die Alkylencinchoxinsäuren festgestellten Thatsachen kann auch wohl Niemand mehr an der Richtigkeit der von mir von vornherein entwickelten Auffassung zweifeln, dass die irrthümlich für Ammoniumoxyde angesprochenen Verbindungen einfach *Oxydationsproducte* sind. Endlich ist die Interpretation, welche ich aus den neueren Beobachtungen für diese eigenthümlichen Reactionsbeziehungen der Chinolinsäurealkylate abgeleitet habe, gewiss ebenso ausreichend und erschöpfend, wie natürlich und plausibel. Gleichwohl drängen sich andererseits noch mancherlei weitere Fragen auf, die andere Beziehungen verfolgen, und zu deren Beantwortung ein ausgedehnteres experimentelles Material erwünscht sein muss. In diesem Sinne habe ich eine Reihe analoger Untersuchungen nicht nur mit der Chininsäure, sondern auch mit synthetisch dargestellten Carbonsäuren der Pyridinreihe in Angriff nehmen lassen.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Greifswald.

Ueber *o*-Tolidindisulfonsäure;
von *Dr. J. Helle*.

(Eingelaufen am 16. Mai 1892.)

Ueber Benzidindisulfonsäure und Benzidindisulfonamid sind von Limpricht*) und Limpricht und Meyer**) Untersuchungen veröffentlicht, welchen sich die von mir ausgeführte eng anschliesst. Die Tolidindisulfonsäure zeigt in ihrem ganzen Verhalten so grosse Aehnlichkeit mit der Benzidindisulfonsäure,

*) Diese Annalen **261**, 310.

) Diese Annalen **268, 130.

dass es in vielen Fällen genügen wird, statt ausführlicher Beschreibung der angestellten Versuche auf jene Abhandlungen zu verweisen, und aus demselben Grunde wird es nicht nöthig sein, alle Analysen mitzutheilen.

Die o-Tolidindisulfonsäure ist schon von Neale*) dargestellt, aber für Hydrazotoluoldisulfonsäure gehalten worden. Später wiesen F. Bender und G. Schultz**) nach, dass Neale nicht die Hydrazosäure, sondern die durch Umlagerung aus ihr entstandene Tolidinsäure unter Händen gehabt hätte.

Als Ausgangsmaterial diente mir die o-Nitrotoluol-p-sulfonsäure, welche beim Erhitzen des o-Nitrotoluols mit rauchender Schwefelsäure entsteht. Nach Hess***) sollen je nach der Temperatur zwei verschiedene Säuren sich bilden, nämlich bei 150—160° eine Säure, deren Chlorid bei 36° schmilzt — der Schmelzpunkt des Amids ist leider nicht angegeben — und bei 120° eine Säure, deren Chlorid nicht erstarrt. Letztere, deren Amid bei 144° schmilzt, entspricht der von Beilstein und Kuhlberg†) dargestellten und auch von Neale bei seiner Untersuchung angewandten. Schon wiederholt sind im hiesigen Laboratorium Versuche ausgeführt, die von Hess bei 150—160° gewonnene Säure darzustellen, aber immer ohne Erfolg und auch mir ist es nicht gelungen. Die Mischung des o-Nitrotoluols mit der rauchenden Schwefelsäure im Oelbade auf 120° oder auf 150—160° erhitzt, lieferte immer eine Säure, deren Chlorid nicht erstarrte und deren Amid bei 144° schmolz. Ich muss also annehmen, dass jedesmal ein und dieselbe Säure entstanden war und weiss den Widerspruch mit den Angaben von Hess nicht aufzuklären.

*) Diese Annalen **203**, 76.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 3234.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 489.

†) Diese Annalen **155**, 18.

o-Tolidindisulfonsäure,

o-Nitrotoluolsulfonsaures Kalium wurde mit Natronlauge und Zinkstaub bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erwärmt, dann in Salzsäure filtrirt und die ausgeschiedene Tolidindisulfonsäure durch Auflösen in Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt *).

Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, in Alkohol, Aether und Eisessig nicht, in heissem Waaser sehr wenig, in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen leicht löslich. In mehreren Proben der an der Luft getrockneten Säure wurden $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser gefunden, die bei 150° vollständig entwichen, der von Neale zu $2\frac{1}{2}$ Mol. angegebene Krystallwassergehalt konnte niemals beobachtet werden.

