Kresolsulfosäure liefert, deren Salze leicht zersetzbar und unkrystallisirbar sind.

Ich ging bei der Darstellung der Säure von der Ortho-nitroparasulfotoluolsäure aus und schlug das Verfahren ein, welches von Weckwarth in der vorstehenden Abhandlung †) ausführlich beschrieben worden ist.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2, H_2O \\ SO_3H \end{cases}$

krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in langen weissen Nadeln, aus verdünnterer Lösung in soliden vierseitigen Prismen; 100 Thl. Wasser lösen bei 11° 0,974 Thl. der Säure; in heissem Wasser ist sie viel leichter, in Alkohol fast gar nicht löslich. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser langsam aber vollständig und die Krystalle werden weifs und undurchsichtig; beim Erhitzen auf

\*) Zeitschrift für Chemie, 1869, 211.

\*\*) Diese Annalen 155, 21.

\*\*\*) Zeitschrift für Chemie, 1869, 621.

†) Seite 192.

dem Platinblech verknistern die Krystalle und verbrennen dann unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich ohne vorher zu schmelzen. Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erwärmt tritt keine Veränderung ein.

1,1014 Grm. der lufttrockenen Säure verloren über Schwefelsäure 0,0962 Wasser.

0,6074 Grm. der wasserfreien Säure mit Salpetersäure erhitzt lieferten 0,773 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,8	8,7
Schwefel	17,1	17,4.

**Baryumsalz**, [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Ba, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Weisse vierseitige Tafeln, die leicht röthliche Färbung annehmen, sich leicht in Wasser lösen und das Krystallwasser theilweise über Schwefelsäure verlieren.

1,1926 Grm. verloren bei 130° 0,0984 Wasser.

1,0942 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,4992 SO<sub>4</sub>Ba.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,1	8,2
Baryum	26,9	26,7.

**Bleisalz**, [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>(NH<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pb. Gut ausgebildete gelblich gefärbte Prismen, ohne Krystallwasser und viel schwerer löslich als das Baryumsalz.

1,4162 Grm. mit kohlensaurem Ammonium gefällt und der Niederschlag geglüht lieferten 0,5374 PbO.

	Berechnet	Gefunden
Blei	35,7	35,2.

Das Verhalten der *Diazoverbindung* gegen *Bromwasserstoff* ist analog dem der übrigen Verbindungen ähnlicher Constitution. In der Kälte wirkt die concentrirte wässerige Lösung der Säure kaum ein, in der Wärme entwickelt sich stürmisch Stickgas und die klare Lösung läßt beim Verdampfen im Wasserbade einen braunen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure feine mikroskopische Nadeln aus-

bilden Die bei dieser Reaction entstehende Verbindung ist eine Bromsulfotoluolsäure, über deren Constitution nach Art der Entstehung kein Zweifel sein kann Es ist die

*Orthobromparasulfotoluolsäure.* — Von den vom Orthobromtoluol sich ableitenden Sulfosäuren ist bis jetzt nur die von Hübner und P e s t \*) beschriebene Orthobrommetasulfotoluolsäure bekannt, welche von der meinigen wesentlich abweicht.

*Kaliumsalz*,  $C_7H_6BrSO_3K$ . Weiße warzenförmige Aggregate, aus sehr feinen mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt, die sich leicht in Wasser lösen.

Sie enthalten kein Krystallwasser.

0,4588 Grm. lieferten beim Glühen mit Schwefelsäure 0,1328  $SO_3K_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Kalium	13,55	13,01.

*Baryumsalz*,  $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba$ ,  $2H_2O$ . Schneeweiße, unregelmäßig ausgebildete mikroskopische Tafeln, die in kaltem Wasser schwerlöslich sind und über Schwefelsäure kein Wasser verlieren.

0,2672 Grm. verloren bei  $160^\circ$  0,0144 Wasser.

