Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu
Greifswald.

(Eingelaufen den 8. August 1883.)

Ueber einige Azotoluoldisulfosäuren;

von Dr. O. Kornatzki.

Von den Azodisulfosäuren des Toluols sind nur die aus der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure und aus der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit Zinkstaub und Kalilauge von Neale *) dargestellten genauer beschrieben. Ueber andere hierher gehörende Verbindungen finde ich in der chemischen Literatur nur noch eine Angabe von Melms **), der durch Auflösen des p-Azotoluols in rauchender Schwefelsäure eine Säure erhielt, die in gelben Krystallfittern anschofs und die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2SO_3$ besafs, jedoch nicht genauer untersucht wurde.

Die zur Darstellung der Azosulfosäuren üblichen Methoden sind 1) Auflösen der Azoverbindung in Schwefelsäure, 2) Reduction der Nitrosulfosäuren, 3) Oxydation der Amidosulfosäuren. Ich habe mich ausschliesslich der letzteren bedient, denn nach Versuchen, die hier im Laboratorium von A. Heffter ausgeführt worden sind, lassen sich durch Auflösen des Azotoluols in rauchender Schwefelsäure keineswegs mit derselben Leichtigkeit, wie aus dem Azobenzol, die Sulfosäuren gewinnen. Als derselbe reines p-Azotoluol in 5 bis 8 Th. rauchender Schwefelsäure gelöst mehrere Stunden im Oelbad auf 130° erhitzte, war keine Einwirkung eingetreten, Wasser schied das p-Azotoluol wieder unverändert ab. Bei Erhöhung der Temperatur trat stürmische Entwicklung von Schwefeldioxyd ein und fast die ganze Masse verkohlte.

*) Diese Annalen **208**, 73.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 550.

Um ferner direct aus den Nitrosäuren neue Azosäuren zu erhalten, hätte ich erst Nitrotoluolsulfosäuren in genügender Menge besitzen müssen, aber die beiden leicht darzustellenden sind diejenigen, welche schon von Neale in die Azosäuren übergeführt wurden. Es soll nun zwar nach Hart und Ira Remsen*) beim Auflösen von p-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure aufser der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure noch eine zweite entstehen, wie aus dem Auftreten zweier Calciumsalze mit 4 und 6 Mol. H_2O geschlossen wurde, jedoch halte ich dieses Factum nicht für hinreichend, das Vorhandensein zwei verschiedener Säuren zu beweisen. Auch das o-Nitrotoluol liefert nach Hefs**) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 150 bis 160° eine von der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure verschiedene Säure; letztere soll sich schon bei einer Temperatur von circa 120° bilden und ist die von Beilstein und Kuhlberg***) und später von mehreren anderen Chemikern untersuchte Säure.

Meine Versuche, die von Hefs entdeckte Nitrotoluolsulfosäure darzustellen, hatten keinen Erfolg. Es wurden 100 g o-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure mehrere Stunden im Oelbad auf 150 bis 160° erhitzt, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd deutlich auftrat, aber nach dem Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Kalkmilch u. s. w. konnte nur die o-Nitrotoluol-p-sulfosäure nachgewiesen werden. Es wurden das Kalium-, Baryum- und Bleisalz dargestellt und analysirt und alle übereinstimmend mit den Salzen der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure erkannt; das Chlorür war ölförmig und nicht zur Krystallisation zu bringen, während das Chlorür der Säure von Hefs bei 36° schmelzende Tafeln bildet; das Amid

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1046.

) Dasselbst **11, 490.

***) Diese Annalen **165**, 27.

bestand aus weissen, bei 139° schmelzenden Prismen, besaß also einen dem Amid der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure sehr nahe liegenden Schmelzpunkt, den Neale (a. a. O.) zu 144° an giebt. Die aus dieser Nitrosäure durch Reduction mit Schwefelammonium gewonnene Amidosäure zeigte alle Eigenschaften, welche Hayduck *) von der o-Amidotoluol-p-sulfosäure an führt, was durch Vergleichung mit Säure, die noch von Hay duck's Untersuchung herrührte, mit Gewißheit festgestellt werden konnte. Aus dieser Amidosäure wurde die Diazoverbindung und daraus mit Bromwasserstoffsäure die Bromtoluol-sulfosäure dargestellt, welche wieder mit der von Hayduck erhaltenen sich als identisch erwies. — Es kann nach diesen Versuchen keinem Zweifel unterliegen, daß ich nur die o-Nitrotoluol-p-Sulfosäure erhalten hatte und nur unter besonderen, bis jetzt nicht näher bekannten Bedingungen die von Hefs beschriebene Säure entsteht.