Das *neutrale Kaliumsalz* ist wasserfrei, das *saure* — feine, büschelförmig vereinigte Nadeln — enthält $3\text{H}_2\text{O}$, das *Baryumsalz* enthält $5\text{H}_2\text{O}$.

Die Säure lieferte bei der Destillation mit Kalk *o*-Tolidin, was schon Bender und Schultz (l. c.) gefunden haben und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° dieselbe Base. Sie wurde durch den Schmelzpunkt, die Elementaranalyse und die Schwefelsäurebestimmung ihres schwefelsauren Salzes identificirt. Bei 150° tritt noch keine Zersetzung mit der Salzsäure ein, bei 200° wird, wie es scheint, 1 Mol. Wasser abgespalten. Der Röhreninhalt wurde nach dem Erhitzen auf 200° von etwas unveränderter Tolidindisulfonsäure befreit und dann weit eingedampft; aus der Mutterlauge setzten sich noch geringe Mengen Tolidindisulfonsäure und nadelförmige Krystalle ab, die 2 Mol.

*) Diese Annalen **261**, 311.

Krystallwasser enthalten und sich in kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen lösen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}N_2S_2O_5$	
S	18,08	18,28
	für $C_{14}H_{14}N_2S_2O_5 + 2H_2O$	
$2H_2O$	9,23	9,78

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung hätte mit mehr Material, als ich besass, unternommen werden müssen und würde mich auch von dem Plan der Arbeit zu weit abgeführt haben.

Tetrazoverbindung der o-Tolidindisulfonsäure.

Schwach gelbliches, aus gut ausgebildeten mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, kaum löslich in kaltem Wasser, beim Kochen mit Wasser Stickgas entwickelnd; im Röhrchen erhitzt tritt bei 86° Verpuffen ein.

Die Tetrazoverbindung scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, jedoch ist die directe Bestimmung desselben nicht ausführbar, weil die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich sehr bald zersetzt und dabei nicht nur das Krystallwasser, sondern auch Stickstoff abgibt. Diese Verbindung verhält sich genau wie die aus Benzidindisulfonsäure**).

Nach dem Abpressen zwischen Papier und einstündigem Trocknen über Schwefelsäure:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}N_4S_2O_6, H_2O$	
N	13,59	13,88
S	15,53	15,75

*) Darstellung vergl. loc. cit. 321.

) Diese Annalen **261, 321; Balentine, diese Annalen **202**, 351. Neumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3419.

Nach zwölfstündigem Trocknen über Schwefelsäure:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{10}N_4S_2O_6$	
N	14,21	13,92
S	16,22	16,64

Bei längerem Stehen über Schwefelsäure zerfallen die Krystalle und nehmen eine gelbliche bis braune Farbe an. Nach drei Tagen hatten sie 6,6 pC., nach sechs Tagen 11,7 pC. an Gewicht verloren. Die 6 Tage über Schwefelsäure getrocknete Substanz schied beim Kochen mit Wasser eine gelblich gefärbte, gallertartige Masse aus, die über Schwefelsäure zu gummi-ähnlichen, zähen Stücken schrumpfte und nur in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure löslich war. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden noch 6,7 pC. Stickgas, nach dem Trocknen bei 150° noch 4,9 pC. Stickgas in ihr gefunden.

Eine ähnliche Zersetzung scheint die Tetrazoverbindung beim Kochen mit Alkohol unter 450 mm Quecksilber Ueberdruck zu erleiden. Dabei verwandelt sich die weisse Tetrazoverbindung ohne Gasentwicklung und Auftreten von Aldehyd in eine rothgelbe Masse, die unter dem Mikroskop nur unregelmässig gestaltete Blättchen erkennen lässt und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser über Schwefelsäure zu einem orangerothen Pulver eintrocknet; sie löst sich nur in Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure. — Der von dieser Verbindung abfiltrirte Alkohol besitzt schwach saure Reaction und hinterlässt nach dem Vermischen mit Wasser und der Neutralisation mit Baryumcarbonat beim Eindampfen einen ganz geringen firnissartigen Rückstand.

Ditolyldisulfonsäure,

Diese Säure bildet sich bei Zersetzung der Tetrazoverbindung mit absolutem Alkohol und Kupferpulver*). Gelblichweisse Krystall-

*) loc. cit. 327.

nadeln, sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Neutrales Kaliumsalz. Leicht lösliche, sechsseitige Tafelchen ohne Krystallwasser.

