

destillirt und der Rückstand mehrfach aus Chloroform, in dem die Salicylsäure unlöslich ist, umkrystallisirt. Man erhält es endlich in kleinen, bei 102—104° schmelzenden Nadeln, die in jeder Beziehung das gleiche Verhalten wie Cresorcin zeigen (Fluoresceinreaction, Verbindungen mit Diazokörpern u. s. w.).

Zur Darstellung von Cresorcin ist die Methode nicht zu empfehlen; man erhält es dagegen leicht und mit guter Ausbeute aus dem Amido-

orthokresol, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ OH & (2) \\ NH_2 & (4) \end{cases}$, welches selbst ohne jegliche Schwierigkeit aus Orthotoluidin zu gewinnen ist¹⁾.

IV. Ueber die Nitrirung von Benzylchlorid.

Ich habe in diesen Berichten (XVII, 385) vor einiger Zeit angegeben, dass das flüssige Oel, welches man bei der Nitrirung von Benzylchlorid erhält, bei der Oxydation neben etwas Paranitrobenzoesäure Orthonitrobenzoesäure liefert, also Orthonitrobenzylchlorid enthalten muss. Hr. Dr. M. Abelli hat mir daraufhin mitgetheilt, dass er diese Thatsache ebenfalls festgestellt und bereits früher in der *Gazzetta Chimica Italiana* XIII (1883), S. 97 publicirt hatte. Hr. Abelli hat daneben auch Metanitrobenzoesäure erhalten, während mir die Auffindung derselben nicht gelungen war. Ich bedaure, die betreffende Arbeit übersehen zu haben, anderenfalls hätte ich natürlich meine Notiz nicht veröffentlicht.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

31. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Xylidinsulfonsäuren.

(Vorgetragen von Hrn. O. Witt.)

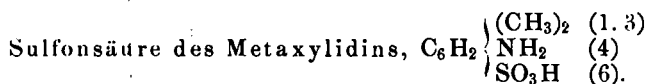
Gelegentlich der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über die Xylidine²⁾ sind auch einige Versuche über die Sulfonsäuren derselben angestellt worden, deren Resultate in den Sitzungsberichten der Société Industrielle von Mülhausen schon im Jahre 1883 kurz mitgetheilt worden sind. Von Jacobsen und Ledderboge³⁾ ist damals eine Arbeit über die Sulfonsäure des Metaxylidins erschienen. Wir werden demnach hier nur diejenigen bei unserer Untersuchung

¹⁾ Nölting und Collin, diese Berichte XVII, 268.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2664, 2668.

³⁾ Diese Berichte XVI, 193.

derselben erhaltenen Thatsachen mittheilen, welche die Arbeiten der genannten Herren ergänzen und nur die Derivate des Paraxylidins etwas näher beschreiben.



Wir erhielten dieselbe wie Jacobsen und Ledderboge:

- 1) durch Sulfonyren von Metaxylidin;
- 2) durch Nitriren von Metaxylolsulfonsäure $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \quad (1, 3) \\ SO_3H \quad (4) \end{array} \right.$
und nachherige Reduction.

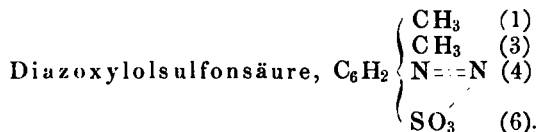
Ein genauer Vergleich der Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer Derivate, sowie ihre Ueberführung in Bromxylolsulfonsäuren, die sich als identisch erwiesen, bestätigte die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Verbindungen.

Wir haben Metaxylidin unter verschiedenen Bedingungen sulfonirt, mit mehr oder weniger rauchender Säure bei höherer oder niedrigerer Temperatur, sowie durch Erhitzen des sauren Sulfates nach Nevile und Winther; es ist uns aber nicht gelungen, die Bildung einer Isomeren zu beobachten.

Die Eigenschaften der freien Säure und des Natriumsalzes stimmen mit den von Jacobsen und Ledderboge beobachteten überein, im Baryumsalze fanden wir dagegen nicht 1, sondern 2 Moleküle Wasser (berechnet 6.28 pCt., gefunden 6.66 pCt.).

Die Xylidinsulfonsäure ist sehr beständig; erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° wird die Sulfogruppe eliminirt und Xylidin regenerirt. Hr. Grevingk hat den Versuch mit einer gewissen Menge der aus Xylolsulfonsäure erhaltenen Säure angestellt und das daraus abgeschiedene Xylidin mit Sicherheit als α -Metaxylidin (1. 3. 4) charakterisirt.

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden sämmtlich mit Säuren, die nach den zwei Methoden erhalten waren, angestellt und die Identität der verschiedenen Derivate constatirt.