0,2402 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,0886  $SO_4Ba$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,35	5,39
Baryum	21,50	21,64.

*Bleisalz*,  $(C_7H_6BrSO_3)_2Pb$ ,  $2\frac{1}{2}H_2O$ . Weiße warzenförmige Massen ohne deutlich erkennbare Form der Krystallindividuen, in kaltem Wasser schwer löslich. Ueber Schwefelsäure entweicht sehr langsam ein Theil des Krystallwassers.

0,6744 Grm. verloren bei  $130^\circ$  0,0424 Wasser.

0,652 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,2638  $SO_4Pb$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,98	6,28
Blei	29,27	28,51

*Chlorür*,  $C_7H_6BrSO_3Cl$ . Das Kaliumsalz wurde mit Phos-

\*) Diese Annalen 169, 34.

phorchlorid erhitzt und das Product mit Wasser gewaschen. Es blieb das Chlorür ölförmig zurück, erstarrte aber beim Stehen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse, die bei 54° schmolz.

*Amid*,  $C_7H_6BrSO_2NH_2$ . Das Chlorür wurde mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erwärmt und das Amid durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Weiße mikroskopische Prismen, die bei 151° schmelzen. in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich sind.

0,4372 Grm lieferten 0,3268 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Brom	32,0	31,8

Bei der *Destillation* der Orthoamidoparasulfotoluolsäure mit *Kalihydrat* geht viel Ammoniak und ein basisches Oel in geringer Menge über, welches nach Rosenstiehl's Methoden geprüft als *Anilin* erkannt wurde. Dieses auffallende Verhalten, denn statt Anilin wurde das Auftreten von Toluidin erwartet, fand seine Erklärung, als die Säure nur kürzere Zeit mit dem vierfachen Gew. Kalihydrat in einer Kupferschale geschmolzen wurde. Hierbei die richtige Temperatur und die hinreichende Dauer der Einwirkung zu treffen ist sehr schwer, da einerseits die Amidosäure schwierig von Kalihydrat angegriffen wird, andererseits bei zu sehr gesteigerter Temperatur Verlust durch Entwicklung von Anilindämpfen stattfindet.

Die dunkelbraun gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei viel schweflige Säure entwich, dann mit Aether ausgeschüttelt und der beim Abdestilliren des Aethers bleibende braune krystallinische Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Diese Krystalle waren

*Anthranilsäure*. Sie wurde in gut ausgebildeten, schwach

bräunlich gefärbten Prismen erhalten, konnte bei sehr vorsichtigem Erhitzen theilweise in langen weissen Nadeln sublimirt werden, schmolz bei  $145^{\circ}$  und löste sich leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether. Mit Alkalien und Säuren ging sie krystallisirende Verbindungen ein, mit Salpetersäure erhitzt, bildete sie Pikrinsäure, eine Probe in wässriger Lösung mit salpetriger Säure behandelt lieferte Salicylsäure, die an der charakteristischen Reaction mit Eisenchlorid erkannt wurde. — Eine kleine Menge der trocknen Säure wurde in einem mit Ableitungsrohr versehenen Probirrohr im Oelbade auf  $180^{\circ}$  erhitzt, es entwickelte sich Kohlensäure, die in Kalkwasser einen Niederschlag hervorbrachte, und im kälteren Theil des Rohrs setzten sich Oeltropfen ab, die alle Reactionen des Anilins zeigten. — Zur Analyse konnte nur wenig Substanz verwandt werden.

0,1204 Grm. lieferten 0,275 Kohlensäure und 0,0578 Wasser.

Berechnet nach der Formel

	$C_7H_7NO_2$	Gefunden
C	61,3	62,2
H	5,1	5,3.

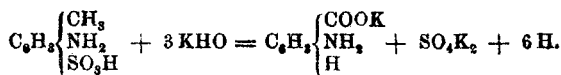
Ferner wurde noch das *Baryumsalz* dargestellt, welches leicht lösliche, etwas gefärbte, krystallwasserfreie Blättchen bildete.

