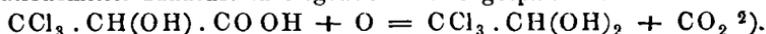


	Berechnet	Gefunden
Ba	24.73	24.59 pCt.

Mit Kali- oder Natronlauge erwärmt, spaltet sich die Säure, genau wie Schreder's Isotrichlorglycerinsäure, in Chloroform und oxalsaures Salz. Durch Bestimmung der gebildeten Oxalsäure konnten wir uns leicht überzeugen, dass diese Spaltung quantitativ nach der Gleichung: $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH} = \text{CCl}_3 \text{H} + \text{C}_2 \text{O}_4 \text{H}_2$, verläuft; ein Versuch, bei dem die Oxalsäure als Kalksalz abgeschieden wurde, ergab 43.13 pCt. während sich aus obiger Gleichung 42.95 pCt. berechnen.

Nach alledem scheint uns die Identität unserer Säure mit der von Schreder beschriebenen nicht zweifelhaft; auch die von Hoffe-richter erhaltene, vermeintliche „Trichloracetylcarbousäure“ war offenbar nichts Anderes wie eine noch unreine Isotrichlorglycerinsäure.

Schliesslich haben wir noch versucht diese Säure durch Oxydation der Trichlormilchsäure zu erhalten, analog der von Zincke¹⁾ entdeckten Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure aus Mandelsäure. Es gelang uns aber nicht hier mit Bestimmtheit die Bildung des Ketonsäurehydrats nachzuweisen; bei allen unseren Versuchen, mochten wir mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte, oder mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme oxydiren, beobachteten wir das Auftreten reichlicher Mengen Kohlensäure; im ersten Falle zeigte das mit Aether extrahirte Produkt deutlichen Geruch nach Chloral, wonach es scheint, als ob die Trichlormilchsäure durch Oxydationsmittel zunächst in folgender Weise gespalten wird:



466. R. H. C. Nevile u. A. Winther; Ueber aromatische Amidosulfosäuren.

(Eingegangen am 18. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

Die Erhitzung der Amidokörper mit gewöhnlicher concentrirter, englischer Schwefelsäure ist die einfachste und ausgiebigste Methode zur Darstellung der Klasse der Amidosulfosäuren, die als Hauptmenge bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amidokörper

¹⁾ Diese Berichte X, 1489.

²⁾ Gelegentlich dieser Versuche beobachteten wir ein eigenthümliches Verhalten des Trichlormilchsäureäthers, das wir nicht unerwähnt lassen wollen, da darüber noch keine Angabe vorzuliegen scheint. Der in Wasser bekanntlich unlösliche Aether löst sich nämlich mit grösster Leichtigkeit in verdünnter, kalter Kali- oder Natronlauge und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren, selbst durch Einleiten von Kohlensäure, unverändert wieder abgeschieden. Hiernach verhält sich der Aether wie eine schwache Säure, etwa wie ein Phenol, offenbar in Folge des Einflusses, den die benachbarten negativen Atomgruppen CCl_3 und COOC_2H_5 auf die Hydroxylgruppe ausüben. Bei längerem Stehen zersetzt sich die alkalische Lösung und giebt dann auf Säurezusatz keine Fällung mehr.