Amidoxylolsulfonsaures Natrium wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, 1 Molekül Natriumnitrit hinzugefügt und die durch Eis gekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Die Diazosäure fällt als feiner, weisser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig Wasser, sodann

mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dieselbe ist in Wasser schwer löslich; bei niedriger Temperatur ist sie beständig, dagegen tritt beim Erwärmen auf 60—70° Stickstoffentwicklung ein. Trocken erhitzt verpufft sie unter Hinterlassung einer feinen, porösen Kohle.

	Berechnet	Gefunden
N	13.20	13.36 pCt.

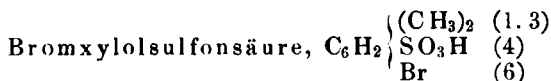
Mit Phenolen und Aminen reagirt sie wie Diazobenzolsulfonsäure unter Bildung von Azofarbstoffen; z. B. mit β -Naphthol erhält man Sulfoxylolazo- β -naphthol $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)N=N-C_{10}H_6OH$.

Die freie Säure bildet grüne, metallisch glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind; das Natriumsalz rothe Blättchen, die sich schon in kaltem Wasser lösen; das Baryumsalz ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem nur wenig löslich.

	Berechnet	Gefunden
für $\left[C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} N=N-C_{10}H_6OH \\ (CH_3)_2 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba$		
Ba	16.17	16.29 pCt.

Seide und Wolle werden auf saurem Bade in sehr gelbem Ponceau angefarbt.

Durch Erhitzen der Diazosäure mit concentrirtem Bromwasserstoff erhält man die



in weissen, in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen.

Das Baryumsalz, $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba + H_2O$, krystallisirt in kleinen Schuppen und ist in kaltem Wasser ebenfalls leicht löslich.

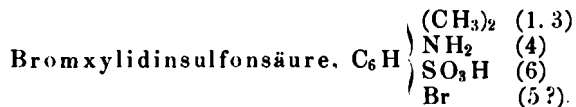
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O-Verlust bei 150°	2.63	2.35 pCt.
Ba im wasserfreien Salze	20.60	20.57 »

Das Chlorid, $C_6H_2(CH_3)_2Br \cdot SO_2Cl$, mit Ammoniak behandelt, geht in Amid, $C_6H_2(CH_3)_2Br \cdot SO_2NH_2$, über, welches aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 189—190° schmelzenden Prismen erhalten wird.

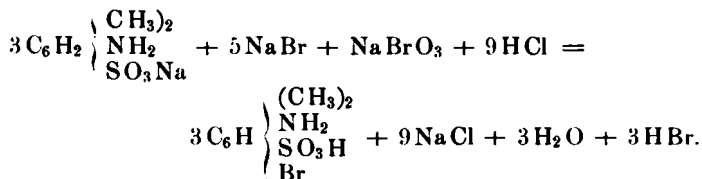
	Berechnet	Gefunden
Br	30.30	30.16 pCt.
S	12.12	12.15 »

Durch Behandeln dieser bromirten Säure mit Natriumamalgam wird Metaxylolsulfonsäure, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$ (1. 3. 4), erhalten, wodurch die oben für Amidoxylolsulfonsäure gegebene Stellung be-

wiesen ist. Die Bromxyloisulfonsäure muss mit der von Weinberg¹⁾ sowohl aus Xyloisulfonsäure wie aus Bromxylois erhaltenen identisch sein, wenn auch der von uns gefundene Schmelzpunkt des Sulfamids um 4° niedriger liegt.



Xylidinsulfonsäure wurde in Natronlauge gelöst, zwei Atome Brom ebenfalls in Alkali gelöst zugegeben und die Flüssigkeit angesäuert²⁾. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Die abfiltrirte Bromxylidinsulfonsäure wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und so in kleinen, weissen Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol unlöslich, in siedendem Wasser löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Br	28.57	20.39 pCt.

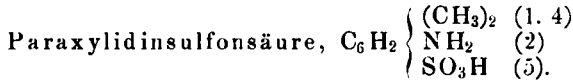
Dieselbe Säure erhielten wir auch durch Einwirkung von Bromwasser oder Brom in Eisessig gelöst auf Xylidinsulfonsäure. Ein zweites Bromatom einzuführen gelang nicht; bei weiterer Bromirung wird die Sulfogruppe zum Theil abgespalten und es bilden sich wahrscheinlich bromirte Xylidine, die wir nicht näher untersucht haben. Das Brom nimmt wahrscheinlich die Stelle 5 ein; zum Amid tritt es ja immer in Ortho oder Para; uns ist wenigstens kein Fall bekannt, wo ein Halogen zu einer Amidogruppe in Metastellung tritt, wenn noch eine Orthostellung frei ist.