0,1902 Grm. lieferten 0,107  $SO_4Ba$ .

Berechnet nach der Formel:

	$(C_7H_5NO_2)_2Ba$	Gefunden
Baryum	33,49	33,1

In dieser Amidosulfosäure wird beim Schmelzen mit Kalihydrat die Sulfurylgruppe nicht wie es sonst in der Regel geschieht durch HO, sondern durch H ersetzt und ausserdem  $CH_3$  zu COOH oxydirt:



Antbranisäure

Dafs nichts destoweniger schweflige Säure beim Ansäuern der Schmelze auftritt, hat seinen Grund in der Reduction der in obiger Gleichung aufgeführten Schwefelsäure durch den Wasserstoff.

Es wurde auch der Versuch ausgeführt, in der Amidosäure durch Erhitzen mit *ameisensaurem Natrium* an Stelle des Sulfuryls Carboxyl einzuführen jedoch ohne Erfolg. Auch nach anhaltendem sehr starkem Erhitzen wurde die Amidosäure wieder unverändert aus der Schmelze abgeschieden.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure giebt bei der Destillation mit *Braunstein und verdünnter Schwefelsäure* ein deutlich nach Chinon riechendes Destillat \*). Beim Ausschütteln desselben mit Aether nimmt dieser eine intensive rothe Färbung an und hinterläfst beim Verdunsten kleine, unter dem Mikroskop erkennbare Täfelchen, jedoch in so geringer Menge, dafs eine Wiederholung des Versuchs nicht lohnend erschien. — Leichter lassen sich *gechlorte Toluchinone* durch Behandlung der Amidosäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium darstellen.

Die Amidosäure wurde mit *Salzsäure* übergossen und unter gelindem Erwärmen *chlorsaures Kalium* in kleinen Portionen hinzugefügt. Zu Anfang erstarrte das Gemenge zu einem Krystallbrei, wahrscheinlich durch Bildung einer gechlorten Amidosäure, bei fortgesetztem Eintragen des chlorsauren Kaliums wurde die Flüssigkeit wieder klar und schied einen gelblichen harzigen Körper ab. Mit dem Eintragen wurde aufgehört, als freies Chlor in gröfserer Menge sich entwickelte, was eintrat, als eine der Amidosäure etwa gleiche Menge chlorsaures Kalium verbraucht war. Es wurde mit Wasser verdünnt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in dem er sich nicht löste und dann in heifsem Weingeist ge-

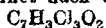
\*) Vergl. Ador und Meyer, diese Ann. 159, 7.

löst, aus welchem grofse glänzende gelblich gefärbte Krystallblätter von *Trichlororthotoluchinon*,  $C_8 \begin{cases} CH_3 \\ O_2, \\ Cl_3 \end{cases}$  anschossen.

Sie färbten sich beim Liegen an der Luft dunkler, besaßen den starken charakteristischen Chinongeruch, schmolzen unter Braunfärbung bei  $232^{\circ}$  und liefsen sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. In Natronlauge lösten sie sich mit tiefbrauner Farbe und aus der Lösung setzten sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle ab.

0,2976 Grm. lieferten 0,5596 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel



Gefunden

Chlor

47,2

46,5.

Aus der Analyse ist ersichtlich, dafs die Substanz noch mit einer chlorärmeren verunreinigt sein mufste, und in der That wurden beim Verdampfen der Mutterlauge, aus welcher sich diese Verbindung abgeschieden hatte, noch Krystalle mit niedrigerem Schmelzpunkt gewonnen.

