

ist, wird wohl besonders Hr. Ostwald leicht verschmerzen können, der die Wissenschaft mit so vielen Zahlen der allerverschiedensten Art bereichert hat, ohne sich daran zu stossen, ob sie auf runde oder gebrochene Werthe zu beziehen waren. Es würde uns sehr freuen, wenn wir auch auf diesem Gebiete diejenige Uebereinstimmung mit ihm finden könnten, welche auf vielen anderen bereits besteht.

Tübingen, den 18. Mai 1889.

272. Zygm. Bankiewicz: Ueber die Reductionsproducte des *m*-Nitroparaacettoluids.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die schwer zu charakterisirende Bildung des Nitrooxyäthenyldiamidotoluols ¹⁾, welches ich bei der Reduction des Dinitroparaacettoluids mit Schwefelammonium bekam, veranlasste mich zu versuchen, ob sich durch die Reduction des *m*-Nitroparaacettoluids auf demselben Wege ein entsprechendes Oxäthenyldiamidotoluol gewinnen lässt. — Die angestellten Versuche sind nicht ohne Erfolg geblieben, nur die Bildung des Oxäthenyldiamidotoluols aus Azoverbindung selbst konnte ich nicht constatiren. — Wohl entsteht das Oxäthenyldiamidotoluol, wenn man das Nitroacettoluid bis zur Azoverbindung reducirt, aber aus fertiger Azoverbindung dasselbe zu gewinnen ist mir nicht gelungen.

Durch die Reduction des Nitroacettoluids mit Natriumamalgam lässt sich aus dem erhaltenen Reductionsproducte kein Oxäthénylkörper isoliren, es entstehen nur Azoxy-, Azo- und Hydrazodiacetamidotoluid, welche Verbindungen mit den bei der Reduction mit Schwefelammonium entstandenen vollkommen identisch sind.

Azoxylacetamidotoluol,

(1)CH₃.C₆H₃.(4)(NHC₂H₃O).(3)(NON).(3)(NHC₂H₃O).(4)C₆H₃.CH₃(1).

Das Nitroacettoluid, welches ich nach dem von Beilstein und Kuhlberg ²⁾ angegebenen Verfahren bereitet habe, setzte ich portionsweise zum Ueberschuss von Schwefelammoniumlösung unter sorgfältiger

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2406.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 340.

Kühlung mit Eiswasser. Nach einiger Zeit scheidet sich sämmtliche Substanz in goldgelben Nadeln aus. Diese Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich, aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 196° . In Wasser ist sie unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. In Alkalien löst sie sich mit Leichtigkeit auf.

Zur Analyse habe ich sie durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist gereinigt. Sie gab folgende Zahlen:

I. 0.1164 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.2713 g Kohlensäure und 0.0603 g Wasser.

II. 0.1117 g exsiccatorrockene Substanz gaben 15.7 ccm Stickstoff bei 17.5° C. und 749 mm Bar.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_3$
	I.	II.	
C	63.55	—	63.53 pCt.
H	5.76	—	5.88 „
N	—	17.02	16.47 „

Azoacetamidotoluol,

(1) $CH_3C_6H_3$. (4) (NHC_2H_3O) . (3) $N:N$. (3) NHC_2H_3O . (4) $C_6H_3 \cdot CH_3$ (1).

Bei der Reduction des Nitroacetparatoluids mit Schwefelammonium habe ich nur Spuren von Azodiacetamidotoluol erhalten. — Am besten gelingt es dasselbe darzustellen durch Reduction mit Natriumamalgam. — Die Reduction habe ich in alkoholischer schwach essigsaurer Lösung ausgeführt. Der Körper scheidet sich in sehr feinen Nadelchen aus der Lösung ab.

Das Azodiacetamidotoluol ist in heissem Alkohol schwer löslich, noch schwieriger in kaltem. In Wasser unlöslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Es lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren, woraus es in orangerothen Nadeln krystallisirt. Zur Analyse habe ich es durch Krystallisation aus Alkohol und Eisessig gereinigt und über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

I. 0.1640 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

II. 0.1038 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 15.7 ccm Stickstoff bei 17° C. und 749 mm Bar.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{20}N_4O_3$
	I.	II.	
C	66.50	—	66.66 pCt.
H	6.34	—	6.23 „
N	—	17.46	17.28 „

