

Dieses Hexahydroxylol ist durchaus verschieden von Wreden's¹⁾ Hexahydroxylol aus Xylol und aus Camphersäure. Letzteres siedet bei 115—120° C. und hat bei 0° C. das spezifische Gewicht 0.784. Wreden's Produkt gibt mit Salpeterschwefelsäure bei 176° schmelzendes Trinitrometaxylole; es ist also Hexahydrometaxylole. Das meinige hingegen liefert mit Salpeterschwefelsäure bei 127° C. schmelzendes Trinitroparaxylole; es ist also Hexahydroparaxylole.

Die Stickstoffbestimmung meines Paratrinetroxyloles ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	17.56 pCt.	17.43 pCt.

Natur des Phenols.

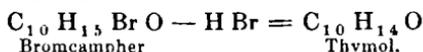
Das, wie oben angegeben ist, erhaltene Phenol stellt ein farbloses, dickflüssiges Liquidum dar. Es siedet bei 231—233° (corr.) und hat bei + 4° C. das spezifische Gewicht 1.0101. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{14}O$.

	Gefunden	Berechnet
C	79.79 pCt.	80.00 pCt.
H	9.20 -	9.30 -

Bei Bestimmung der Dampfdichte fand ich:

	Experiment	Berechnet
D	5.14 pCt.	5.19 pCt.

Es scheint dies somit dasselbe, flüssige Thymol zu sein, welches A. Kekulé²⁾ bei Einwirkung von Jod auf Campher erhielt. Die von mir beobachtete Reaktion lässt sich schematisch auf folgende, einfache Weise ausdrücken:



An einem anderen Orte werde ich ausführlicher über das hier Angedeutete berichten.

Modena, Juli 1880.

346. S. Gabriel und A. K. Dambergis: Ueber Nitroderivate der Diphenylmono- und -disulfosäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIV.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Durch A. W. Hofmann's neuerliche Untersuchungen der durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylsenföls³⁾ entstehenden Verbindungen haben die aromatischen Amidomercaptane ein erhöhtes Interesse gewonnen und zwar hauptsächlich für den Fall, dass die am Phenylrest haftenden Gruppen (SH) und (NH₂) die Orthostellung zu

¹⁾ Wreden, diese Berichte VI, 1379. Ann. Chem. Pharm. 187, 168.

²⁾ Kekulé u. Fleischer, diese Berichte VI, 934.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 1126, 2359; XIII, 8, 1223.

einander einnehmen, weil unter diesen Umständen eine Verkettung der Gruppen durch gewisse Atomcomplexe erzielt werden kann.

Die nachfolgenden Versuche sind in der Absicht unternommen worden, dergleichen Amidomercaptane des Diphenyls kennen zu lernen, nachdem das Mono- und Dimercaptan des Diphenyls selber bereits vor einiger Zeit von Einem von uns in Gemeinschaft mit Hrn. A. Deutsch¹⁾ hergestellt worden sind. Soweit unsere Beobachtungen reichen, scheint indess keines der beiden nunmehr zu beschreibenden Amidomercaptane des Diphenyls die gewünschte Lagerung der substituirenden Gruppen am Benzolkern aufzuweisen.

Um zunächst eine Nitrodiphenylsulfonsäure zu gewinnen, wurde Paranitrodiphenyl nach Osten's Vorschrift²⁾ bereitet, in dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Masse in Wasser gegossen und zur Lösung Kupfervitriollösung gefügt, wodurch, ähnlich der Monosulfonsäure des Diphenyls, die Nitrosulfonsäure als schwerlösliches Kupfersalz ausfällt; es wird nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, oder auch bequemer direkt durch Kochen mit Sodalösung in das ziemlich schwerlösliche Natriumsalz übergeführt, welches beim Erkalten der Lösung in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen sich abscheidet und zwar wasserfrei, wie ein Blick auf nachstehende Analyse der lufttrockenen Substanz erkennen lässt:

Berechnet für $C_{12}H_8(NO_2) \cdot SO_3Na$		Gefunden
Na	7.64 pCt.	7.58 pCt.

Das Kupfersalz bildet kleine, woblausegebildete, rhomboëderartige Krystalle von blauer Farbe, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten:

Berechnet für $(C_{12}H_8(NO_2)SO_3)_2Cu + 4H_2O$		Gefunden
Wasser	10.41 pCt.	10.31 pCt.
Kupfer	9.18 -	9.10 - .