Ueber Trichlortoluchinon liegen schon Untersuchungen von Graebe und Borgmann \*) und von Borgmann \*\*) vor, die es aus dem Kresol des Steinkohlentheers darstellten. Später wiederholte Southworth \*) diese Versuche mit den getrennten Modificationen des Kresols und aus seinen Angaben geht hervor, dafs mein Trichlortoluchinon identisch mit dem ist, welches von ihm aus dem Orthokresol erhalten wurde. — Ich erhitzte mein Trichlortoluchinon mit schwefliger Säure mehrere Stunden auf  $120^{\circ}$  im zugeschmoizenen Rohr und unterwarf den aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Röhreninhalt der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei aber nur

\*) Zeitschr. f. Chemie 1868, 118.

\*\*) Diese Annalen 152, 248.

\*\*\*). Diese Annalen 169, 276.

Spuren eines krystallinischen Körpers übergangen. Der Rückstand wurde aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisirt und stellte dann federartige Krystalle dar, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösten. Sie schmolzen bei 197°, während Borgmann und Southworth den Schmelzpunkt ihres Trichlortoluhydrochinons zu 212° angeben. Diese Abweichung im Schmelzpunkt rührt wahrscheinlich von einer Beimengung einer weniger gechlorten Verbindung her, denn

0.2786 Grm. lieferten 0,5126 AgCl, entsprechend 45,51 pC. Cl.,

während die Formel  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ (OH)_2 \\ Cl_3 \end{cases}$  46,8 „ „

verlangt.

Aus der Orthoamidoparasulfotoluolsäure entsteht bei Behandlung mit Brom nur eine Verbindung, einerlei ob das Brom in geringer Menge oder in großem Ueberschufs zugesetzt wird, die

Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure,  $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \\ SO_3H, H_2O \\ Br_2. \end{cases}$

Auf Zusatz des Broms zu einer mäßig verdünnten Lösung verschwindet die Farbe desselben sofort, bis auf 1 Mol. der Säure 2 Mol. Brom hinzugefügt sind, ein weiterer Zusatz ist ohne Einwirkung. Es scheidet sich dabei die gebromte Säure als weißer Niederschlag aus, der zuweilen die ganze Flüssigkeit erstarren macht und in der abfiltrirten Flüssigkeit ist nur Bromwasserstoff nachzuweisen. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und in heißem Wasser gelöst, aus welchem er beim Erkalten wieder herauskrystallisirt. Die vollständige Löslichkeit in heißem Wasser so wie in verdünntem Ammoniak beweisen, dafs kein gebromtes Toluidin entstanden ist.

Aus heißem Wasser krystallisirt die Säure in langen



haarfeinen Nadeln, die beim Trocknen sehr zusammenfallen und eine seidenglänzende Masse bilden; aus heissem Alkohol schießt sie in sternförmig gruppierten Nadeln an, in Wasser und Alkohol ist sie in der Kälte schwer, in der Siedehitze leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst in höherer Temperatur, wobei die Krystalle zu einem matten Pulver zerfallen, das beim Liegen an der Luft das Wasser begierig wieder anzieht. Stärker erhitzt schwärzt sich die Säure bei 150° ohne zu schmelzen. Sie wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert und verkohlt beim Schmelzen mit Kalihydrat ohne zur Untersuchung brauchbare Producte zu liefern. Natriumamalgam entzieht ihr das Brom leicht und vollständig.

1,0856 Grm. verloren bei 120° 0,0522 Wasser

0,6268 " " " " 0,031 "

0,4516 Grm. der wasserfreien Säure lieferten 0,2806  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

0,2224 " " " " 0,2424  $\text{AgBr}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,9	4,8 4,9
Schwefel	9,27	10,0
Brom	46,3	46,3

*Baryumsalz*,  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{SO}_2]_2\text{Ba}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ . Kugelförmig vereinigte kleine Nadeln von schwach bräunlicher Farbe, die sich in Wasser leicht lösen und das Krystallwasser schon über Schwefelsäure verlieren.

0,6704 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1082 Wasser.

0,499 " wasserfreies Salz lieferten 0,1404  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

0,8002 " " " " 0,2262  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	16,4	16,1
Baryum	16,6	16,5 16,5

Versuche über die Stellung des Broms in dieser Säure behalte ich mir vor.