Saures Kaliumsalz. Säulenförmige Krystalle mit Krystallwasser, immer mit sechsseitigen Tafelchen des neutralen Salzes gemengt.

Baryumsalz, $C_{14}H_{12}S_2O_6Ba, 5H_2O$. Glänzende, rhombische Tafeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid, $C_{14}H_{12}S_2O_4Cl_2$. Das Kaliumsalz wird mit einer Mischung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhitzt. Aus Chloroform oder Benzol in gut ausgebildeten rhombischen Prismen krystallisirend, die bei $228-229^\circ$ schmelzen.

Amid, $C_{14}H_{12}S_2O_4(NH_2)_2$. Aus dem Chlorid mit concentrirtem Ammoniak dargestellt, lässt es sich wegen seiner Leichterlöslichkeit in Wasser von dem Salmiak nur durch starken Alkohol trennen. In diesem ist es schwer löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nadeln ab. Ueber 360° erhitzt zersetzt es sich ohne vorher zu schmelzen. Nach den Ergebnissen der Analysen scheint es noch 1 Mol. Alkohol zu enthalten, der bei 140° nicht entweicht.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{14}H_{16}N_2SO_4$	$C_{14}H_{16}N_2SO_4, C_2H_6O$			
N	8,23	7,25	7,11	7,32	—
S	18,22	16,59	16,83	16,68	16,81

Das Baryumsalz der Ditolylidisulfonsäure verwandelt sich nach dem Uebergiessen mit der concentrirtesten Salpetersäure in 24 Stunden in eine Nitrosäure, und aus dieser entsteht bei der Reduction mit Schwefelammonium eine mit der o-Tolidindisulfonsäure nicht identische

Tolidindisulfonsäure. Nach dem Verdunsten der Salpetersäure wird der syrupdicke Rückstand in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniumcarbonat gefällt und mehrere Stunden mit concentrirtem Schwefelammonium behandelt. Der beim

Verdunsten des Schwefelammoniums bleibende Rückstand wird bis zur Austreibung des Ammoniaks mit Barytwasser gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat zur Krystallisation eingengt.

Tolidindisulfonsaures Baryum, $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6Ba, 4H_2O$.
Schwach gelblich gefärbte Nadeln, kaum in kaltem, schwer in siedendem Wasser löslich.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6Ba$	Gefunden
N	5,52	5,45
Ba	27,02	26,92
	für $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6Ba + 4H_2O$	
$4H_2O$	12,43	12,96

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in sehr leicht löslichen Blättchen. Nach dem Vermischen mit *Kupfersulfat* scheiden sich nach längerem Stehen prächtig ausgebildete Rhomboëder ab; *Chlorbaryum* und *Silbernitrat* geben sogleich Niederschläge.

Diese Tolidindisulfonsäure, aus ihrem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt aus der sehr weit eingedampften Lösung in farblosen, gut ausgebildeten Nadeln. Durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser, weshalb sie auch nicht aus ihren Salzen durch Säuren gefällt werden kann, unterscheidet sie sich wesentlich von der o-Tolidindisulfonsäure. — Zur Analyse wurde sie im Xylolbade getrocknet.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6Ba$	Gefunden
C	45,16	44,99
H	4,30	4,73

Um Aufschluss über die Stellung der Amidogruppe zu gewinnen, erhitze ich das Baryumsalz mit Kalk und erhielt neben viel Kohlensäure und Ammoniak ein braunes Oel in geringer Menge. Aus diesem setzten sich nach längerer Zeit schwach gefärbte Krystalle ab, die bei 110—111° schmolzen, also mit dem m-Tolidin von Buchka und Schachtebeck*), die den Schmelzpunkt 108—109° beobachteten, identisch zu

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 838.

sein schienen. Um diese Vermuthung durch Versuche zu beweisen, besass ich viel zu geringe Mengen der Verbindung; ihre Richtigkeit aber vorausgesetzt, könnte die Constitution dieser Tolidindisulfonsäure durch die Formel

gegeben werden.

Dikresol,

Das Kaliumsalz der Ditolylidisulfonsäure wurde mit einem Gemenge von Kalihydrat und Natronhydrat geschmolzen u. s. w. *)

Farblose, sternförmig gruppirte, derbe Nadeln, die bei 143° schmelzen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren wieder abgeschieden werden. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$	
C	78,5	78,5
H	6,5	6,6

Dikresoldisulfonsäure,

Beim Kochen der Tetrazoverbindung mit einer grossen Menge Wasser entsteht diese Säure leicht. Die weit ein-

*) loc. cit. 331.

gedampfte Lösung der aus dem Baryumsalz abgeschiedenen Säure erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, auch in Eisessig, jedoch nicht in Aether und Chloroform löslich.