und beim Erhitzen von phenolsulfosauren¹⁾, oder von äthylschwefelsauren Amidoverbindungen²⁾ erhalten werden. Man erhält sie meist unter Bildung nur geringer Mengen von Nebenprodukten. Beim Erhitzen von neutralem schwefelsauren Orthotoluidin auf 180—230° (Temperatur des Bades) erfolgt die Umwandlung nahezu quantitativ nach der Gleichung $(C_7H_7NH_2)_2SO_4H_2 = C_7H_6NH_2SO_3H + C_7H_7NH_2 + H_2O$, vorausgesetzt, dass man das gebildete Orthotoluidin möglichst schnell abdestilliren lässt. Befolgt man diese Maassregel nicht, so wird durch die Einwirkung des Toluidins auf die gebildete Amidosäure zugleich ein rother Farbstoff erzeugt. Wendet man statt gleicher Aequivalente auf 1 Molekül Orthotoluidin 1 Molekül gewöhnlicher Schwefelsäure an und erhitzt unter starkem Umrühren auf 200—230°, so wird die Bildung des Farbstoffes nahezu völlig vermieden, nur Wasser verdampft und die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $7H_7NH_2 + SO_4H_2 = C_7H_6NH_2SO_3H + H_2O$. Die Operation ist beendet, wenn die anfangs in der Hitze flüssige Masse völlig hart geworden ist. Durch Krystallisation aus Wasser mit Hilfe von wenig Thierkohle wird die Säure leicht rein und in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Auch secundäre und tertiäre Basen bilden in gleicher Weise Sulfosäuren, doch geht die Umwandlung wenigstens bei Methyl- und Dimethylanilin weit langsamer von Statten und ist eine niedrigere Temperatur (160—190°) dabei einzubalten.

Saures schwefelsaures Anilin liefert Paraamidobenzolsulfosäure, Sulfanilsäure (das entsprechende Brombenzilsulfochlorid schmolz bei 73—73.5°, das Amid bei 162.4—163.4°).

Wir haben ferner die Anwendbarkeit der Methode bestätigt gefunden bei Paratoluidin, Xylidin und Naphtylamin. Während indess das Anilin in derselben Weise wie das Orthotoluidin sowohl beim Gebrauch von schwefelsaurem Salz, als bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure mit Leichtigkeit in Sulfosäure übergeführt wird, ist es fast unmöglich, ein Resultat mit dem neutralen Salz von Paratoluidin und Naphtylamin zu erhalten, da diese entweder sich nicht umsetzen oder völlig verkohlt werden. Der Gebrauch von 1 Molekül Schwefelsäure auf 1 Molekül Base ergab dagegen mit wenig Mühe eine gute Ausbeute an den Sulfosäuren des Paratoluidins und Naphtylamins.

Orthoamidotoluolsulfosäure.

Die auf obige Weise dargestellte Säure bildet farblose, feine Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem

1) L. Pratesi und E. Kopp, diese Berichte IV, 970, 978.

2) H. Limpricht, diese Berichte VII, 1349.

weit leichter löslich sind. Sie bildet gut krystallisierende Salze, die meist in Wasser leichter löslich sind als die Säure selbst.

Das Kaliumsalz krystallisiert mit 1 Molekül Wasser in glänzenden Tafeln und Prismen.

Das Natriumsalz krystallisiert in glänzenden Tafeln mit 4 Molekülen Wasser.

Das Baryumsalz bildet Tafeln und Prismen und enthält 7 Moleküle Wasser.

Die farblosen Prismen des Silbersalzes sind ohne Krystallwasser.

Das Bleisalz krystallisiert in farblosen, flachen, langen Krystallen.

Limpricht und Pagel¹⁾ haben durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Orthotoluidin eine Amidosulfosäure dargestellt und sie als identisch erklärt mit der von Limpricht und Gerver²⁾ aus Orthotoluidin und rauchender Schwefelsäure erhaltenen. Sie untersuchten sie auf ihre Constitution und glauben sie mit grosser Wahrscheinlichkeit als Orthoamidotoluolsulfosäure hinstellen zu können, in der die Sulfogruppe die Metastellung zur Amidogruppe hat. Die Identität mit der auf obige Weise von uns dargestellten war voranzusetzen.