Die *Diazoverbindung* der Orthoamidoparasulfotoluolsäure

entsteht leicht bei Einwirkung salpetriger Säure. Wird diese zu der in Wasser suspendirten Säure unter Abkühlung geleitet, so tritt unter schwacher Stickgasentwicklung Lösung ein, aber aus der Lösung läßt sich die neue Verbindung nicht unzersetzt gewinnen. Leitet man die salpetrige Säure zu der in absolutem Alkohol suspendirten Amidosäure, so findet keine Einwirkung statt. Wendet man aber eine Mischung gleicher Volume Wasser und Alkohol an, so geht die Umwandlung, wenn auch langsam, doch vollständig vor sich und ist vollendet, wenn eine herausgenommene Probe unter dem Mikroskop nur Krystalle der Diazoverbindung erkennen läßt. Diese bleibt fast vollständig ungelöst, der abfiltrirte Weingeist hinterläßt beim Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand.

Die *Diazoorthoamidoparasulfotoluolsäure*.  $C_6H_3 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ N \\ SO_3 \end{Bmatrix} > N$

besteht aus gut ausgebildeten mikroskopischen monoklinen Prismen, die dem unbewaffneten Auge als weißes Pulver erscheinen; sie explodirt durch den Schlag eines Hammers und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech lebhaft unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. In kaltem Wasser ist sie ohne bemerkbare Zersetzung löslich, beim Erwärmen tritt lebhaft Stickgasentwicklung ein. Von Alkalien wird sie sogleich unter Braunfärbung zersetzt.

0,8094 Grm. lieferten mit Wasser erhitzt 36 CC. N bei 7° und 764 MM.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	14,1	14,1

Die beim Kochen mit Wasser entstandene Lösung ist braun gefärbt und hinterläßt beim Verdunsten einen braunen, nicht krystallisirenden Syrup von *Orthokresolparasulfosäure*.

Das *Baryumsalz* dieser Säure schied sich beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure als braun gefärbte körnige Masse ab, die auch bei Behandlung mit Thierkohle nicht entfärbt wurde.

0,2902 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1866  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

Berechnet nach der Formel

	$[\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH})\text{SO}_3]_2\text{Ba}$	Gefunden
Baryum	26,81	27,6

Aus dieser Orthokresolsulfosäure entstand beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Bioxybenzoësäure, wie erwartet wurde, sondern *Salicylsäure*.

Sie wurde mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einer Kupferschale so stark erhitzt, daß die Masse gerade in Fluß blieb, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei schweflige Säure entwich und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterließ beim Verdunsten ein mit Krystallen durchsetztes braunes Oel von phenolartigem Geruch, welches an kohlen-saures Ammonium nur die Krystalle abgab. Diese wurden aus der ammoniakalischen Lösung wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und durch Sublimation im Kohlensäurestrom gereinigt.

Sie bildeten lange weisse, bei 158° schmelzende Nadeln, lösten sich in Weingeist, Aether und heissem Wasser leicht auf und gaben mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.

0,2876 Grm. lieferten 0,5326 Kohlensäure und 0,1048 Wasser.

Berechnet für die Formel

	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	Gefunden
C	60,87	61,15
H	4,35	4,88

Die Analogie der Zersetzungen der Orthoamidoparasulfotoluolsäure und der Orthokresolparasulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat läßt sich nicht verkennen, erstere liefert Amidobenzoësäure, letztere Oxybenzoësäure, in beiden Fällen wird die Sulfurylgruppe durch H ersetzt.

Bemerken will ich noch, daß bei zu starkem Erhitzen der Orthokresolsulfosäure mit Kalihydrat nur Oxalsäure gefunden wurde.

