Bezüglich der Constitution der sauren Salze der Mono- und der Disulfosäure ist hier angenommen, dass in ihnen die Wasserstoffatome der Sulfurylgruppen, nicht der Carboxylgruppe, durch Metall ersetzt sind, und zwar deshalb, weil die Zahl der Metallvalenzen in diesen Salzen immer der Zahl der Sulfurylgruppen entsprechend gefunden worden sind.

wird durch Neutralisiren der in vielem warmen Wasser gelösten Disulfosäure mit Baryumcarbonat erhalten und krystallisirt in zu Warzen gruppirten Nadeln. Nicht sehr löslich in Wasser. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{15}\text{S}_2\text{Ba}_3$
Ba	37.48	37.35 pCt.

Die isomere β -Oxynaphtoësäure ergab in ähnlicher Weise Sulfosäuren, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

160. Ludwig Limpach: Zur Kenntniss des Amido-*p*-kressolmethyläthers.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Stellung der Amidogruppe im Amido-*p*-kressolmethyläther durch Ueberführen des letzteren in eine bereits bekannte Oxytoluylsäure und die Constitution des Amido-*p*-kressolmethyläthers als:

bewiesen. Die vorliegende Arbeit bezweckte die Stelle des Eintritts einer Nitrogruppe in diese Verbindung aufzuklären.

Je nachdem dabei die Nitrogruppe zur Amidogruppe entweder in die Meta- oder in die Para- (resp. Ortho-) Stellung tritt, musste man nach Abspaltung der Amid- und darauf folgende Reduction der Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 348.

gruppe entweder zum ursprünglichen *m*-Amido-*p*-kressolmethyläther zurückgelangen, oder das einzige noch mögliche Isomere des letzteren den *o*-Amido-*p*-kressolmethyläther, erhalten. Als Ausgangssubstanz benutzte ich den *m*-Acetamido-*p*-kressolmethyläther (loc. cit.).

Lässt man zu dem in Eisessig gelösten Acetamido-*p*-Kressolmethyläther unter guter Kühlung Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 zufließen und versetzt nach beendeter Reaction mit Wasser, so fällt das Nitroproduct aus, das mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 156° C. erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$
N	12.80	12.50 pCt.

wurde aus der Acetylverbindung durch halbstündiges Kochen mit Natronlauge erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 132° C. schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_3$
N	15.52	15.38 pCt.

Behufs vorläufiger Orientirung über die Stellung der Nitro- zur Amidogruppe, verfuhr ich so, dass ich zunächst in bekannter Weise die Amidogruppe eliminirte und die entstandene Nitrogruppe reducirte. Nach dieser Operation erhielt ich einen Körper, der in seinen Eigenschaften durchaus von meinem Ausgangsmaterial abwich und hierdurch den Schluss zuliess, dass die Nitrogruppe jedenfalls nicht in die Meta-Stellung zur Amidogruppe getreten war. Die Nitrogruppe konnte sonach nur entweder in Para- oder Ortho-Stellung zur Amidogruppe getreten sein. Die Frage, welche dieser beiden Stellungen vorliege, war aber auf dem eingeschlagenen Wege nicht weiter zu entscheiden, da, wie erwähnt, beide möglichen Stellungen nach Abspaltung der Amidogruppe zu derselben Verbindung führen müssen. Dagegen liess sich für die Aufklärung der relativen Stellung von Nitro zu Amid voraussichtlich die Verschiedenheit der Reactionen benutzen, welche Diamine je nach der Stellung ihrer beiden Amidgruppen zu einander zeigen. Zu diesem Zwecke wurde der Nitroamido-*p*-kressolmethyläther mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Der Diamido-*p*-kressolmethyläther ist eine

farblose bei 166° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Ihre wässrige Lösung färbt sich an der Luft bald grün. Das salzsaure Salz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2O \cdot 2HCl$
N	12.51	12.44 pCt.

Paradiamine unterscheiden sich dadurch von den Ortho- und Metadiaminen, dass sie mit Phenolen charakteristische blaue Farbstoffe, die sogenannten Indophenole, bilden. Der Diamido-*p*-kressolmethyläther wurde in Salzsäure gelöst und zu einer alkalischen Lösung von α -Naphthol gegeben. Sofort trat die Bildung eines blauen Farbstoffes ein. Letzterer löste sich in Aether mit blauer Farbe; beim Schütteln mit Schwefelsäure wurde der Aether entfärbt. Diese charakteristischen Merkmale lassen keinen Zweifel, dass der gebildete blaue Farbstoff wirklich ein Indophenol ist. Da nur Paradiamine Indophenole bilden, so mussten im Diamido-*p*-kressolmethyläther beide Amidogruppen zu einander in der Parastellung stehen, daher muss auch beim Nitriren des Amido-*p*-kressolmethyläthers die Nitrogruppe zur Amidogruppe in die Parastellung getreten sein.

Der Orthoamido-*p*-kressolmethyläther wurde

wie schon erwähnt aus dem Nitroamido-*p*-kressolmethyläther durch Abspalten der Amidogruppe und darauffolgende Reduction erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 111° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
N	10.35	10.21 pCt.

Die Untersuchung, welche ich äusserer Umstände wegen hier abbrechen musste, hoffe ich bald weiter aufnehmen zu können.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.