Limpricht und Gerver geben an, dass Brom in der wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag von Tribromtoluidin giebt, der nach Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf bei 112° schmilzt, während Dibromtoluidinsulfosäure in Lösung bleibt. In einer kalten, wässrigen Lösung unserer Amidosulfosäure ruft eine wässrige Lösung von Brom, wenn zu 1 Molekül der Säure nur 1 Molekül Brom zugesetzt wird, kaum eine Fällung hervor. Aus der klaren Lösung krystallisieren beim Verdampfen farblose Prismen von Monobromamidotoluolsulfosäure. Sie ist in Alkohol schwer löslich und bildet gut krystallisierende Salze. Bei weiterem Zusatz von Brom bis zu 2 Molekülen auf je ein Molekül der Amidosäure entsteht sofort ein flockiger Niederschlag und keine Monobrom- oder Dibromamidotoluolsulfosäure bleibt in der Flüssigkeit zurück. Nach 2 oder 3 Destillationen des Niederschlags mit Wasserdampf erhält man die mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz rein. Sie ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus Aether in langen, farblosen Nadeln, die aber Dibromtoluidin und nicht Tribromtoluidin sind und bei 45—46° schmelzen. Dieses ist identisch mit dem aus salzsaurem Orthotoluidin durch Einwirkung von Brom erhaltenen Dibromtoluidin. Nach unserer Abhandlung über die Stellung, die das Brom beim Eintritt in aromatische Amidokörper einnimmt (diese Berichte XIII, 962, Chem. Soc. J. 1880, 429), kann sich überhaupt kein Tribromorthotoluidin auf diese Weise bilden. In dem Kolben bleibt nur eine braune, pechartige

1) Diese Berichte VII, 1392; Jahrb. 1874, 701.

2) Diese Berichte VI, 1008; Jahrb. 1873, 672.

Masse zurück. Bei weiterer Einwirkung von Brom bis zu 3 Molekülen auf je ein 1 Molekül der Amidosäure wird als Produkt nur eine pechartige Masse erhalten. Eine Dibromamidosulfosäure war nicht aufzufinden.

Auch die Salze der Amidosulfosäure Limpricht's und Gerver's, sowie die einiger ihrer Abkömmlinge wichen theils in Krystallisationsform, theils im Wassergehalt von denen der unserigen ab. Doch legen wir auf diese Verschiedenheiten kein besonderes Gewicht, um so mehr, da wir wenigstens bei einem Salz bei Aenderung des Concentrationsgrades Krystallisationen von verschiedenem Habitus und verschiedenem Wassergehalt beobachteten. Wir mussten daher unsere Säure für eine von jener verschiedene, neue Orthoamidotoluolsulfosäure halten. — Wir suchten ihre Constitution durch Vergleichung des entsprechenden Orthobromtoluolsulfochlorids und Toluolsulfochlorids und ihrer Amide mit den schon bekannten zu ermitteln. Wir stellten zu diesem Zwecke die Diazoverbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gesättigte wässrige Lösung der Amidotoluolsulfosäure dar. Die Orthodiazotoluolsulfosäure fällt alsbald in weissen, verfilzten Nadeln aus. Wird die salpetrige Säure nur so lange eingeleitet, bis ein dicker Brei entstanden ist, so kann sie leicht in fast theoretischer Ausbeute erhalten werden. Bei länger fortgesetzter Einwirkung von salpetriger Säure wird sie in der gebildeten Salpetersäure leicht gelöst. Die Diazoverbindung ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich, unlöslich in Alkohol. Aus der Diazotoluolsulfosäure erhielten wir die Bromtoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade. Sie bildet sehr leicht lösliche Blättchen. Das Baryumsalz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in Blättchen ohne Krystallwasser, aus verdünnterer in Warzen mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser. Es ist nicht leicht löslich in Wasser.

Das bromtoluolsulfosaure Kalium bildet beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein Orthobromtoluolsulfochlorid, das, aus Aether krystallisirt, bei $55.6-56.6^{\circ}$ schmilzt und mit Ammoniak in ein Amid vom Schmelzpunkt $146.3-147.2^{\circ}$ übergeht. Limpricht und Gerver erklären ihr Chlorid für syrpförmig, ihr Amid schmilzt bei $156-157^{\circ}$. Limpricht und Pagel finden für ihr Chlorid den Schmelzpunkt 53° , für das Amid $134-137^{\circ}$.