Neutrales Kaliumsalz, $C_{14}H_{12}S_2O_8K_2 \cdot 3H_2O$. Farblose, büschelförmig vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die sich aus der wässrigen Lösung nach Zusatz von Weingeist absetzen. — Ein saures Kaliumsalz konnte nicht erhalten werden.

Baryumsalz, $C_{14}H_{12}S_2O_8Ba \cdot 8H_2O$. Röthlichgelb gefärbte, gut ausgebildete rhombische Tafeln, die an der Luft schnell verwittern und sich in Wasser leicht lösen.

Dihydrasinditolyldisulfonsäure,

Sie entsteht bei Behandlung der Tetrazoverbindung mit Zinnchlorür *).

Schwach gelbliches, fein krystallinisches Pulver, ohne Krystallwasser. Es ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, entwickelt mit Eisenchlorid und Kupfersulfat beim Erwärmen Stickgas und reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. — Am Lichte und bei 100° färbt es sich gelb, zuletzt dunkelbraun und wird dabei in Wasser leicht löslich, zeigt aber immer noch die charakteristischen Hydrasinreactionen; diese Veränderung ist mit einem Austritt von Stickstoff verbunden.

Berechnet für
 $C_{14}H_{12}N_4S_2O_8$

Gefunden

N	13,93	13,97
S	15,92	15,84

*) loc cit. 323.

Eine längere Zeit dem Lichte ausgesetzte, vollkommen braun gewordene Probe lieferte nur noch 4,05 pC. N.

Baryumsalz, $C_{14}H_{16}N_4S_2O_6Ba, 5H_2O(?)$. Darstellung und Eigenschaften stimmen vollständig mit den über das dihydrazin-diphenyldisulfonsäure Baryum*) gemachten Angaben. Auch bei diesem Salz entwickelt die wässrige Lösung fortwährend Stickgas und der mit Weingeist erhaltene Niederschlag färbt sich beim Trocknen in höherer Temperatur tief braun und scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure zu seiner wässrigen Lösung keine Hydrazinsäure mehr ab. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für		Gefunden
$C_{14}H_{16}N_4S_2O_6Ba, 5H_2O$		
Ba	21,85	21,88

Die Dihydrazinsäure geht beim Kochen mit Kupfervitriol-lösung in *Ditolyldisulfonsäure* über, deren Baryumsalz in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem oben (S. 364) beschriebenen übereinstimmte.

Diazoverbindung der o-Tolidindisulfonsäure.

Der Reinigung dieser Verbindung stellten sich dieselben Schwierigkeiten entgegen, die bei der entsprechenden Benzidin-Verbindung mitgeteilt sind**).

Die Diazoverbindung, wie sie am reinsten erhalten werden konnte, bestand aus schwach gelblich gefärbten Nadeln, die beim Erhitzen schwach verpufften, in kaltem Wasser schwer, in heissem unter Stickgasentwicklung löslich waren. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich wie die Tetrazoverbindung.

*) loc. cit. 325.

**) loc. cit. 312.

In einem Theil der zur Analyse benutzten Substanz wurde durch Kochen mit Wasser und Wägung der abgeschiedenen unveränderten Tolidindisulfonsäure der Gehalt an dieser ermittelt und nach dem Ergebniss das Resultat der Analyse durch Rechnung corrigirt. Der Stickstoff, welcher sich beim Kochen mit Wasser entwickelte — 2 N — und der bei der Verbrennung auftretende — 3 N — wurde bestimmt.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3S_2O_6$	Gefunden
2 N	7,31	8,69
3 N	10,96	11,00

Amidoditolylldisulfonsäure,

Die Diazoverbindung verwandelt sich beim Kochen mit Weingeist in ein amorphes, gelbes, nicht in Weingeist, dagegen in Wasser und Alkalien lösliches Pulver. Nach Zusatz von Kupferpulver bildet sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen die obige Säure, deren Baryumsalz aus dem nach Verdunsten des Weingeistes bleibenden syrupförmigen Rückstande mit Baryumcarbonat dargestellt wird.