Das Bariumsalz tritt in feinen, weissen, glänzenden Nadeln auf, welche ebenfalls 4 Moleküle Krystallwasser aufweisen:

Berechnet für $(C_{12}H_8 \cdot (NO_2) \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$		Gefunden	
Wasser	9.41 pCt.	9.18	9.18 pCt.
Barium ³⁾	19.78 -	19.40	19.36 - .

Auch mit Magnesium bildet die Nitrodiphenylsulfonsäure ein schwerlösliches Salz, welches nicht weiter untersucht wurde. —

Aus dem Natriumsalz wurde in der üblichen Weise durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid Nitrodiphenylsulfonchlorid,

1) S. Gabriel und A. Deutsch, diese Berichte XIII, 386.

2) Osten, diese Berichte VII, 170.

3) Auf wasserfreies Salz berechnet.

$C_{12}H_8 \cdot (NO_2) \cdot SO_2 Cl$, erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 178° schmelzende Nadeln darstellt. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	10.75 pCt.	10.95 pCt.

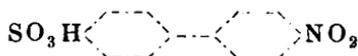
Nitrodiphenylsulfamid, $C_{12}H_8 \cdot (NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ entsteht durch zweistündige Digestion des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak und schmilzt bei 228° .

	Berechnet	Gefunden
S	11.59 pCt.	11.74 pCt.

Eine mit dem beschriebenen Nitrodiphenylsulfonchlorid identische Verbindung liess sich in bequemerer Weise durch Auflösen von Diphenylmonosulfonchlorid¹⁾, Schmp. 115° , in rauchender Salpetersäure, Ausgießen der Lösung in Wasser und Umkrystallisiren der Fällung aus Eisessig erhalten; die Uebereinstimmung wurde durch Aussehen, Schmelzpunkt, sowie durch die Coincidenz des daraus erhaltenen Amides — es schmilzt bei $227-228^{\circ}$ — constatirt, dessen Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	11.59 pCt.	11.47 pCt.

Die Bildung derselben Diphenylnitrosulfonsäure (resp. ihres Chlorides) sowohl aus Paranitrodiphenyl, wie aus dem Diphenylparasulfonsäurechlorid²⁾ ergibt, dass eine Diparaverbindung vorliegt, deren Constitution somit nachstehend ausgedrückt ist:



= Paranitrodiphenylparasulfosäure.

Eine ätherische Lösung des Nitrosulfonchlorids gab in Berührung mit Natriumamalgam gewisse Mengen eines bei $168-169^{\circ}$ schmelzenden Körpers, der nach seiner Uebereinstimmung mit einer aus nitrodiphenylsulfosaurem Silber und Jodmethyl hergestellten Verbindung zu schliessen als Nitrodiphenylsulfonsäureäthyläther³⁾ anzusprechen ist.

Amidodiphenylmercaptan (= Paramidodiphenylparasulfhydrat), $NH_2 \cdot C_6H_4 \text{---} C_6H_4 \cdot SH$, lässt sich aus dem Nitrosulfonchlorid durch Kochen mit Zinn und Salzsäure gewinnen, wobei eine Lösung entsteht, die auf Wasserzusatz eine gelbliche Fällung giebt; letztere wird in Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren der Fällung aus salzsäurehaltigem Wasser erhält man das Chlorhydrat des Amidodiphenylmercaptans in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 386.

²⁾ G. Schultz, diese Berichte VII, 53.

³⁾ Ueber die analoge Bildung des Diphenylmonosulfonsäureäthers, vgl. diese Berichte, XIII 388.

kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen von folgender Zusammensetzung:

	Berechnet für $\text{HS} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
S	13.47 pCt.	13.35 pCt.
Cl	14.95 -	14.74 -

Das Chlorhydrat wird durch Behandlung mit Wasser unter Abscheidung einer amorphen, bald gelb werdenden Masse zersetzt, die wahrscheinlich freies Mercaptan, resp. dessen Oxydationsprodukt darstellt. Auch die Lösung des Chlorhydrats in Alkali bleibt nur kurze Zeit klar; wird sie mit chloressigsäurem Alkali versetzt, so scheidet sich ein Salz der Amidodiphenylsulfacettsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ab, welche körnige, schwach krystallinische Massen, resp. Blättchen bildet, über 200° schmilzt, in heissem Wasser schwerlöslich ist und deren Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	12.36 pCt.	12.29 pCt.