Die Toluolsulfosäure, erhalten aus Diazotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck, oder durch Reduktion der Bromtoluolsulfosäure mit Natriumamalgam, liefert ein flüssiges Chlorid und dieses mit Ammoniak ein bei $106.5-107.5$ schmelzendes Amid.

Limpricht und Gerver's Amid schmilzt bei 148° , Limpricht und Pagel's Amid bei 104° . Hübner, Müller, Retschy und

Post¹⁾ beschreiben ein Orthobrommetasulfochlorid mit dem Schmelzpunkt 52—53°, dessen Amid bei 133—134° schmilzt und das Toluolmetasulfoamid²⁾ hat nach ihnen den Schmelzpunkt 91—92°, während ihr Chlorid flüssig ist. H. Beckurts³⁾ findet aber später, dass das Toluolmetasulfamid den Schmelzpunkt 104° hat, während er für das Toluolorthosulfamid den Schmelzpunkt 153—154° und für das Toluolparasulfamid 137° findet.

C. Fahlberg bestreitet in diesen Berichten XII, 1048, dass Beckurts Toluolmetasulfosäure unter Händen gehabt habe, und R. Otto (diese Berichte XIII, 1292) zeigt dann, dass Beckurts' Metasulfosäure ein Gemisch von Ortho- und Parasulfosäure gewesen ist. Wenn nicht auch bei unserer Säure ein Gemenge vorlag, so war der Sulfogruppe derselben die Metastellung zur Methylgruppe zu geben und die Amidotoluolsulfosäure hat die Constitution $1.2(\text{NH}_2)3(\text{SO}_3\text{H})$ oder $1.2(\text{NH}_2).5(\text{SO}_3\text{H})$. Limpricht und Pagel halten für ihre Amidotoluolsulfosäure die Stellung 1.2.3 für die wahrscheinlichere.

Die Stellung 5, oder 3 wird bestätigt durch die leichte Umwandlung der Sulfoverbindung in ein Dibromorthotoluidin (Schmelzpunkt 45—46°), das nicht allein in seinem Schmelzpunkt, sondern auch in dem seiner Derivate, des Dibromtoluols (Schmelzpunkt 39°) und der Nitroverbindungen des Dibromtoluols, mit dem Dibromorthotoluidin übereinstimmt, für das wir in diesen Berichten XIII, 996 die Constitution 1.2.3.5 ($\text{CH}_3 = 1$) bewiesen haben. Da dieses aus der Amidosulfosäure durch die Einwirkung von Brom secundär aus der zuerst gebildeten Bromamidotoluolsulfosäure entsteht, so hat diese das Brom ebenfalls in Metastellung zur Methylgruppe und ihre Constitution ist entweder 1.2.3(Br)5(SO_3H), oder 1.2.3(SO_3H)5.(Br).

Das Chlorid der aus ihrer Diazoverbindung durch Erhitzen mit Alkohol erhaltenen Metabromtoluolmetasulfosäure schmilzt bei 52°, das Amid bei 138—139°. Sie zeigt hierin völlige Uebereinstimmung mit der entsprechenden Säure aus der später zu beschreibenden Bromparadiazotoluolsulfosäure.

Beim Erhitzen von Anilin mit englischer Schwefelsäure entsteht nun nur Sulfanilsäure, welche von Limpricht⁴⁾ durch Ueberführung in Terephtalsäure und von Nölting⁵⁾ durch Umwandlung in Paradichlorbenzol (Schmelzpunkt 53°) als Paraverbindung erwiesen worden ist. Es ist daher als wahrscheinlich anzunehmen, dass in der analogen Reaktion mit Orthotoluidin, wo auch nur eine Amidosulfosäure

1) Jahrb. 1870, 747; 1871, 675; 1872, 594, 595; 1873, 658.