Die aus dem reinen Baryumsalz abgeschiedene Säure besteht aus feinen Nadelchen, die in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich sind.

Baryumsalz, $C_{14}H_{13}NS_2O_6Ba, 5H_2O$. In Wasser schwer lösliche, gelbroth gefärbte Täfelchen.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NS_2O_6Ba$	Gefunden
Ba	27,84	27,71
für $C_{14}H_{13}NS_2O_6Ba + 5H_2O$		
5 H_2O	15,46	16,35

Das *Kaliumsalz* bildet in Wasser leicht lösliche Prismen.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der

sich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit unter Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt.

Amidooxyditolyldisulfonsäure,

Die Diazoverbindung wird mit kochendem Wasser zersetzt und aus der Lösung das Baryumsalz dargestellt *).

Die aus dem Baryumsalz gewonnene Säure stellt fast weisse, feine Nadeln dar, die sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich sind und beim Erhitzen nicht schmelzen.

Baryumsalz, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_7\text{Ba}$, $4,5\text{H}_2\text{O}$. Schwach röthlich gefärbte, tafelförmige Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_7\text{Ba}$	Gefunden
N	2,75	2,39
Ba	26,96	26,98
für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{O}_7\text{Ba} + 4,5\text{H}_2\text{O}$		
$4,5\text{H}_2\text{O}$	13,75	14,08

Das *Kaliumsalz* und das *Calciumsalz* bilden in Wasser sehr leicht lösliche Prismen, *Silberniträt* giebt einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der beim Erwärmen einen Silberspiegel absetzt.

Hydrazinamidoditolyldisulfonsäure,

Sie entsteht bei Behandlung der Diazoverbindung mit Zinnchlorür **). Schwach gelblich gefärbtes, undeutlich krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser.

*) loc. cit. 315.

**) loc. cit. 319.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{17}N_3S_2O_6$	
N	10,85	11,41

Baryumsalz, $C_{14}H_{15}N_3S_2O_6Ba$, $6H_2O$. Aus der mit Weingeist vermischten Lösung krystallisirt es in goldgelben Nadeln, die sich über 110^0 zersetzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{15}N_3S_2O_6Ba$	
N	8,94	8,48
Ba	26,24	26,08
	für $C_{14}H_{15}N_3S_2O_6Ba + 6H_2O$	
$6H_2O$	17,14	17,34

Azotoluol-, Hydrazotoluol- und Tolidindisulfonamid.

Die Darstellung dieser Verbindungen ist durchaus ebenso, wie in diesen Annalen **268**, 130 bei den entsprechenden Benzidinverbindungen angegeben wurde, auch bezüglich der Eigenschaften findet die grösste Uebereinstimmung statt.

Es wurde das *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonamid (Schmelzp. 144^0) mit wässrigem Ammoniak und Zinkstaub erwärmt, bis die Flüssigkeit entfärbt war, dann in Essigsäure filtrirt und das beim Zinkstaub zurückbleibende Hydrazotoluoldisulfonamid in 50 procentiger Essigsäure gelöst*).

Hydrazotoluoldisulfonamid,

Aus heissem Wasser scheidet es sich in langen, feinen, weissen Nadeln, aus Essigsäure und aus Alkohol in derberen Prismen ab (Schmelzp. $221 - 222^0$). In kaltem Wasser ist es kaum, in kochendem Wasser und in Ammoniak schwer, in

*) loc. cit. 132.

Alkohol und den Alkalien leicht löslich. Ein Kryställchen in eine ammoniakalische Silberlösung gebracht, scheidet bei gelindem Erwärmen einen Silberspiegel ab.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{18}N_4S_2O_4$	
C	45,4	45,3
H	4,8	5,4
N	15,1	15,1

Die Lösung in den Alkalien färbt sich in kurzer Zeit durch Bildung der Azoverbindung roth. Löst man in einem Fläschchen in alkoholischem Kali, fällt vollständig mit Aether und lässt verschlossen stehen, so setzen sich fast weisse Krystalle der *Kaliumverbindung des Hydrazotoluoldisulfonamids* ab, die schnell von der Flüssigkeit getrennt und gut getrocknet sich auch an der Luft längere Zeit unverändert erhalten. Aus ihrer Lösung fällt Essigsäure wieder Hydrazotoluoldisulfonamid.