*Baryumsalz*,  $[\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ . — Aus con-

centrirten Lösungen, weisse mikroskopische zu Warzen vereinigte Prismen, aus verdünnteren Lösungen mit bloßem Auge erkennbare Nadeln, leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

0,4294 Grm. verloren bei 160° 0,037 Wasser.

0,3844 Grm. verloren bei 160° 0,0342 Wasser.

0,3924 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1614  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

0,4472 " " " " " 0,1846 "

0,593 " " " " " 0,8066 Kohlensäure  
und 0,213 Wasser.

0,5792 Grm. des wasserfreien Salzes in das Kaliumsalz verwandelt lieferten nach dem Erhitzen mit Salpetersäure 0,485  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,69	8,6 8,8
für das wasserfreie Salz		
C	35,09	37,72
H	3,88	4,04
S	11,2	11,5
Ba	24,16	24,16 24,26

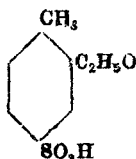
*Bleisatz*,  $[\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_3]_2\text{Pb}$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ . — Lange haarfeine weisse seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser nicht.

0,4402 Grm. verloren bei 130° 0,0342 Wasser.

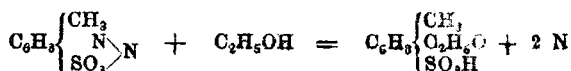
0,406 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,196  $\text{SO}_4\text{Pb}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,81	7,76
Blei	32,49	32,75

Absoluter *Alkohol* zersetzt die *Diazoverbindung* nicht so wie ihre Isomeren. Es wird nicht unter Stickgasentwicklung und Oxydation des Weingeistes zu Aldehyd eine Parasulfotoluolsäure gebildet sondern das Aethyl tritt mit in die neue Verbindung ein und es entsteht *Aethylkresalsulfosäure*



nach der Gleichung



Die Zersetzung erfolgt schon beim Kochen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol bei gewöhnlichem Druck, die Lösung giebt beim Abdampfen einen braunen Syrup der neuen Säure, welche sogleich zu Salzen verarbeitet wurde.

**Kaliumsalz**,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_3\text{K}, \text{H}_2\text{O}$ . — Aus dem Baryumsalz mit kohlensaurem Kalium dargestellt. Perlmutterglänzende weißse Nadeln, die zu dünnen Lamellen vereinigt sind, sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol lösen. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure.

0,5794 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,045 Wasser.

0,5844 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1778  $\text{SO}_3\text{K}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,6	6,76
Kalium	15,42	14,93

**Chlorür**,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_2\text{Cl}$ . — Aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid dargestellt bildete es nach dem Waschen mit Wasser ein schwach gelblich gefärbtes Oel, in welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure rhombische Tafeln ausschieden.

**Amid**,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SO}_2\text{NH}_2$ . — Es wurde aus dem Chlorür mit wässerigem Ammoniak dargestellt und bestand nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kleinen glänzenden Blättchen, welche bei  $137^\circ$  schmolzen, sich schwer in heißem Wasser, fast nicht in kaltem Wasser, leicht in Weingeist lösten.

0,210 Grm. lieferten 0,2292  $\text{SO}_2\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	14,88	14,85

Um das auffallende Verhalten der Diazoverbindung gegen Alkohole noch weiter zu prüfen, wurde derselbe Versuch mit *Methylalkohol* ausgeführt und auch hier eine *Methylkresolsulfosäure* erhalten. — Sie blieb beim Verdunsten als syrupartige Masse, deren *Baryumsalz*  $[C_7H_8(CH_3O)SO_3]_2Ba \cdot 2 H_2O$  in kleinen glänzenden Blättern krystallisierte, die in Wasser etwas leichter löslich waren als die entsprechende Äthylverbindung. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

0,433 Grm. verloren bei  $160^\circ$  0,0278 Wasser.

0,4052 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1764  $SO_4Ba$ .