2) Jahrb. 1871, 669.

3) Jahrb. 1877, 943.

4) Diese Berichte VIII, 1065.

5) Diese Berichte VIII, 1093.

gebildet wird, die Sulfogruppe die analoge Stelle zur Amidogruppe einnimmt.

Wir haben nun auf verschiedene Weise versucht, die Stellung der Sulfogruppe endgiltig festzustellen, doch meist mit ungünstigem Erfolg.

1) Der Versuch die Sulfogruppe in Orthobromtoluolsulfosäure durch Brom beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid zu ersetzen scheiterte an der zu kräftigen Einwirkung des letzteren auf die Säure.

2) Beim Erhitzen der der Bromamidosulfosäure entsprechenden Monobromorthokresolsulfosäure mit Wasser bildeten sich stets verschiedene Kresole, welche die Identificirung des gebildeten Monobromkresols unsicher machten.

3) Beim Erwärmen von Orthodiazotoluolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht Dinitroorthokresol unter Elimination der Sulfogruppe. In der Hoffnung aus Metabromorthodiazotoluolsulfosäure in analoger Weise ein Metabrommetanitroorthokresol zu erhalten wurden wir ebenfalls getäuscht. Es bildet sich zunächst Dinitroorthokresol (Schmelzpunkt $85-86^{\circ}$) und dann ein bei etwa 200° schmelzendes, höher bromirtes Kresol.

4) In dem Metabromorthotoluidin (Schmelzpunkt 56°) aus Acetorthotoluid und Brom hat das Brom die Parastellung zur Amidogruppe. Beim Erhitzen von Metabromamidotoluolsulfosäure mit Wasser oder Salzsäure auf 160° wird die Sulfogruppe wohl abgespalten, aber das gebildete Monobromtoluidin wird theilweise in das Dibromorthotoluidin 1.2.3.5 (Schmelzpunkt 46°) verwandelt und es wird sowohl ein Monobromtoluidin vom Schmelzpunkt 56° , als auch ein flüssiges Monobromtoluidin erhalten. Gegenversuche mit Monobromorthotoluidin 1.2.5 (Schmelzpunkt 56°) ergaben aber, dass es bei derselben Temperatur durch Wasser oder Salzsäure nicht verändert wird.

Wir versuchten nun das Metabromorthotoluidin 1.2.3 darzustellen, um seine Stabilität beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zu prüfen. Metabrommetaacetoluid wurde nitriert mittelst einer Mischung von 2 Volumina Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 und 1 Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.45, und die Acetylgruppe durch Eintragen in eine heisse Mischung von 2 Volumina Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser entfernt. Das Metabromnitrometatoluidin schmolz nach Destillation mit Wasserdampf bei $87-88^{\circ}$. Das aus diesem erhaltene Bromnitrotoluol destillirte als Oel mit Wasserdämpfen. Es ergab bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein flüssiges Metabromtoluidin, das weder in Kältemischung, noch bei Berührung mit einem Krystall von Bromorthotoluidin 1.2.5 erstarrte und in warmem, salzsäurehaltigen Wasser leicht löslich war. Nach früher angegebenen Gesetzmässigkeiten hat das Bromnitrometatoluidin die Nitrogruppe und folglich das letzterwähnte Metabromtoluidin die Amidogruppe in der Orthostellung zur Methylgruppe. Zur völligen Sicherstellung der Con-