Bei anhaltendem Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler wird wahrscheinlich *Monacetyl-Hydrazotoluoldisulfonamid* gebildet. Nach Abdestilliren der meisten Essigsäure fallen auf Zusatz von Alkohol feine, gelbliche Nadeln, die bei der Analyse der Monacetylverbindung nahe liegende Zahlen lieferten.

Diacetyl-Hydrazotoluoldisulfonamid,

Es entsteht bei Anwendung von Essigsäureanhydrid statt Eisessigs und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die sehr hohen Schmelzpunkt besitzen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{22}N_4S_2O_6$	
C	47,57	47,52
H	4,84	5,32

Azotoluoldisulfonamid,

Die Lösung der Hydrazoverbindung in Alkalien ist nach 12stündigem Stehen an der Luft intensiv roth geworden und Säuren fällen dann die Azoverbindung. Auch beim Erhitzen der Hydrazoverbindung mit Salzsäure entsteht dieselbe neben Tolidindisulfonamid. Rothe Krystalle, die bei $319,5^0$ schmelzen.

Aus der Lösung des Azoamids in verdünnter Kalilauge setzen sich intensiv roth gefärbte, flache Nadeln ab, welche die *Kaliumverbindung*,

sind.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4\text{K}_2$	
N	12,6	12,4
K	17,6	17,5

Säuren fällen aus der Lösung wieder Azotoluoldisulfonamid, ein Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formel *).

Tolidindisulfonamid,

Die Hydrazoverbindung wird am Rückflusskühler mit Weingeist und Salzsäure gekocht, oder mit wässriger Salzsäure im

*) loc. cit. 132.

zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage auf der heissen Platte des Dampfapparates liegen gelassen. Immer entsteht neben dem Tolidindisulfonamid noch Azotoluoldisulfonamid, Amidotoluolsulfonamid und in geringer Menge eine nicht weiter untersuchte harzige Base*). Die von dem Azotoluoldisulfonamid getrennte Lösung liefert nach der Concentration zuerst Krystalle von salzsaurem Tolidindisulfonamid und aus der Mutterlauge fällt Ammoniak das Amidotoluolsulfonamid und den harzigen Körper.

Das Tolidindisulfonamid wird aus der Lösung seiner salzsauren Verbindung durch Ammoniak als weisses Krystallpulver gefällt, das sich kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser löst und daraus in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirt. In Ammoniak ist es beim Erwärmen ziemlich leicht, in Alkohol weniger löslich. Schmelzpunkt $304,5^{\circ}$.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4S_2O_4$	Gefunden
N	15,13	15,53
S	17,29	17,34

Salzsaures Tolidindisulfonamid, $C_{14}H_{18}N_4S_2O_4, 2HCl, 2H_2O$. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in glänzenden, breiten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und aus der alkoholischen Lösung durch Aether als weisses Krystallpulver gefällt werden. Schmelzpunkt $284—285^{\circ}$. Das Krystallwasser lässt sich durch Erwärmen nicht austreiben, ohne dass gleichzeitig Salzsäure entweicht.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4S_2O_4, 2HCl, 2H_2O$	Gefunden (lufttrocken)
Cl	15,24	15,4

Mit Sublimat bildet es eine gut krystallisierende Verbindung, Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen flockige Niederschläge.

*) loc. cit. 135.

Schwefelsaures Tolidindisulfonamid, $C_{14}H_{18}N_4S_2O_4$, H_2SO_4 .
Farblose, stark glänzende Täfelchen, schwerer löslich in Wasser
als die salzsaure Verbindung.

	Berechnet für	Gefunden
H_2SO_4	20,94	20,62

Das Tolidindisulfonamid setzt sich bei 150^0 mit concentrirter Salzsäure in Tolidindisulfonsäure und Salmiak um.

In verdünnten Alkalien löst sich das Tolidindisulfonamid leicht. Auf Zusatz von Weingeist und Aether zur Lösung in verdünnter Natronlauge setzt sich eine weisse Krystallmasse ab, die sich in Wasser sehr leicht löst und daraus in gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen anschießt. Durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure wird wieder Tolidindisulfonamid gefällt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist

	Berechnet	Gefunden
Na	11,11	10,88

Das *Amidotoluolsulfonamid*,

welches, wie oben erwähnt, bei Einwirkung der Salzsäure auf Hydrazotoluoldisulfonamid entsteht, besass den richtigen Schmelzpunkt 175^6 und lieferte bei der Analyse die richtigen Zahlen.