	Berechnet.	Gefunden
Wasser	6,26	6,42
Baryum	25,4	25,5

Als endlich die Diazoverbindung mit *Eisessig* zersetzt wurde, trat eine Säure auf, in welche Acetyl eingetreten war und die krystallisierende Salze bildete. Diese Reaction ist jedoch nicht einfach und es ist mir noch nicht gelungen, sie zu entziffern, weshalb ich den Bericht darüber für die zweite Abhandlung mir vorbehalte.

Die Orthoamidoparasulfotoluolsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung einer *Nitrodiazoverbindung*,



Die entwässerte und fein zerriebene Amidosäure muß in kleinen Portionen in die abgekühlte Salpetersäure eingetragen und die klare Lösung mit dem mehrfachen Vol eiskalten Wassers verdünnt werden. Es scheidet sich die Nitrodiazoverbindung als weißer voluminöser Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird. Aus der Mutterlauge setzen sich beim Stehen noch einige mit bloßem Auge erkennbare längliche Ta-

feln derselben Verbindung ab, während der mit Wasser erhaltene Niederschlag nur unter dem Mikroskop kleine Prismen erkennen läßt. Sie nimmt beim Liegen an der Luft eine röthlichgelbe Farbe an, verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle und explodirt durch den Schlag eines Hammers. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich und wird kaum davon zersetzt, in kochendem Wasser löst sie sich langsam unter Stickgasentwicklung; absoluter Alkohol ist ohne Einwirkung, selbst wenn der Siedepunkt durch den Druck einer Quecksilbersäule von 400 Mm. erhöht wird. Salzsäure wirkt nur langsam zersetzend; Kalilauge löst sie augenblicklich mit brauner Farbe und auf Zusatz einer Säure wird sie theilweise unverändert wieder gefällt; mit Ammoniak entsteht eine blutrothe Lösung.

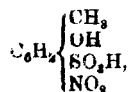
0,160 Grm. lieferten 16 CC. N bei 14° und 774 MM.

0,106 Grm. lieferten 11 CC. N bei 15° und 768 MM.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	11,5	11,9 12,2.

Wird die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, aus welcher sich die Nitrodiazoverbindung abgeschieden hat, eingedampft, so bleibt Oxalsäure als Rückstand.

Aus der Nitrodiazoverbindung entsteht beim Kochen mit Wasser *Nitrocrthokresolparasulfosäure*,



welche beim Verdunsten der Lösung syrupförmig zurückbleibt, im Vacuum über Schwefelsäure aber zu einem zerfließlichen körnigen Krystallbrei erstarrt.

Das *Baryumsalz*,  $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{SO}_3)\text{O}]_2\text{Ba}$ ,  $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  dieser Säure bildet sich beim Erwärmen derselben mit Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Aus der gelbroth gefärbten Lösung setzt es sich nach der Concentration in orangerothen, büschelförmig ver-

einigten Nadeln ab, die in heissem Wasser leicht löslich sind, über Schwefelsäure das Krystallwasser nicht, sondern erst bei  $110^{\circ}$  verlieren und dann eine hellgelbe Farbe besitzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech unter lebhaftem Funken-sprühen verbrennen.

0,4222 Grm. verloren bei  $110^{\circ}$  0,0576 Wasser.

0,3646 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,2292  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,7	13,6
Baryum	37,2	36,9

Kohlensäure fällt, wie schon aus der Darstellung dieses Salzes hervorgeht, die Lösung nicht, wenn aber mit Schwefelsäure die Hälfte des Baryums entfernt oder die freie Säure mit kohlensaurem Baryum gekocht wird, entsteht ein *Baryum-salz*  $[(\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{SO}_3)\text{O}]_2\text{Ba}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , das in honiggelben harten, gut ausgebildeten Krystallen von beträchtlicher Gröfse anschiefst; es sind flache monoklinische Prismen, an zwei gegenüberstehenden Seitenkanten durch Flächen abgestumpft. In Wasser ist dieses Salz leichter löslich als das vorhergehende. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

0,5752 Grm. verloren bei  $120^{\circ}$  0,0788 Wasser.