stitution wurde die salzsaure Lösung des Metabromtoluidins mit Brom behandelt. Bei Destillation des Niederschlags mit Wasser wurde ein Produkt erhalten, das bei $46-47^{\circ}$ schmolz (Dibromorthotoluidin schmilzt bei $45-46^{\circ}$; Dibromparatoluidin bei 73°). Es ist daher Metabromorthotoluidin und zwar von der Constitution 1.2.3, da es verschieden von Metabromorthotoluidin 1.2.5 ist. — Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 160° während ungefähr 12 Stunden und Destillation des Produkts mit Wasserdampf wurden Krystalle im Destillat erhalten, welche bei $40-47^{\circ}$ schmolzen (Dibromorthotoluidin Schmelzpunkt $45-46^{\circ}$). Die saure Flüssigkeit im Kolben gab nach Neutralisation beim Destilliren mit Wasser ein Oel, das beim Stehen theilweise zu farblosen Schuppen erstarrte, die bei $53-55^{\circ}$ schmolzen. Metabromorthotoluidin 1.2.5 schmilzt bei $55-56^{\circ}$.

Diese Versuche unter 4) entscheiden die Frage über die Stellung der Sulfogruppe. Sie tritt in Para zur Amidogruppe.

Schmelzende Alkalien führen die Amidotoluolsulfosäure in Orthotoluidin und Schwefelsäure über. Dieselbe Umwandlung erfolgt glatt durch Wasser bei einer Temperatur von $180-200^{\circ}$. Orthotoluidin erzeugt mit der Säure bei 235° den oben erwähnten, rothen Farbstoff. Je 1 Molekül der beiden Substanzen scheint auf einander einzuwirken. Bei Steigerung der Temperatur wird er braun. Er ist in Wasser wenig, in Aether nicht, in Alkohol leicht löslich.

Die Orthodiazotoluolsulfosäure wird beim Kochen mit Wasser in eine Orthokresolsulfosäure verwandelt, welche im Vacuum zu leicht zerfliesslichen Nadeln erstarrt. Wasser entzieht dieser bei $130-145^{\circ}$ die Sulfogruppe unter Bildung von Schwefelsäure und Orthokresol (Schmelzpunkt $29.8-30.4^{\circ}$). Erhitzt man Diazotoluolsulfosäure oder Kresolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure (1 Volumen Salpetersäure spec. Gew. 1.360 mit 2-3 Volumen Wasser), so werden diese neben Bildung von Schwefelsäure völlig in Dinitroorthokresol übergeführt. Es scheidet sich als Oel ab, das beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Von concentrirter Salpetersäure (1.360) wird es in der Wärme aufgelöst und beim Kochen zersetzt. Es ist etwas flüchtig mit den Wasserdämpfen und krystallisirt aus Alkohol in langen, starken, gelben Prismen, die bei 85.8° schmelzen. Es hat stark gelb färbende Kraft und bildet mit Basen in Wasser lösliche Salze, die durch ein schönes, tieferes Gelb ausgezeichnet sind. Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in orangerothern Nadeln.

Da bei dieser Reaktion die Sulfogruppe der Kresolsulfosäure durch die Nitrogruppe ersetzt wird, der entsprechenden Diazotoluolsulfosäure aber die Constitution 1.2.5 zukommt, so ist hiermit auch die Stellung wenigstens der einen Nitrogruppe als Meta zur Methyl- und Para zur Hydroxylgruppe bezeichnet. Da nun die Nitrogruppen, wie

Körner¹⁾ zeigt, zu einander vorzugsweise die Meta- und zu Hydroxyl die Para-, oder Orthostellung nehmen und ebenso die Nitrogruppe zu der Sulfogruppe²⁾ die Metastellung einzunehmen geneigt zu sein scheint, so kann als mindestens wahrscheinlich die Stelle 3 für die andere Nitrogruppe aufgestellt werden. Die Constitution des Dinitroorthokresols wäre daher 1 (CH₃). 2 (OH). 3 (NO₂). 5 (NO₂). Hierzu kommt die oben erwähnte Umwandlung von Metabromorthodiazotoluolmetasulfosäure durch Salpetersäure in dasselbe Dinitrokresol.