Es blieb demnach als einzige Methode, welche Aussicht auf Gewinnung der Azosäuren in nicht zu geringer Menge bot, die Oxydation der Amidotoluolsulfosäuren übrig.

o-Azotoluoldi-p-sulfosäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$;

Die o-Amidotoluol-p-sulfosäure, von der ich ausging, ist die namentlich schon von Hayduck *) ausführlich untersuchte Säure. Ihr Kaliumsalz wurde in kalter wässriger Lösung so lange nach und nach mit 4 procentiger Chamäleonlösung versetzt, bis keine Entfärbung auch beim Erwärmen auf dem Wasserbad mehr eintrat und dann die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung concentrirt. Es schieden sich beim Stehen schön rothe dünne Prismen eines Kaliumsalzes ab, dessen

*) Diese Annalen **172**, 204.

Säure wie orherzuseher, identisch mit der von Neale (a. a. O.) aus der o-Nitrotoluol-p-sulfosäure gewonnenen war. — Die Ausbeute an Kaliumsalz betrug 30 pC. der angewandten Amidosäure. — Die Zusammensetzung des *Baryumsalzes* war $C_{14}H_{12}BaN_2S_2O_6, 4H_2O$, das *Chlorür* schmolz bei 220° und mit Zinnchlorür entstand eine *Hydrazosäure*, die vollkommen der von Neale dargestellten glich.

p-Azotoluoldi-o-sulfosäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$;

Auf gleiche Weise wie die vorhergehende wurde diese Säure aus der p-Amido-o-sulfotoluolsäure erhalten, jedoch betrug die Ausbeute an Kaliumsalz lange nicht 30 pC. Um die Identität mit der von Neale aus der entsprechenden Nitrosäure erhaltenen Azosäure zu bestätigen, wurde das Chlorür dargestellt, dessen Schmelzpunkt -194° — mit dem von Jenem beobachteten zusammenfiel.

p-Azotoluoldi-m-sulfosäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$;

Diese Säure wurde aus der von v. Pechmann *) ausführlich untersuchten p-Amido-m-sulfotoluolsäure, welche beim Erhitzen des Paratoluidins mit rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht, dargestellt. Das Kaliumsalz der Amidosäure mit Chamäleonlösung versetzt liefert nur geringe Mengen der Azosäure, weil der größte Theil unter Bildung von Schwefelsäure weiter oxydirt wird. Bei Anwendung von nur so viel Chamäleonlösung, als zur Umwandlung der Amidosäure in die Azosäure nach der Berechnung erforderlich ist, blieb sehr viel der Amidosäure unverändert. Da das Kaliumsalz der

*) Diese Annalen 173, 195.

Azosäure sich nur unvollkommen von dem schwefelsauren Kalium trennen liefs, wurde es mit Schwefelsäure unter Zusatz von Weingeist zerlegt und aus der in Freiheit gesetzten Säure das Baryumsalz dargestellt.

Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_{12}BaN_2S_2O_6 \cdot 3H_2O$, bildet kleine rothe Warzen, die an der Luft verwittern und in Wasser schwer löslich sind.

0,3995 g lieferten bei 160° 0,037 H_2O ;

0,3670 g wasserfrei lieferten 0,1675 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Baryum	27,12	26,84
Wasser	9,66	9,26.

o-Azotoluoldi-*m*-sulfosäure, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$;

Die von Gerver *) aus Orthotoluidin mit rauchender Schwefelsäure dargestellte und für *o*-Amido-*m*-toluolsulfosäure gehaltene Säure gab weit bessere Resultate. Ihr Kaliumsalz wurde wieder mit 4procentiger Chamäleonlösung, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange versetzt, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand und die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung concentrirt, worauf beim Erkalten das Kaliumsalz sich abschied.

Die *freie Säure*, aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, besteht aus kleinen rothen, zu Tafeln vereinigten Prismen, die in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich sind.

Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_{12}K_2N_2S_2O_6$, krystallisirt in schön rothen, zu Warzen vereinigten wasserfreien Blättchen. Es ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

*) Diese Annalen 169, 374.

184 *Kornatzki, über einige Azotoluoldisulfosäuren.*

0,371 g lieferten 0,1335 K_2SO_4 ;

0,263 g „ 0,2825 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kalium	17,48	17,78
Schwefel	14,35	14,71.

Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_{12}BaN_2S_2O_6, H_2O$, wird aus der verdünnten heißen wässerigen Lösung des Kaliumsalzes als fleischfarbener, schwer löslicher Niederschlag gefällt, der unter dem Mikroskop zu Warzen vereinigte Tafeln erkennen läßt. Es verwittert an der Luft.

0,2254 g lieferten bei 170° 0,0118 H_2O ;

0,2135 g wasserfrei lieferten 0,0985 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,65	5,23
Baryum	27,12	27,12.

Das *Calciumsalz*, $C_{14}H_{12}CaN_2S_2O_6, 3 H_2O$, ist ein hellrother, in heißem Wasser ziemlich löslicher Niederschlag, der mikroskopischen Nadeln besteht.

0,278 g lieferten bei 150° 0,034 H_2O ;

0,237 g wasserfrei lieferten 0,033 CaO .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,68	12,26
Calcium	9,80	9,91.

Das *Bleisalz*, $C_{14}H_{12}PbN_2S_2O_6, H_2O$, wird wie das Baryumsalz dargestellt und ist ein in Wasser etwas leichter löslicher rother Niederschlag, der aus verdünnter Salpetersäure in zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirt. Es verwittert an der Luft.

0,338 g lieferten bei 170° 0,008 H_2O ;

0,335 g wasserfrei lieferten 0,176 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,13	2,37
Blei	35,98	35,88.

Das *Chlorür*, $C_{14}H_{12}N_2(SO_2Cl)_2$, entsteht bei gelindem Erwärmen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid und bleibt

beim Waschen mit Wasser als rothes Pulver zurück. Es ist wenig in Aether, leicht in heissem Benzol löslich und krystallisirt aus diesem in glänzenden, dunkelrothen langen Nadeln. Schmelzpunkt 218° .

0,283 g lieferten 0,1975 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	17,44	17,26.

Das Amid, $C_{14}H_{12}N_2(SO_2NH_2)_2$, entsteht bei mehrtägiger Digestion des Chlorürs mit concentrirtem Ammoniak. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Ammoniak und krystallisirt beim Verdunsten desselben in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln. Sie schmelzen bei einer über 250° liegenden Temperatur.

0,1087 g lieferten 0,1412 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	17,93	17,83.

Die Lösung des Kaliumsalzes entfärbt sich sogleich auf Zusatz von Zinnchlorür, ohne dafs sich Krystalle einer Hydrazosäure abscheiden. Wird nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit eingedampft, so krystallisiren rothbraune Nadeln heraus, die sich nicht entfärben liefsen. Ob diese eine Hydrazosäure, oder, was wahrscheinlicher ist, eine Amidosäure waren, konnte wegen der geringen Menge nicht entschieden werden.

Zur Darstellung der gebromten Azotoluolsulfosäuren wurden gebromte Amidosäuren mit übermangansaurem Kalium oxydirt. Dabei fand ich, wie auch Rodatz *) schon bei den Amidobenzolsulfosäuren beobachtet hatte, dafs die gebromten Säuren sich gegen Chamäleonlösung viel widerstandsfähiger zeigen, als die bromfreien.

Dibrom-p-azotoluoldi-o-sulfosäure, $C_{14}H_{12}Br_2N_2S_2O_6$. —

*) Diese Annalen **215**, 218.

Die von Jensen*) durch Eintragen von Brom in eine heisse wässrige Lösung der p-Amidotoluol-o-sulfosäure dargestellte Säure wurde in alkalischer Lösung mit Chamäleon behandelt und dabei zur Beförderung der träge verlaufenden Reaction auf dem Wasserbad erwärmt. Auf 40 g Bromamidosäure wurden 67,3 g KMnO_4 verbraucht und 11,5 g, d. i. 29 pC. des Kaliumsalzes gewonnen. Dieses ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich zum Theil mit dem Mangansuperoxyd ab, dem es durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entzogen wird.

Die Säure, aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, bildet rothe, stark glänzende, zugespitzte Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Das Kaliumsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{K}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen. Es bildet orangefarbene, glänzende, sechsseitige weisse Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

0,3285 g lieferten bei 130° 0,0350 H_2O ;

0,3415 g wasserfrei lieferten 0,2100 AgBr und 0,2710 BaSO_4 ;

0,2895 g " " 0,0840 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Wasser	10,65	10,61
Brom	26,49	26,15
Schwefel	10,59	10,89
Kalium	12,91	12,85.

Das Baryumsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BaBr}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wird aus der verdünnten heissen Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Baryum gefällt und besteht aus orangefarbenen, lang gestreckten, mikroskopischen Tafeln, die auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich sind.

