

rohre und der Luftpumpe einzuschalten ist. Eine Bestimmung des Wassers habe ich jedoch noch nicht ausgeführt.

Das hier skizzirte Verfahren hat mit der Methode Mitscherlich's nur die Verwendung des Quecksilberoxydes gemein. Die Ausführung ist von der letzteren vollständig verschieden.

Mit der Erprobung der besprochenen Methode bin ich beschäftigt.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium, December 1876.

8. H. Schwanert: Ueber Dinitrosulfotoluolsäuren.

(Eingegangen am 5. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aus den Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ und von A. Wolkow²⁾ ist bekannt, dass beim Lösen von Toluol in concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Säuren, die Para- und Orthosulfotoluolsäure entstehen. Von Engelhardt³⁾ wurde später nachgewiesen, dass aus der Parasulfotoluolsäure durch Behandlung mit Salpetersäure dieselbe Orthonitroparasulfotoluolsäure entstehe, welche von Beilstein und Kuhlberg⁴⁾ beim Lösen von Orthonitrotoluol in Schwefelsäure erhalten worden war. Letztere gewannen bei gleicher Behandlung des Paranitrotoluols eine andere Sulfosäure, die ebenfalls beim Nitriren des Gemenges von Ortho- und Parasulfotoluolsäure entsteht, also nur Paranitroorthosulfotoluolsäure sein kann, was auch durch Untersuchungen von Max Ascher⁵⁾ bewiesen wurde. Ueber Dinitrosulfotoluolsäuren sind bisher keine Untersuchungen ausgeführt, nur erwähnen Beilstein und Kuhlberg⁶⁾ dass sich beim Einwirken von rauchender Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure auf Toluol eine Dinitrosulfotoluolsäure bilde, deren Bleisalz sie darstellten und beschrieben. Ich habe die Untersuchung der Dinitrosulfotoluolsäuren begonnen und zunächst festgestellt, dass wenn eine Mischung von Para- und Orthosulfotoluolsäure, oder auch von Orthonitroparasulfotoluolsäure und Paranitroorthosulfotoluolsäure längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird, zwei Dinitrosulfotoluolsäuren entstehen; die eine wird aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure, die andere aus der Paranitroorthosulfotoluolsäure gebildet. Ueber die aus der Orthonitroparasulfotoluolsäure entstehende Dinitroparasulfotoluolsäure will ich hier zunächst berichten.

1) Zeitsch. f. Chemie 1869, 617.

2) Zeitsch. für Chemie 1870, 321.

3) Ann. d. Chemie 155, 19.

4) Ann. d. Chemie 155, 8.

5) Diese Berichte IV, 650.

6) Ann. d. Chemie 155, 21.

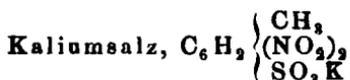
Zu ihrer Darstellung wird Orthonitroparasulfotoluolsäure mit concentrirter Salpetersäure gemischt, die Mischung 2 bis 3 Tage lang in einer Retorte gekocht und dabei von Zeit zu Zeit die überdestillirte Säure wieder zurückgegossen; destillirt diese schliesslich ganz concentrirt ab, so ist die Dinitrosäure gebildet, der Inhalt der Retorte erstarrt nach dem Erkalten zu einer aus grossen, weissen, drusenförmig gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse, die nach Zusatz von Wasser bis auf etwas Dinitrotoluol sich löst. Die filtrirte Lösung wird mit Bleicarbonat von Schwefelsäure befreit und dann mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Bariumchlorid vermischt; der entstehende Niederschlag ist nach dem Umkrystallisiren aus Wasser reines dinitroparasulfotoluolsaures Barium, das zur Darstellung der Säure und ihrer übrigen Verbindungen dient.

Anstatt der Orthonitroparasulfotoluolsäure kann auch mit gleich gutem Erfolge auf gleiche Weise mit Salpetersäure die Parasulfotoluolsäure behandelt werden, deren Bleisalz aus dem Gemenge beider Sulfotoluolsäuren, welches beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure sich bildet, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abzuscheiden und mit Schwefelsäure in die Säure zu verwandeln ist. Auch kann wegen der Schwerlöslichkeit des dinitroparasulfotoluolsauren Bariums und der Leichtlöslichkeit des dinitroorthosulfotoluolsauren Bariums in Wasser direct ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Toluol und einem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure anfangs sehr langsam, später rascher mit etwa 5 Gewichtstheilen Salpetersäure von 1.49—1.5 spec. Gew. gemischt und die Mischung, ein Gemenge von Nitroparasulfotoluolsäure und Nitroorthosulfotoluolsäure, wie schon angegeben, längere Zeit gekocht, mit Bleicarbonat und hinterher mit Bariumchlorid behandelt werden; es krystallisirt dinitroparasulfotoluolsaures Barium zuerst aus und ist leicht von gelöst bleibendem dinitrosulfotoluolsaurem Barium zu trennen.