Paraamidotoluolsulfosäure.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist die Anwendung von 1 Molekül Schwefelsäure auf 1 Molekül Paratoluidin geboten, das Erhitzen von neutralem, schwefelsauren Salz giebt schlechte, oder keine Resultate. Das Gemisch wird auf ungefähr 210—230° erhitzt. Die Umwandlung erfolgt langsamer als beim Orthotoluidin.

Die reine Paraamidotoluolsulfosäure krystallisirt aus Wasser in Nadeln, oder Prismen ohne, oder mit Krystallwasser. Sie ist in Wasser weit weniger löslich als die Orthoamidotoluolsulfosäure. Befindet sich in dieser Säure die Sulfogruppe in der Metastellung zur Methylgruppe, so musste sie dasselbe Toluolsulfamid geben, wie die aus Orthotoluidin dargestellte. Sie wurde zu diesem Zwecke in die Diazo- und Bromtoluolsulfosäure übergeführt, von welch' letzterer das Kaliumsalz durch Natriumamalgam zu toluolsulfosaurem Kalium reducirt wurde. Die Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Orthodiazotoluolsulfosäure; zu ihrer Darstellung muss daher die Amidosulfosäure in Alkohol dem Einflusse der salpetrigen Säure unterworfen werden.

Die Parabromtoluolsulfosäure lieferte ein Chlorid vom Schmelzpunkt 61—62° und ein Amid vom Schmelzpunkt 151.5—152.3°.

Das Toluolsulfochlorid (die Toluolsulfosäure wurde durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol sowohl, als durch Reduktion der aus dieser erhaltenen Bromtoluolsulfosäure erhalten) giebt ein Amid, das bei 106.5—107.5° schmilzt und völlig mit dem aus Orthotoluidin entstehenden übereinstimmt.

H. v. Pechmann³⁾, der aus Paratoluidin mit rauchender Schwefelsäure eine Paramidotoluolsulfosäure darstellte, erhält aus dieser ein Toluolsulfosäureamid, das unter 100° schmilzt. Für Parabromtoluolsulfochlorid findet er den Schmelzpunkt 61° und für das Amid 147°. Die Beschreibung der Paratoluidinsulfosäure von Pechmann stimmt auch in anderen Punkten mit der unsrigen nicht überein. Hübner

1) Gazz. chim. ital. 1874, 305; Jahrb. 1875, 364.

2) Jahrb. 1875, 359.

3) Jahrb. 1874, 694; diese Berichte VII, 452.

und Retschy¹⁾ erhielten für Parabromtoluolmetasulfamid den Schmelzpunkt 151.5⁰.

Dass die Sulfogruppe in der Metastellung zur Methylgruppe sich befindet, wurde ferner dadurch erwiesen, dass bei Einwirkung von 1 Molekül Brom stets neben Monobromamidotoluolsulfosäure, die in Wasser leicht löslich ist, ein Dibromtoluidin vom Schmelzpunkt 73⁰ gebildet wird, welches in ein Dibromtoluol (Schmelzpunkt 39⁰) übergeführt werden kann, für das wir die Constitution 1.3.5 (CH₃ = 1) gefunden haben²⁾. Zwei Moleküle Brom verwandeln die Säure völlig in dieses Dibromparatoluidin. Zudem zeigt die Bromtoluolsulfosäure, aus Bromparadiazotoluolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkohol unter Druck erhalten, vollkommene Uebereinstimmung mit der aus Orthotoluidin in dieser Weise entstehenden. Ihr Chlorid schmilzt bei 51—51.8⁰, ihr Amid bei 137.5—138.5⁰. Sie ist daher Metabromtoluolmetasulfosäure.

Wie die Sulfosäure aus Orthotoluidin zersetzt sich auch die Paramidotoluolsulfosäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175—180⁰ in Schwefelsäure und Paratoluidin.