Das Azodiacetamidotoluol zersetzt sich, mit verdünnter Salzsäure bis 140° erhitzt, unter Zurücklassung von sehr viel Kohle und Bildung

Das Oxyäthyndiamidotoluol ist sehr beständig, auch zehnstündiges Kochen des Körpers mit concentrirter Salzsäure vermag ihn nicht zu zersetzen. Zinnchlorür und Salzsäure wirken auch bei längerem Kochen auf ihn nicht ein; ebenso beständig ist er gegen Alkalien. Um ihm den Sauerstoff zu entziehen, habe ich ihn mit Zinkstaub zusammengemischt und bis 270° erhitzt. Alsdann sublimirt schon bei 275° eine weisse Substanz, die sich an den Wänden des Gefässes festsetzt. Die Eigenschaften des Sublimats, sowie der Schmelzpunkt 198° und die Krystallform stimmen mit dem von Hobrecker¹⁾ entdeckten Aethenyldiamidotoluol gut überein. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt ebenfalls in gelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

Die Oxyäthylenylverbindung giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze: Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, farblosen Prismen. Ueber Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet gab es folgende Zahlen:

0.1398 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0.10014 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$
Cl	17.67	17.84 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure ebenfalls in schönen, morgenrothen Prismen. In Exsiccator und bei 110° getrocknet gab es bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1046 g Substanz gaben 0.0279 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{10}N_2O, HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.67	26.71 pCt.

Das salpetersaure Salz scheidet sich aus wässriger Lösung in schönen, einige Centimeter langen Nadeln aus, es hat keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich gegen 100° . Schwefelsäure und Pikrinsäure geben keine Niederschläge.

Das letzte Reductionsproduct des Nitroacettoluids ist das von Boesneck erhaltene Amidoacettoluid. Durch Reduction mit Schwefelammonium kann man es in fast chemisch reinem Zustande erhalten; als solches ist es der Luft ausgesetzt vollkommen beständig.

Mit Pikrinsäure in sehr verdünntem Weingeist giebt es einen Niederschlag, derselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schönen, zu Sternen vereinigten Blättchen.

0.1500 g exsiccatorrockene Substanz gaben 23.8 ccm Stickstoff bei 10° und 723 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3C_6H_5NH_2NHC_2H_5O) \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$
N	18.16	17.8 pCt.

¹⁾ Diese Berichte V, 920.

Das Amidoacettoluid verliert über 150° erhitzt ein Molekül Wasser und bildet das Hobrecker'sche Aethenyldiamidotoluol, welches durch öftere Sublimation und Krystallisation bei 203° schmilzt, so wie es Hobrecker angiebt.

Laboratorium der jagiellonischen Universität in Krakau.

273. S. Forsling: Ueber zwei β -Bromnaphtalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus der Brönner'schen β -Naphtylaminsulfosäure und der Dahl'schen β -Naphtylaminsulfosäure I habe ich diese beiden β -Bromnaphtalinsulfosäuren durch die Substitution von Brom für die Amidogruppe erhalten. Auf gewöhnliche Weise, durch die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Kupferbromür auf die Diazo-derivate dieser Amidonaphtalinsulfosäuren wurden sie in Bromsulfosäuren übergeführt. Die concentrirten, sauren Lösungen dieser Säuren wurden mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wobei die Kaliumsalze ausfielen. Aus diesen Salzen sind die übrigen Derivate der Säuren dargestellt.

I. $\beta_1 = \beta_3$ -Bromnaphtalinsulfosäure.

Diese Säure wurde aus der Brönner'schen Sulfosäure¹⁾ hergestellt, welche man als ein $\beta_1 = \beta_2$ -Derivat annimmt. Die freie Bromsulfosäure ist in Wasser äusserst leicht löslich. Ihre Salze sind dagegen hierin ziemlich schwer löslich. Die Kalium- und Ammonsalze lösen sich am leichtesten, weshalb die übrigen aus diesen Salzen durch Zusatz von leicht löslichen Metallsalzen dargestellt werden können.

Kaliumsalz, $C_{10}H_6BrSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, bildet ein mikrokristallinisches Pulver. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor es beim Erhitzen auf $100^{\circ}C$. $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	11.62	11.70 pCt.
H ₂ O	2.71	2.69 „

Ammonsalz, $C_{10}H_6BrSO_3NH_4$, ist dem Kaliumsalze ähnlich. Das Salz ist wasserfrei.

¹⁾ Diese Berichte XX, 76.