

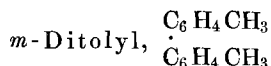
Zur Herstellung dieser Gläser sind keine dem gewöhnlichen Betriebe fernstehende Materialien anzuwenden, und bei Beachtung der dargelegten Grundsätze, bei Sorgsamkeit der Arbeit, wird es den Hütten unschwer gelingen, ihr Bedürfniss an guten Röhren, wie sie in alten bewährten Instrumenten sich befinden, aus dem eigenen Betriebe zu decken.

Charlottenburg, im März 1888. Techn. Hochschule.

#### 194. E. Stolle: Ueber *m*-Ditolyl.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das *m*-Ditolyl wurde von G. Schultz<sup>1)</sup> aus dem *o*-Tolidin erhalten, aber nicht näher untersucht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich diese Arbeit aufgenommen und zwar mit Zustimmung von Hrn. Dr. Schultz, dem ich auch das nöthige Ausgangsmaterial verdanke.



Vom *o*-Tolidin ausgehend habe ich das *m*-Ditolyl nach drei verschiedenen Methoden erhalten. Erstens durch Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol auf die Base. Diese Umwandlung liefert aber, wie schon Schultz fand, verhältnissmässig wenig Kohlenwasserstoff. Bisher überstieg die Ausbeute nicht 25 pCt. der theoretischen Menge.

Zweitens habe ich denselben Kohlenwasserstoff durch Glühen des *o*-Dikresols mit Zinkstaub dargestellt. Dieses Dikresol hatte ich durch Aufkochen einer wässrigen Lösung des Sulfates der aus dem *o*-Tolidin entstehenden Tetrazoverbindung erhalten. Da es in dem letzten Hefte der Berichte von Gerber beschrieben ist, so gehe ich auf dasselbe nicht näher ein. Die Ausbeute an Ditolyl beim Glühen des Dikresols mit Zinkstaub ist eine reichliche.

Drittens habe ich das unten beschriebene Dichlorditolyl in Ditolyl verwandelt. Der Austausch der Chloratome gegen Wasserstoff liess sich weder mit Natriumamalgam in alkoholischer oder Natrium in amyalkoholischer Lösung, noch mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig, oder mit wässriger Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken. Dagegen gelang die Reduction mittelst in Eisessig

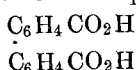
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 468.

gelöster Jodwasserstoffsäure und Phosphor beim Erhitzen auf 220 bis 240°. Am zweckmässigsten zur Darstellung des Ditolyls ist aber doch die directe Gewinnung aus *o*-Tolidin mittels salpetriger Säure und Alkohol.

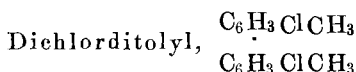
Das *m*-Ditolyll (*m*-Dimethyldiphenyl) habe ich in Form eines etwas gelblich gefärbten Oeles erhalten. Es siedet bei 716 mm 17° niedriger als Benzophenon, also bei 286°, sodass bei 760 mm der Siedepunkt bei 289° anzunehmen ist.

Das specifische Gewicht ( $\frac{16^0}{40}$ ) ist gleich 0.9993.

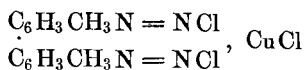
G. Schultz hatte aus dem *m*-Ditolyll durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Isophtalsäure, bei Anwendung der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung eine neue Säure erhalten, von der er annimmt, dass sie die entsprechende Diphenyldicarbonsäure sei. Um diese letztere darzustellen, habe ich es vorgezogen, einen anderen Weg einzuschlagen und zwar zuerst Chlor in die Seitenketten einzuführen und dann mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren. Ueber die so entstehende Diphenyldimetacarbonsäure



werde ich später ausführlich berichten.



Diese Verbindung habe ich nach der Sandmeyer'schen Methode aus *o*-Tolidin dargestellt. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die als Zwischenproduct auftretende Kupferverbindung analysirt<sup>1)</sup>. Dieselbe stellt ein dunkelgelbes bis braunes Pulver dar, dessen Zusammensetzung folgender Formel entspricht:



	Berechnet	Gefunden	
Cu	15.5	15.9	16.4 pCt.
Cl	26.3	27.2	— »

Das Dichlorditolyll krystallisirt aus Alkohol in weissen, fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 51°.