Aus dem bei 203° schmelzenden Diphenyldisulfonchlorid¹⁾ liessen sich durch Nitriren je nach der Temperatur des Reaktionsgemisches ein Mono- oder ein Dinitrosubstitut herstellen; man löst 1 Theil Dinitrosulfonchlorid in dem zehnfachen Gewichte rother, rauchender Salpetersäure unter gelindem Erwärmen auf; setzt man nun der Lösung 10 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu und sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 60° steigt, so ist Mononitrodiphenyldisulfonchlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NO}_2) \cdot (\text{SO}_2\text{Cl})_2$, in Lösung; erwärmt man dagegen kurze Zeit auf $90-95^\circ$, so hat sich Dinitrodiphenyldisulfonchlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{SO}_2\text{Cl})_2$, gebildet: in jedem Falle giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, wodurch pulverige oder schleimige Massen niederfallen, welche, nach dem Trocknen aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt, schwach gelbe, kurze, dicke, stark glänzende Krystalle geben. Das Mononitroderivat schmilzt bei 130° bis 131° und ergab bei der Schwefelbestimmung die folgenden Werthe:

	Berechnet	Gefunden
S	16.16 pCt.	16.40 pCt.

Das Dinitrodiphenyldisulfonchlorid schmilzt bei 166° ; seine Zusammensetzung erhellt aus der folgenden Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
S	14.51 pCt.	14.48 pCt.

Wird Mononitrodiphenyldisulfonchlorid in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, so löst es sich erst nach sehr langem Kochen auf; die abgegossene Lösung giebt beim Erkalten lange, seiden-glänzende Nadeln, welche sich mit salzsäurehaltigem Wasser ohne Veränderung auswaschen lassen, während sie mit reinem Wasser, ihre

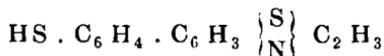
¹⁾ Diese Berichte XIII, 390.

krystallinische Struktur verlierend, gelb werden; sie sind stark zinnhaltig und stellen offenbar ein Zinndoppelsalz dar; mit Wasser gekocht geben sie, während ein Theil des Zinns in Lösung geht, eine gelbe, krümlige Masse, welche man mit kochendem Alkohol auszieht; die Extrakte lassen auf Zusatz von Wasser lange Nadeln vom Schmelzpunkt 153° fallen, welche vollkommen chlor- und aschefrei bei der Analyse die Zahlen

	Berechnet	Gefunden
S	27.47 pCt.	27.99 pCt.

ergaben; dem berechneten Werthe liegt die Formel eines Amidodiphenyldisulfhydrates, $\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SH} \cdot \text{NH}_2$, zu Grunde.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Amidogruppe des vorstehend beschriebenen Mercaptans die Orthostellung zu der einen an demselben Phenylkern befindlichen (SH)-Gruppen einnehme, wurde die kleine zur Verfügung stehende Menge mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei eine Aethenylbase der Formel



entstehen sollte; wir erhielten indessen nur harzige Produkte und in so geringer Menge, dass wir von der weiteren Untersuchung derselben absehen zu müssen glaubten.

Bei der Reduktion des Dinitrodiphenyldisulfchlorids mittelst Zinn und Salzsäure konnten wir trotz mannigfaltig abgeänderter Versuchsbedingungen zu einem zinnfreien Reduktionsprodukt nicht gelangen.

Auch ein höher (zweifach?) nitrirtes, öliges, amorph erstarrendes Produkt des Diphenylmonosulfonchlorides hat uns bei der Reduktion keine fassbaren Verbindungen geliefert.

347. J. Kachler und F. V. Spitzer: Notiz über Campher-kohlensäure.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Bekanntlich erhält man bei der Darstellung des Borneols aus Campher nach der Methode von Baubigny Campherkohlensäure, welcher die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ zugeschrieben wird. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht durch geeignete Reaktionen die chemischen Eigenschaften dieser interessanten, bis jetzt nur wenig bekannten Verbindung festzustellen.

Die bereits unter 100° C. leicht zersetzliche Substanz lässt sich aus Wasser, dessen Temperatur 80° C. nicht überschreiten darf, umkrystallisiren; man erhält dann farblose, lange Nadeln, die bei 123° bis 124° C. (uncorr.) schmelzen.