Aus der Diazotoluolsulfosäure wurde durch Kochen mit Wasser die Parakresolsulfosäure erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser spaltet sie sich in Schwefelsäure und Parakresol. Sie bildet wie die Diazosäure beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Dinitroparakresol vom Schmelzpunkt 79—80⁰. Für die eine Nitrogruppe wird die Stelle 3 durch die Verdrängung der Sulfogruppe festgestellt. Für die andere Nitrogruppe ist die Stellung 5 nach denselben Gründen, wie für Dinitroorthokresol erörtert ist, als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Bei dem erwähnten Verfahren der Darstellung der Amidosulfosäuren aus den entsprechenden Basen nimmt die Sulfogruppe die Parastellung zur Amidogruppe; ist diese schon durch ein Radikal besetzt, so tritt sie in die Orthostellung.

Amidonaphtylsulfosäure.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt Naphtylamin leicht bei 180—200⁰ in Amidonaphtylsulfosäure, wenn man gleiche Moleküle beider mischt. Anwendung von 2 Molekülen Base giebt sehr unbefriedigende Resultate. Da die Säure selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, so ist die Reinigung nicht in der für die erwähnten Säuren angegebenen Weise vorzunehmen. Sie wurde daher in das sehr leicht lösliche Natriumsalz übergeführt, und dieses entweder zur Trockne verdampft und zur Entfernung von Naphtylamin und einer

¹⁾ Jahrb. 1872, 592, 1873, 656, 659.

²⁾ Diese Berichte XIII, 966.

färbenden Substanz mit Alkohol ausgezogen, oder durch Thierkohle, wiederholte Krystallisation und Waschen mit Wasser gereinigt. Die Säure selbst gewinnt man durch Fällung mit Salzsäure. Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Das wasserhaltige Natriumsalz krystallisirt in grossen Tafeln, oder langen, platten Prismen.

Durch Wasser wird sie bei 150 — 160° in Schwefelsäure und Naphtylamin wieder aufgelöst.

Die Diazonaphtylsulfosäure erhält man als ein hellgelbes Pulver, wenn man salpetrige Säure in fein gepulverte Amidosäure, die in Wasser suspendirt ist, einleitet. Da sie in Wasser fast unlöslich ist, so ist die Ausbeute eine theoretische. Die Naphtolsulfosäure kann nicht gut durch Erhitzen der Diazoverbindung mit reinem Wasser erhalten werden, da hierbei zugleich eine schöne, dunkelrothe Farbe entsteht. Die Bildung der Farbe wird aber grossentheils durch Erhitzen mit starker Salzsäure, oder wenig verdünnter Schwefelsäure vermieden. Die rothe Lösung, die man beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhält, liefert beim Erhitzen auf 150 — 160° α -Naphtol. Wird die Diazoverbindung mit einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so bildet sich leicht α -Naphtol, Schmelzpunkt 94°, welches mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Bei Anwendung einer grossen Menge dieser Mischung und zeitweisem Zusatz des destillirten Wassers, so dass die Temperatur stets zwischen 110 und 120° erhalten wird, kann das α -Naphtol in grösserer Menge und sofort rein erhalten werden.

Wird die Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so bildet sich leicht und in grosser Menge Dinitronaphtol (Schmp. 137 bis 138°). Zur Darstellung kann eine Säure verwendet werden, die aus 1 Volumen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.360 und 4—9 Volumina Wasser besteht.

467. Edvard Hjelt: Einwirkung von Wasser auf Malonsäureester bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 22. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Destillation von nicht vollständig entwässertem Malonsäureester bemerkte ich in dem zwischen 150 — 190° Uebergehenden den Geruch von Essigäther. Da unter 100° kein Essigäther übergang, war zu vermuthen, dass Wasser bei höherer Temperatur auf Malonsäureester zersetzend einwirkt unter Bildung von Essigäther. Diese Reaktion hatte nichts Befremdendes, da ja die Malonsäure leicht Kohlensäure abgibt, doch ist eine solche direkte Spaltung des Esters meines Wissens noch nicht beobachtet worden.