0,2250 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0260 H_2O ;

0,6365 g " " " " 0,0795 "

0,3265 g wasserfrei lieferten 0,1130 BaSO_4 .

*) Diese Annalen 172, 234.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	11,95	11,55	12,49
Baryum	20,69	20,34	—

Das *Calciumsalz*, $C_{14}H_{10}CaBr_2N_2S_2O_6 \cdot 4,5 H_2O$, ist ein röthlicher, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag, der sich aus letzterem in ziegelrothen mikroskopischen Tafeln abscheidet.

0,6705 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0875 H_2O .

0,4705 g " " " 170° 0,0615 "

0,2985 g wasserfrei lieferten 0,0295 CaO .

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	12,52	13,05	13,07
Calcium	7,07	7,17	—

Das *Bleisalz*, $C_{14}H_{10}PbBr_2N_2S_2O_6 \cdot 5 H_2O$, ist ein röthlich-gelber Niederschlag, kaum löslich in kochendem Wasser, dagegen leicht löslich in heisser verdünnter Salpetersäure und daraus beim Erkalten in prachtvollen rothen rhombischen Tafeln anschliessend.

0,3945 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0425 H_2O .

0,3450 g wasserfrei " 0,1425 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	10,93	10,62
Blei	28,24	28,20.

Das *Chlorür*, $C_{14}H_{10}Br_2N_2(SO_2Cl)_2$, bildet sich schwierig und ohne eintretende Schmelzung beim Erhitzen des fein gepulverten Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid. Nach dem Auswaschen mit Wasser bleibt ein ziegelrothes Pulver, das wenig in Aether, leicht in heissem Benzol löslich ist und aus diesem in schönen, hellrothen, zu Gruppen vereinigten Prismen anschiefst. Schmelzpunkt 226° .

0,2290 g mit Salpetersäure und Höllestein erhitzt lieferten 0,2690 $AgBr + AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
2 $AgBr + 2 AgCl$	117,33	117,46.

Concentrirtes Ammoniak wirkt auch in der Wärme höchst unvollkommen auf das gepulverte Chlorür ein. Beim Verdunsten der Lösung in starkem Weingeist fällt das *Amid* als schmutzig rothes Pulver heraus, an dem unter dem Mikroskop eine Krystallform nicht zu erkennen ist; in Wasser und concentrirtem Ammoniak ist es kaum löslich und der Schmelzpunkt liegt über 260°.

Das Kaliumsalz giebt bei Digestion mit Schwefelammonium eine farblose Lösung, aus welcher nach Verdunstung des Schwefelammoniums durch Säuren Brom-*p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure gefällt wird. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle bildet sie schwer lösliche glänzende Nadeln, deren Identität mit der zur Darstellung der Azoverbindung angewandten Säure durch die Analyse und Löslichkeitsbestimmung festgestellt wurde.

0,8300 g lieferten 0,2370 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Brom	30,45	30,54.

Säure aus *p*-Amidotoluol-*o*-sulfosäure mit Brom erhalten :

100 g der Lösung enthalten nach 24 Std. bei 20° 0,2379.

Säure aus der Azoverbindung durch Reduction erhalten :

100 g der Lösung enthalten nach 24 Std. bei 20° 0,2306.

Eine Hydrazosäure liefs sich also auf diese Weise nicht darstellen.

Tetrabrom-o-Azotoluoldi-p-sulfosäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3\text{N}$ —
 $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{SO}_3\text{N}$ ^{II.}

Die von Hayduck *) beschriebene, auf Zusatz von Brom zur wässerigen Lösung der *o*-Amidotoluol-*p*-sulfosäure sich abscheidende Dibromsäure wurde in alkalischer Lösung der Oxydation mit Chamäleon unterworfen. Da die Stellung des

*) Diese Annalen **172**, 211.

Broms in dieser Säure noch unbekannt ist, läßt sich in der Azoverbindung nur die der Sulfogruppe und des Stickstoffs angeben.

Wie bei der vorhergehenden Säure mußte die Einwirkung des Chamäleons durch Erwärmung unterstützt und dem abgeschiedenen Mangansuperoxyd durch Auskochen mit Wasser noch ein großer Theil des Kaliumsalzes der Azosäure entzogen werden.

Die Säure, aus dem Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt beim Verdunsten ihrer Lösung in blutrothen, glänzenden weichen Blättchen, die sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich sind und beim Erhitzen auf dem Platinblech sehr schwer verbrennliche Kohle hinterlassen.