Sulfonsäuren des Paraxylidins.

Dieselben wurden einerseits durch Sulfoniren von Paraxyloisidin, andererseits durch Nitriren von Paraxyloisulfonsäure und nachherige Reduction dargestellt. Man erhält auf diesen beiden Wegen verschiedene Producte.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1062.

²⁾ Bromirungen lassen sich in sehr vielen Fällen bequem nach dieser Methode ausführen.



Dieselbe ist von Witt¹⁾ aus technischem Xylidin isolirt und kürzlich beschrieben worden. Wir haben reines Paraxyloidin unter verschiedenen Bedingungen sulfonirt und stets nur die gleiche Säure erhalten, sei es dass wir rauchende Schwefelsäure bei niedriger Temperatur oder gewöhnliche bei höherer anwendeten. Unter Anderem haben wir zum Beispiel 50 g Paraxyloidin mit 45 g Schwefelsäure von 66° Bc. während 5—6 Stunden auf 230° erhitzt und in bekannter Weise in das Baryum- und Natriumsalz übergeführt.

Das Natriumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(SO_3Na)$, bildet sehr charakteristische kleine weisse Blättchen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Na	10.32	10.40 pCt.

Das Baryumsalz, $[C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_3SO_3]_2Ba + 7H_2O$, bildete ebenfalls in Wasser leicht lösliche Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	19.00	18.27 pCt.
Ba (für das wasserfreie Salz)	25.51	24.93 »

Für 6½ Moleküle Wasser würden sich 17.88 pCt. berechnen.



wird in gleicher Weise wie diejenige der Metaxyloidinsulfonsäure erhalten; sie bildet gelblich weisse bei gewöhnlicher Temperatur beständige Blättchen, die sich mit Wasser bei 60—70° zersetzen und beim Erhitzen verpuffen.

	Berechnet	Gefunden
N	13.2	13.54 pCt.

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wird die Diazoverbindung leicht übergeführt in



Das Baryumsalz, $[C_6H_2(CH_3)_2BrSO_3]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen weissen Blättchen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2664.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.10	5.03 pCt.

Das Chlorid bildet aus Benzol oder Ligroin krystallisirt kleine, weisse bei 77—78° schmelzende Prismen.

Das Amid, C₆H₂(CH₃)₂Br.SO₂NH₂, krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in kleinen, weissen bei 200—201° schmelzenden Blättchen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in siedendem Wasser, Benzol und Chloroform.

	Berechnet	Gefunden
S	12.12	12.40 pCt.

Durch Bromiren der Paraxylidinsulfonsäure gelang es nicht eine bromirte Säure zu erhalten, sondern wie bei der Sulfanilsäure wird sofort Schwefelsäure abgespalten. Bei Anwendung von nur einem Molekül Brom bildet sich schon Dibromxyloidin, während etwa die Hälfte der Säure unverändert bleibt. Bei Anwendung von zwei Molekülen Brom erhält man es so zu sagen quantitativ. Wendet man aber mehr Brom an, so bilden sich daneben ölige Producte und die Reinigung des Dibromxyloidins wird erschwert. Am besten erhält man es, wenn man zu dem Natronsaltz der Sulfosäure in wässriger Lösung die theoretische Menge eines Gemisches von 5 NaBr und Na Br O₃ (mit anderen Worten 2 Moleküle Brom in alkalischer Lösung) hinzusetzt und sodann ansäuert. Das Dibromparaxyloidin krystallisirt aus Ligroin in schönen, weissen Nadeln, die bei 65° schmelzen. Es bildet ein aus Salzsäure in Nadeln gut krystallisirendes Chlorhydrat; dasselbe kann zur Reinigung der Base benutzt werden, wenn dieselbe durch die oben erwähnten öligen Producte verunreinigt ist. Die Base ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin u. s. w. Dasselbe Dibromxyloidin erhält man aus Paraxyloidin und der theoretischen Menge Bromürbromat in saurer Lösung, oder aus Paraxyloidin und zwei Molekülen Brom in Eisessig. Die Zusammensetzung ergibt sich aus der Darstellung; eine Stickstoffbestimmung bestätigte dieselbe.

	Ber. für C ₆ H(CH ₃) ₂ Br ₂ (NH ₂)	Gefunden
N	5.02	5.42 pCt.

Constitution der Xylidinsulfonsäure.

Durch Oxydation mit Chromsäure liefert die Paraxylidinsulfonsäure ganz glatt Paraxylochinon (1 g aus 2 g Säure). Hierdurch und durch die Elimination der Sulfogruppe bei der Einwirkung des Broms scheint uns bewiesen, dass dieselbe zum Amid die Parastellung einnimmt.