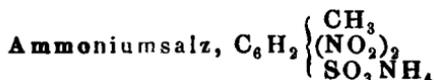


Die aus dem Bariumsalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Säure krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure in grossen, flachen, blassgelben, oft gestreiften, rhombischen Säulen, bei rascherer Krystallisation in kleineren, flachen Säulen und Blättchen, die sich auf dem Trichter gesammelt in kurzer Zeit in ein sandiges Krystallpulver verwandeln. Sie färben sich im directen Sonnenlicht schwefelgelb, werden an der Luft langsam feucht, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, auch in Aether; sie erweichen bei 110°, verlieren bei 140° das Krystallwasser und schmelzen dann bei 165°.

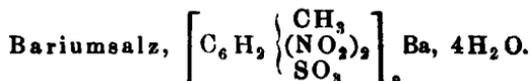
Die Salze der Dinitroparasulfotoluolsäure sind meistens in Wasser schwer löslich, färben sich am Lichte bräunlich und verpuffen bei starkem Erhitzen.



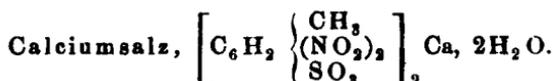
Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Kaliumcarbonat erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen, rhombischen Säulen, aus heissem Weingeist in kleinen, glänzenden, stark lichtbrechenden Blättchen. Am Lichte wird es rasch graugelb bis braunroth, und auch beim Verdunsten seiner Mutterlauge scheidet es sich in gelbbraunen Nadeln aus.



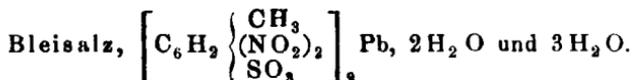
Aus wässriger Säurenlösung mit Ammoniak dargestellt; weisse, flache, rhombische, biegsame Säulen.



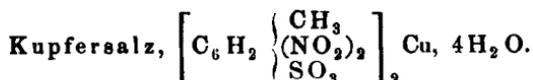
Weisse, seidenglänzende, biegsame, sehr bitter schmeckende Säulen, die ihr Krystallwasser vollständig erst bei 160° verlieren.



Concentrisch gruppirte, weisse Nadeln oder Blätter.



Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren der Lösung mit Bleicarbonat erhalten; krystallisirt aus seiner heissen wässrigen Lösung zuerst in gelblichen, warzenförmig vereinigten Nadeln mit 2 Mol. Wasser, später aus der weiter eingedampften Mutterlauge in gelbliche Krystallschuppen mit 3 Mol. Wasser.



Hellgrünblaue, schief rhombische Säulen.



Durch längeres Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Kaliumsalz und 2 Thl. Phosphorchlorid auf 150° erhalten. Weisse, in Aether, auch in Weingeist lösliche rhombische Nadeln, die bei 123° erweichen, bei 125° schmelzen.



Aus dem Chlorür mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung dargestellt; krystallisirt aus Wasser in der Benzoesäure ähnlichen, glänzenden Blättchen, aus Weingeist in weissen Nadeln, die bei 203° schmelzen.

Eine Amidonitroparasulfotoluolsäure kann durch Behandlung der Dinitroparasulfotoluolsäure mit Schwefelammonium auch bei Vermeidung jeder Erwärmung der Mischung nicht erhalten werden, es entsteht hierbei gleich:



Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden, gestreiften, schief-rhombischen Säulen, die am Licht grau werden; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, nicht in Weingeist löslich und schmilzt noch nicht bei 280°.

Auf Zusatz von kohlen-sauren Salzen zu der mit Wasser übergossenen Diamidoparasulfotoluolsäure löst sich diese leicht unter Kohlen-säureentwicklung, aber die Lösungen färben sich beim Verdampfen braun und hinterlassen dunkel gefärbte, meistens nicht krystallinische, auch syrupartige Rückstände; aus diesen Lösungen fällt auch Weingeist keine krystallinische Verbindungen. Während nach vielen Versuchen die Säure mit Basen keine gut krystallisirende, überhaupt keine constant zusammengesetzte Salze bildet, verbindet sie sich leicht mit Säuren zu gut krystallisirenden Verbindungen, deren Krystallwasser bei 120—140° entweicht, die sich aus verdünnten Säuren umkrystallisiren lassen, aber beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser ihre Säure theilweis verlieren:



Grosse, dicke, weisse, glänzende Säulen, in Wasser, wenig in Weingeist löslich.

Bromwasserstoff-Verbindung $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (NH_2)_2 \\ SO_3H \end{array} \right. HBr, 2H_2O.$

Gleicht der vorigen Verbindung vollständig.

Salpetersäure-Verbindung, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (NH_2)_2 \\ SO_3H \end{array} \right. HNO_3, H_2O.$

Schwach röthliche, kleine, verfilzte Nadeln.

Schwefelsäure-Verbindung, $\left[C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (NH_2)_2 \\ SO_3H \end{array} \right. \right]_2 H_2SO_4, H_2O.$

Durchsichtige, glänzende, weisse, rhombische Blättchen.