Das Kaliumsalz, $C_{14}H_8K_2Br_4N_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden rothen, langgestreckten mikroskopischen Tafeln, die sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich sind.

0,4400 g lufttrocken lieferten bei 160° 0,0205 H_2O .

0,4715 g wasserfrei " 0,1095 K_2SO_4 .

0,2345 g " " 0,1460 $BaSO_4$.

0,4130 g " " 0,4055 $AgBr$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,51	4,65
Kalium	10,23	10,41
Schwefel	8,39	8,55
Brom	41,99	41,76.

Das Baryumsalz, $C_{14}H_8BaBr_4N_2S_2O_6 \cdot 9H_2O$, ist ein hellrother, aus sechsseitigen Tafeln bestehender Niederschlag, der in heißem Wasser sehr schwer löslich ist.

0,6180 g lufttrocken lieferten bei 170° 0,100 H_2O .

0,2370 g wasserfrei " 0,0670 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	16,48	16,18
Baryum	16,68	16,62.

Das *Calciumsalz*, $C_{14}H_5CaBr_4N_2S_2O_6 \cdot 8H_2O$, ist gleichfalls ein Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht löst und daraus in hellrothen glänzenden Blättchen krystallisirt.

0,3710 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0615 H_2O .

0,8095 g wasserfrei „ 0,0555 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	16,59	16,58
Calcium	5,52	5,27.

Das *Bleisalz*, $C_{14}H_5PbBr_4N_2S_2O_6 \cdot 9H_2O$, fällt als fleischfarbener krystallinischer Niederschlag, der in kochendem Wasser kaum, in heisser verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist und sich aus dieser beim Erkalten in röthlichen Blättchen abscheidet.

0,6265 g lufttrocken lieferten bei 150° 0,0975 H_2O .

0,4825 g wasserfrei „ 0,1455 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	15,38	15,56
Blei	23,23	22,98.

Das *Chlorür*, $C_{14}H_5Br_4N_2(SO_2Cl)_2$, wird bei längerem Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid erhalten. Es bleibt beim Auswaschen mit Wasser als rothes, nicht in Aether, schwierig in heissem Benzol lösliches Pulver zurück und krystallisirt aus diesem in dunkelrothen, kleinen derben, schwalbenschwanzartig verwachsenen Tafeln. Es schmilzt nicht unverändert, sondern zersetzt sich bei 243° unter starkem Aufblähen.

0,2560 g mit Salpetersäure und Höllenstein erhitzt lieferten 0,8685 $AgBr + AgCl$.

0,2560 g lieferten 0,1675 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
$AgBr + AgCl$	143,64	143,17
Schwefel	8,85	8,98.

Concentrirtes Ammoniak wirkt auch in der Wärme nur langsam auf das Chlorür ein. Die vom Ungelösten abfiltrirte rothe ammoniakalische Lösung läßt nach dem Verdunsten

einen Rückstand, der in heissem Alkohol gelöst auf Zusatz von Wasser ein ziegelrothes, kaum krystallinisches Pulver abscheidet, welches vielleicht das *Amid* ist. Schmelzpunkt 218°.

Die heisse Lösung des Kaliumsalzes wird von Zinnchlorürlösung entfärbt und erstarrt unter Abscheidung weisser Krystalle von Dibrom-o-Amidotoluol-p-sulfosäure.

0,3350 g lufttrocken lieferten bei 140° 0,0170 H₂O.

0,3110 g wasserfrei „ 0,3390 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₄ Br ₂ (NH ₂)(SO ₃ H), H ₂ O	
Wasser	4,96	5,07
Brom	46,37	46,86.

Säure aus o-Amidotoluol-p-sulfosäure mit Brom erhalten :

100 g der Lösung enthalten nach 24 Std. bei 13,5° 0,6880.

Säure aus der Azoverbindung durch Reduction erhalten :

100 g der Lösung enthalten nach 24 Std. bei 13,5° 0,6400.

Diese Säure ist also identisch mit der zum Azotiren angewandten und eine Hydrazosäure hatte sich auch in diesem Falle nicht gebildet.

Ueber eine p-Bromtoluoldisulfosäure;

von *Demselben*.

Wird Parabromtoluol in gelinder Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, so bilden sich zwei Bromtoluol-p-sulfosäuren, wie von Hübner u. Post*) und von Schäfer**) gefunden wurde; auch beim Erwärmen auf 160° mit der

*) Diese Annalen 169, 6.

**) Daselbst 174, 357.