0,5014 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1944  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

0,8798 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,386 Kohlensäure, und 0,0858 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,0	12,8;
für das wasserfreie Salz		
C	27,9	27,6
H	2,0	2,5
Ba	22,7	22,7

Aus der Nitrodiazoverbindung entsteht bei Behandlung mit *Bromwasserstoffsäure* in der Wärme *Nitroorthobromparasulfotoluolsäure*. — Sie bleibt nach vollständigem Verdampfen der überschüssigen Bromwasserstoffsäure als gelblich gefärbter Syrup, der nach kurzer Zeit erstarrt.



**Baryumsalz**,  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$ . Es krystallisiert in atlasglänzenden; büschelförmig vereinigten Nadeln, verbrennt beim Erhitzen mit Heftigkeit, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Ueber Schwefelsäure entweicht das Krystallwasser nicht.

0,598 Grm. verloren bei  $180^\circ$  0,040 Wasser.

0,5567 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,178  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

0,4858 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,3684 Kohlensäure  
0,0724 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,9	6,7;
für das wasserfreie Salz		
C	28,1	22,74
H	1,37	1,83
Ba	18,84	18,78

Ein Versuch, aus der Nitrodiazoverbindung durch Behandlung mit concentrirter *Schwefelsäure* eine Disulfosäure zu gewinnen, gab nicht das gewünschte Resultat. Es wirkte nur das Wasser der Schwefelsäure und es entstand dieselbe Nitrokresolsulfosäure, die oben beschrieben ist. — Die Nitrodiazoverbindung löste sich schnell unter Braunfärbung und Stickgasentwicklung und die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryum neutralisirte Lösung lieferte beim Verdunsten das **Baryumsalz**  $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{SO}_3)\text{O}]_2\text{Ba}$ ,  $5 \text{ H}_2\text{O}$ .

0,398 Grm. verloren bei  $120^\circ$  0,0498 Wasser.

0,8432 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten 0,134  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,0	12,67
Baryum	22,7	22,96.

Es ist schon erwähnt, daß absoluter Alkohol nicht zersetzend auf die Nitrodiazoverbindung einwirkt. Als an Stelle desselben Amylalkohol genommen wurde, trat allerdings Zersetzung ein, aber nach Verjagung des Amylalkohols blieb eine harzige Masse zurück, aus der beim Kochen mit Baryt-

wasser eine gut krystallisirende Verbindung nicht gewonnen werden konnte. Auch die Reduction der Nitrodiazoverbindung mit Schwefeleammonium hat bis jetzt zu keinen glatten Resultaten geführt und ich muß diese und andere Versuche vor ihrer Veröffentlichung nochmals wiederholen.

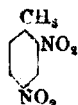
Greifswald, 7. April 1874.

# 90) Ueber ein neues Nitrotoluidin;

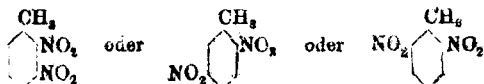
von Dr. O. Cunert<sup>A</sup>.

(Eingelaufen den 25 April 1874.)

Es ist bekannt, daß beim Nitriren des Toluols zwei Modificationen des Nitrotoluols erhalten werden: die Para- und Orthoverbindung; ferner, daß aus dem Paranitrotoluol bei nochmaliger Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nur ein Dinitrotoluol,



aus dem Orthonitrotoluol dagegen wenigstens zwei Modificationen der Dinitroverbindung entstehen. Von diesen letzteren ist die eine ebenfalls die krystallisirende und bei 71° schmelzende Orthoparaverbindung, die andere ist flüssig und die Stellung der Nitrogruppen in ihr kann sein



Dieses flüssige Dinitrotoluol ist von Rosenstiehl \*)

\*) Annal. chim. phys. (1872) 27, 470.