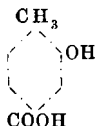


Sicherheit als Salicylsäure erkannt (Schmelzp. 155°, Eisenchloridreaktion, Bariumsalz u. s. w.).

Demnach ist diese Flesch'sche Oxytoluylsäure aufzufassen als α -Oxyparatoluylsäure, wenn man unter α -Derivaten diejenigen Derivate des Paracymols und der Paratoluylsäure versteht, welche das Wasserstoff im Kern substituierende Atom in Orthostellung zu Methyl tragen. — Das ihr zukommende Schema ist folgendes:



Damit ist aber auch die Constitution einer Reihe von Paracymol- resp. Paratoluylsäurederivaten gegeben und es stellt sich als allgemeine Gesetzmässigkeit heraus, dass beim Eintritt negativer Atome oder Atomcomplexe in den Kern des Paracymols (wahrscheinlich aller paradialkylsubstituierter Benzole) und der Paratoluylsäure bei directer Einwirkung von Cl, Br, NO_3H , SO_4H_2 , erstere in Orthostellung treten zu Methyl.

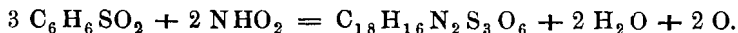
Erlangen, im Juli 1878.

414. W. Koenigs: Einwirkung von rauchender Salpetersäure und von salpetriger Säure auf Benzolsulfinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das Verhalten von Sulfinsäuren gegen rauchende Salpetersäure ist zuerst von Otto und Ostrop¹⁾ bei der Benzolsulfinsäure und später von Otto und v. Gruber²⁾ bei der Toluolsulfinsäure beobachtet worden. Sie erhielten so zwei Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_6$, welche sie Diazotrisulfobenzol- und Diazotrisulfotoluolhydrür nennen, und sie schreiben die Bildung dieser Körper der Einwirkung der salpetrigen Säure zu — eine Ansicht, welche sie bei der Toluolsulfinsäure direct durch das Experiment bestätigt fanden und der sie in folgender Gleichung Ausdruck gaben:



Es schien mir nun interessant zu prüfen, ob ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_6$, der nach dieser Gleichung entstanden sein sollte, die drei Benzolsulfurylreste noch intact enthielte,

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 141, S. 365.

²⁾ Ebendasselbst 145, S. 19.

ob er also $(C_6H_5SO_2)_3N_2H$ wäre, etwa ein Tribenzsulphydrazin $N(C_6H_5SO_2)_2$

$$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagup C_6H_5SO_2 \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$
 Man durfte dann vielleicht hoffen nach den Erfah-

rungen, welche über Aethyl- und Phenylhydrazinderivate mit sauren Gruppen vorliegen, durch Spaltung jener Verbindung Benzolsulfosäure und ein Salz des bisher noch hypothetischen Hydrazins zu erhalten.

Leider ist mir die Darstellung des Körpers $C_{18}H_{16}N_2S_3O_7$ nach den Vorschriften von Otto und v. Gruber nicht gelungen. Die Behandlung mit rauchender Salpetersäure führte ebensowenig zum gewünschten Ziel wie die mit salpetriger Säure, sondern stets zu der Verbindung $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$, welche ich vor einiger Zeit aus Dibenzsulphydroxamsäure ¹⁾ $(C_6H_5SO_2)_2N^H O$ und salpetriger Säure erhielt. Im Uebrigen fand ich die Beobachtungen der genannten Forscher vollkommen bestätigt; selbst Schmelzpunkt und Eigenschaften des erhaltenen Produkts stimmen mit denen der gesuchten Verbindung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$, so weit dieselbe von Otto und Ostrop überhaupt beschrieben ist, überein. Die einzig wesentliche Differenz ergab die Stickstoffbestimmung, welche, nach Dumas Methode angestellt, stets die Hälfte des von den genannten Chemikern gefundenen Stickstoffgehalts lieferte, entsprechend der Formel $C_{18}H_{15}NS_3O_7$. Mit diesem Resultat steht auch das von Zuckschwerdt ²⁾ beobachtete Verhalten des äthylsulfin-sauren Zinks gegen Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht im Einklang; es wurde so eine Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7 = (C_2H_5SO_2)_3NO$ erhalten.

Der Methode von Otto und Ostrop folgend, trug ich in 30 g rauchender Salpetersäure von 1.475 spec. Gew. nach und nach 20 g aus Wasser umkrystallisirter lufttrockner Benzolsulfin-säure ein, unter Köhlen mit Eiswasser. Dieselbe löst sich unter Zischen und Erwärmung. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, und es schied sich eine klebrig-weiche, gelbliche Masse ab, welche in verdünnter Natron-lauge unlöslich ist. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, zweimal umkrystallisirt. Das Filtrat von Rohprodukt zeigte Nitrobenzol-Geruch und wenig freie Schwefelsäure, wie Otto und Ostrop angeben. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 98.5° und waren identisch mit der früher von mir erhaltenen Verbindung $C_{18}H_{15}NS_3O_7$. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab:

¹⁾ Diese Berichte XI, 615.

²⁾ Ann. Chem. und Pharm. 174, S. 308.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{18}H_{15}NS_2O_7$	$C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$
C	48.06 pCt.	—	47.68 pCt.	47.78 pCt.
H	3.09 -	—	3.31 -	3.54 -
N	3.01 -	2.8 pCt.	3.09 -	6.19 -
S	—	—	21.19 -	21.24 -
O	—	—	24.72 -	21.24 -
			99.99 pCt.	99.99 pCt.

Zu demselben Produkt führte die Befolgung der von Otto und v. Gruber für Darstellung der Verbindung $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ gegebenen Vorschrift. In eine alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure wurde zunächst unter Köhlen mit Eiswasser N_2O_3 eingeleitet, bis sich nach einigem Stehen eine krystallinische, weisse Masse in reichlicher Menge abschied, welche sich nur zum Theil in verdünnter Natronlauge löste. Es wurde nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade weiter N_2O_3 eingeleitet, bis eine herausgenommene Probe keine Löslichkeit mehr in verdünnter Natronlauge zeigte. Beim Erkalten schied sich das gebildete Produkt zum weitaus grössten Theil krystallinisch ab. Dasselbe wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser und verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Ein Theil wurde aus Benzol, in welchem die Verbindung viel leichter löslich ist, in schönen, glasglänzenden Krystallen erhalten. Diese sowohl wie die aus Alkohol gewonnenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 98.5° und das Verhältniss der Verbindung $C_{18}H_{15}NS_2O_7$. Eine Stickstoffbestimmung ergab 3.12 pCt.

Der Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$ ist in Alkohol und trockenem Aether schwer löslich, in Chloroform und in Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur viel leichter löslich. Mit reiner Schwefelsäure erwärmt, giebt er ein in Wasser lösliches Produkt, welches Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt. Auch durch Erwärmen der Dibenzsulphhydroxamsäure $(C_6H_5SO_2)_2N^H$ für sich allein auf etwa 90° erhält man unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe den Körper $(C_6H_5SO_2)_3NO$.

415. O. Wallach: Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem zuerst im hiesigen Institut durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Säureamidchloride¹⁾ die bis dahin unbekannt substituirten Thiamide gewonnen und ihre nähere Untersuchung von Hrn. Leo²⁾ und mir begonnen worden war, ist schnell

¹⁾ Diese Berichte IX, 1216.

²⁾ Ebendasselbst X, 2133.