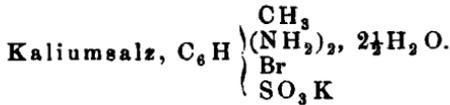
Wird salpetrige Säure zu der mit Wasser oder wässrigen Wein-
geist übergossenen Diamidoparasulfotoluolsäure geleitet, so verwaundet
sie sich allmählig in eine in der Flüssigkeit sehr leicht mit rothbrauner
Farbe sich lösende Verbindung. Wendet man aber absoluten Alkohol
an und vermeidet beim Zuleiten von salpetriger Säure jede Erwärmung
der Flüssigkeit, so verwandelt sich die Diamidoparasulfotoluol-
säure in ein braunrothes amorphes Pulver, die Diazoverbindung,
welche lufttrocken beim Erwärmen oft schon unter 100° verpufft.
Mit absolutem Alkohol unter Druck erhitzt, entwickelt sich Stickgas
und es entsteht eine rothbraune Lösung, die beim Verdunsten eine
amorphe, blättrig abspringende, grün und roth schillernde, in Wasser
sehr leicht mit rothbrauner Farbe lösliche Masse hinterlässt. Eine
ganz ähnliche Substanz wird beim Zersetzen der Diazoverbindung mit
heissem Wasser und Verdampfen der Lösung zur Trockne erhalten;
in ihrer wässrigen Lösung löst sich Bariumcarbonat unter Entwickelung
von Kohlensäure, aber der beim Verdampfen der Lösung bleibende
braune und amorphe Rückstand enthält wechselnde Mengen Barium.

Bromdiamidoparasulfotoluolsäure, $C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (NH_2)_2 \\ Br \\ SO_3H \end{array} \right. .$

Wird die Diamidoparasulfotoluolsäure mit heissem Wasser über-
gossen und dazu Brom getropft, so verschwindet das Brom sogleich,
die Diamidosäure löst sich und beim Erkalten krystallisirt die Brom-
diamidoparasulfotoluolsäure heraus. Auf Zusatz von grösseren Mengen
Brom wird eine bromreichere Bromdiamidosäure gebildet, aber auch
bei grossem Ueberschuss von Brom nie reine Dibromdiamidosäure;
stets findet sich in der Lösung, auch bei Anwendung von nur 1 Atom
Brom auf 1 Molekül Diamidosäure, Bromammonium.

Die Bromdiamidoparasulfotoluolsäure bildet kleine, glänzende, grau-
grüne Tafeln, oder kurze, schief rhombische Säulen, die sich schwer

in Wasser lösen; mit Basen bildet sie Salze, mit Säuren verbindet sie sich aber nicht.



Zu der mit heissem Wasser übergossenen Bromdiamidoparasulfotoluolsäure wird so lange Kaliumcarbonat gesetzt, als noch Kohlensäureentwicklung erfolgt, dann die Lösung im Wasserbade unter Umrühren mit der Vorsicht verdampft, dass am Rande der Schale trocknes Salz sich nicht ansetzen kann. Ueber Schwefelsäure scheidet sich dann aus der genügend verdampften, gelbbraunen Lösung das Kaliumsalz in gelblichen, drusenförmig vereinigten, flachen Säulen ab, die leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser ohne seine Farbe zu ändern. Wird es aber rasch auf 105° erhitzt, oder nach Verlust seines Krystallwassers auf 120°, so färbt es sich, im letzteren Falle ohne Gewichtsänderung, blau und löst sich dann mit prachtvoll blauer Farbe in Wasser. Auch färbt sich die Lösung des Salzes blau, wenn bei ihrem Verdampfen sich an der Wandung der Schale festes Salz absetzt. Aus der blauen Lösung lässt sich das gelbliche Salz nicht wieder gewinnen, bei ihrem Verdampfen hinterbleibt eine blaue, amorphe Masse.

Bariumsalz. Die auf gleiche Weise mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumverbindung ist ein in Wasser sehr leicht lösliches, grauweisses Salz von nicht constantem Bariumgehalt, dass unter denselben Verhältnissen wie das Kaliumsalz sich blau färbt.

Auf Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. mit heissem Wasser übergossener Diamidoparasulfotoluolsäure löst sich letztere zuerst auf unter Verschwinden des Broms, aber es fällt sehr bald ein graugrünes krystallinisches Pulver zu Boden, während in der Lösung viel Bromammonium bleibt. Dieses Krystallpulver ist ein Gemenge von Brom- und Dibromdiamidosäure, letztere Säure konnte jedoch nicht rein erhalten werden. Wird dieses krystallinische Gemenge mit Bromwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Röhren eingeschlossen auf 120° einige Stunden erhitzt, so wird das Brom daraus fortgewonnen und Diamidoparasulfotoluolsäure regeneriert.

Die vorliegenden Mittheilungen bieten noch keine Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Structur der besprochenen Verbindungen, hoffentlich aber werden die von mir fortgesetzt werdenden Untersuchungen derselben sie ergeben.

Greifswald, den 4. Januar 1877.