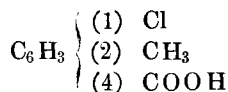
<sup>1)</sup> Hr. Mathis hat in meinem Laboratorium gelegentlich der Darstellung von  $\beta$ -Chlornaphtalin ebenfalls die aus  $\beta$ -Naphtylamin nach der Sandmeyer'schen Methode erhaltene Kupferverbindung analysirt, und entspricht dieselbe folgender Formel:



so dass auch hier auf 2 Moleküle der Diazoverbindung nur 1 Atom Kupfer vorhanden ist.

C. Graebe.

Durch Oxydation vermittelt chromsauren Kalis und Schwefelsäure bildet sich eine Chlortoluylsäure. Dieselbe besitzt die Eigenschaften und Zusammensetzung der von Vollrath<sup>1)</sup> beschriebenen Säure von folgender Constitution:

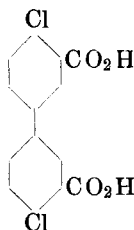


Sie schmolz bei  $205^\circ$  und das Barytsalz enthielt 3 Moleküle Krystallwasser. Es stimmt dieses Resultat mit demjenigen überein, welches G. Schultz bei der Oxydation der entsprechenden Bromverbindung erhalten hat und ist dieses ein neuer Beweis dafür, dass im *o*-Tolidin die beiden Amidogruppen in Parastellung sich befinden.

Um bei der Oxydation eine Spaltung der Diphenylbindung zu vermeiden, habe ich dasselbe zuerst in ein Chlorderivat übergeführt, welches in jedem der Methylene ein Chloratom enthält. Hierzu wurde die Methode von Colson und Gautier benutzt. Das Dichlorditolyl wurde mit 2 Molekülen Fünffach-Chlorphosphor im geschlossenen Rohre einige Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt. Es wurde eine ölige Verbindung erhalten, die in einer Kältemischung erstarrte und die 4 Atome Chlor enthält.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$	Gefunden
Cl 44.37	43.64 pCt.

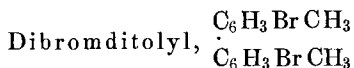
Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ging dieses Chlorderivat in eine Dichlordiphenyldimetacarbonsäure über, deren Constitution sich aus der Bildung ergibt:



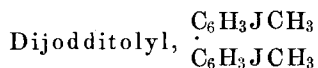
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$	Gefunden
Cl 22.83	23.05 pCt.
H 2.57	3.13 »
C 54.02	54.03 »

Sie löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; Schmelzpunkt  $267-268^\circ$ . Die Zusammensetzung wird durch die Analyse des Barytsalzes und des Methyläthers bestätigt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 266.



Das Dibromditolyl, welches Schultz schon erwähnt, wurde nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt und bildet gelbe Nadeln und Blättchen, die bei 58—59° schmelzen.



Wurde in derselben Weise gewonnen; es krystallisirt wie die vorhergehende Verbindung in gelben Nadeln. Schmelzpunkt 99—100°.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 195. P. T. Cleve: Ueber die Sulfimidoverbindungen.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (Jahrg. XX, 1534), habe ich als Sulfimidoverbindungen eine Reihe von Producten der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren von Benzol und Naphtalin beschrieben. Ich stellte mir vor, dass bei der genannten Reaction die Jodwasserstoffsäure die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirte und dass das an SO<sub>2</sub> gebundene Chlor auf die Amidogruppe unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure reagirte, so dass sich die Reste NH und SO<sub>2</sub> mit einander vereinigten. Diese Annahme schien mir um so mehr wahrscheinlich, da ich bei gleichzeitig ausgeführten Versuchen gefunden hatte, dass die Amide der Nitrosulfonsäuren bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure leicht in Amide der entsprechenden Amidosulfonsäuren übergingen. Nur bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur wurde die Gruppe SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> im Diamidonaphtalinsulfonsäureamid in SH übergeführt.

Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren die Gruppe SO<sub>2</sub>Cl angegriffen wird und dass die Nitrogruppe intact bleibt. Ich erhielt bei Versuchen, die vom *m*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid derivirende Verbindung mit Brom zu behandeln, ein Product, das bei der Einwirkung von Ammoniak das Amid der *m*-Nitrobenzol-