Die oben beschriebene Bromxyloisulfonsäure ist allem Anschein nach identisch mit derjenigen, die Jacobsen durch Sulfoniren von

Bromparaxylol erhielt. Die Sulfogruppe tritt also in diesem Falle auch in Parastellung zum Brom.



Paraxylolsulfonsäure wurde mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt (1 Theil mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Salpetersäure) und die überschüssige Säure schliesslich abgedampft. Die Nitrosäure wurde nicht weiter untersucht, sondern direct mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Die Amidosäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	8.22	8.43 pCt.
N	6.37	6.31 „

Die Salze sind leicht löslich.

Mit Chromsäure liefert sie keine Spur Xylochinon, ist also jedenfalls von der aus Paraxylidin erhaltenen verschieden. In den Mutterlaugen fand sich eine geringe Menge einer leicht löslichen Säure, die Chinon ergab und wohl mit der aus Paraxylidin dargestellten identisch ist.

Durch Behandeln dieser Xylidinsulfonsäure mit Brom erhält man eine einfach bromirte Säure, selbst bei Anwendung von zwei Molekülen Brom, nimmt man einen grösseren Ueberschuss, so bilden sich schmierige Producte, aus denen man durch Destillation mit Wasserdampf kein bromirtes Xylidin, sondern nur einen in gelben Nadeln krystallisirenden, bei $106-107^{\circ}$ schmelzenden Körper erhält, der seinem Geruche nach ein bromirtes Chinon zu sein scheint.

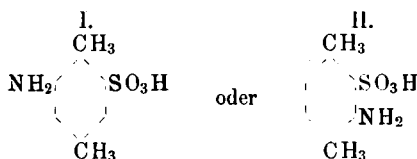
Die Bromxylidinsulfonsäure, $C_6H(CH_3)_2Br(NH_2)SO_3H$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, lässt sich aber aus siedendem in kleinen, weissen Blättchen erhalten.

Die Analyse des Kaliumsalzes, $C_6H(CH_3)_2Br(NH_2)SO_3K$, ergab:

	Berechnet	Gefunden
K	12.23	12.30 pCt.

Constitution der Xylidinsulfonsäure.

Der aus Xylolsulfonsäure durch Nitriren und Amidiren erhaltenen Xylidinsulfonsäure kann nur die Constitution



zukommen. Die Stellung 2, 5 für SO_3H und NH_2 ist ausgeschlossen, weil dieselbe der durch Sulfiren von Paraxylochin erhaltenen Säure zukommt. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen die Constitution unserer Säure aufzuklären, sind wir auf folgendem Wege zum Ziele gelangt. Wir liessen nämlich nach der Skraup'schen Vorschrift Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf die Säure einwirken. Nur in dem Falle, wo neben der Amidogruppe ein Wasserstoffatom vorhanden war, wie bei Formel I, könnte sich eine Chinolinsulfonsäure bilden; bei Formel II müsste entweder keine Einwirkung stattfinden, oder aber unter Abspaltung der Sulfogruppe Xylochinolin gebildet werden. Der Versuch hat zu Gunsten der Formel I entschieden. Wir erhielten nämlich mit Leichtigkeit eine Xylochinolinsulfonsäure. Diese Säure, die Isomere aus der anderen Paraxylochinolinsulfonsäure erhaltene, und einige weitere Derivate des Paraxylochinolins sollen demnächst ausführlicher beschrieben werden.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

32. E. Nölting und C. Geissmann: Ueber die Nitroderivate des Paraxylols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die Constitution der beiden Dinitroparaxylole ist neuerdings von Lellmann, unter Anwendung seiner eleganten Reaction auf Diamine festgestellt worden. Wir waren schon vor längerer Zeit, aber auf anderem Wege, zu denselben Schlüssen gelangt. Obgleich die Frage durch Lellmann's Versuche abgeschlossen ist, wollen wir immerhin die unsrigen auch mittheilen, da sie eine Ergänzung der ersteren bilden, und bei derselben Gelegenheit einige Beobachtungen über das Trinitroparaxylole beifügen.

Die Nitrirung bewerkstelligten wir durch 24stündiges Erhitzen von 20 g Paraxylole, 80 g rauchender Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die beiden Isomeren wurden durch Umkrystallisiren aus Toluol, mechanisches Auslesen der Würfel und Nadeln und separates Umkrystallisiren einer jeden Modification rein erhalten. Die von Lellmann entdeckte dritte Modification, die sich nur in sehr kleiner Menge bildete, haben wir nicht beobachtet, wahrscheinlich weil wir mit zu geringen Mengen gearbeitet haben.