

ist, wird wohl besonders Hr. Ostwald leicht verschmerzen können, der die Wissenschaft mit so vielen Zahlen der allerverschiedensten Art bereichert hat, ohne sich daran zu stossen, ob sie auf runde oder gebrochene Werthe zu beziehen waren. Es würde uns sehr freuen, wenn wir auch auf diesem Gebiete diejenige Uebereinstimmung mit ihm finden könnten, welche auf vielen anderen bereits besteht.

Tübingen, den 18. Mai 1889.

**272. Zygm. Bankiewicz: Ueber die Reductionsproducte des *m*-Nitroparaacettoluids.**

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die schwer zu charakterisirende Bildung des Nitrooxyäthényldiamidotoluols<sup>1)</sup>, welches ich bei der Reduction des Dinitroparaacettoluids mit Schwefelammonium bekam, veranlasste mich zu versuchen, ob sich durch die Reduction des *m*-Nitroparaacettoluids auf demselben Wege ein entsprechendes Oxäthényldiamidotoluol gewinnen lässt. — Die angestellten Versuche sind nicht ohne Erfolg geblieben, nur die Bildung des Oxäthényldiamidotoluols aus Azoverbindung selbst konnte ich nicht constatiren. — Wohl entsteht das Oxäthényldiamidotoluol, wenn man das Nitroacettoluid bis zur Azoverbindung reducirt, aber aus fertiger Azoverbindung dasselbe zu gewinnen ist mir nicht gelungen.

Durch die Reduction des Nitroacettoluids mit Natriumamalgam lässt sich aus dem erhaltenen Reductionsproducte kein Oxäthénylkörper isoliren, es entstehen nur Azoxy-, Azo- und Hydrazodiacetamidotoluol, welche Verbindungen mit den bei der Reduction mit Schwefelammonium entstandenen vollkommen identisch sind.

**A z o x y a c e t a m i d o t o l u o l ,**

(1)CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(4)(NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).(3)(NON).(3)(NHC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).(4)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>(1).

Das Nitroacettoluid, welches ich nach dem von Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren bereitet habe, setzte ich portionsweise zum Ueberschuss von Schwefelammoniumlösung unter sorgfältiger

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2406.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 340.

**Kühlung mit Eiswasser.** Nach einiger Zeit scheidet sich sämmtliche Substanz in goldgelben Nadeln aus. Diese Substanz ist in Alkohol sehr leicht löslich, aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $196^{\circ}$ . In Wasser ist sie unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. In Alkalien löst sie sich mit Leichtigkeit auf.

Zur Analyse habe ich sie durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist gereinigt. Sie gab folgende Zahlen:

I. 0.1164 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.2713 g Kohlensäure und 0.0603 g Wasser.

II. 0.1117 g exsiccatorrockene Substanz gaben 15.7 ccm Stickstoff bei  $17.5^{\circ}$  C. und 749 mm Bar.

|   | Gefunden |       | Berechnet<br>für $C_{18}H_{20}N_2O_3$ |
|---|----------|-------|---------------------------------------|
|   | I.       | II.   |                                       |
| C | 63.55    | —     | 63.53 pCt.                            |
| H | 5.76     | —     | 5.88 »                                |
| N | —        | 17.02 | 16.47 »                               |

#### Azoacetamidotoluol,

(1)  $CH_3C_6H_5$ . (4)  $(NHC_2H_3O)$ . (3) N:N. (3)  $NHC_2H_3O$ . (4)  $C_6H_5 \cdot CH_3$  (1).

Bei der Reduction des Nitroacetparatoluids mit Schwefelammonium habe ich nur Spuren von Azodiacetamidotoluol erhalten. — Am besten gelingt es dasselbe darzustellen durch Reduction mit Natriumamalgam. — Die Reduction habe ich in alkoholischer schwach essigsaurer Lösung ausgeführt. Der Körper scheidet sich in sehr feinen Nadelchen aus der Lösung ab.

Das Azodiacetamidotoluol ist in heissem Alkohol schwer löslich, noch schwieriger in kaltem. In Wasser unlöslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Es lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren, woraus es in orangerothern Nadeln krystallisirt. Zur Analyse habe ich es durch Krystallisation aus Alkohol und Eisessig gereinigt und über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

I. 0.1640 g Substanz bei  $110^{\circ}$  getrocknet gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

II. 0.1038 g Substanz bei  $110^{\circ}$  getrocknet gaben 15.7 ccm Stickstoff bei  $17^{\circ}$  C. und 749 mm Bar.

|   | Gefunden |       | Ber. für $C_{18}H_{20}N_4O_3$ |
|---|----------|-------|-------------------------------|
|   | I.       | II.   |                               |
| C | 66.50    | —     | 66.66 pCt.                    |
| H | 6.34     | —     | 6.23 »                        |
| N | —        | 17.46 | 17.28 »                       |

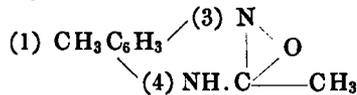
Das Azodiacetamidotoluol zersetzt sich, mit verdünnter Salzsäure bis  $140^{\circ}$  erhitzt, unter Zurücklassung von sehr viel Kohle und Bildung

von Spuren einer Base. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bis 220° einige Stunden lang erhitzt, wird es nur zum Theil verseift.

Auch die Hydrazoverbindung ist mir zu isoliren gelungen; der Körper zeichnet sich durch weisse Farbe, sowie durch Unlöslichkeit in gewöhnlichen Lösungsmitteln aus.

Ueber die Umwandlungsproducte der Hydrazoverbindung und Verseifungsproducte der beschriebenen Körper werde ich später berichten.

Oxyäthyldiamidotoluol,



Statt der Azoverbindung habe ich gewöhnlich bei der Reduction des Nitroacetoluids mit Schwefelammonium das Oxyäthyldiamidotoluol bekommen.

Das Schwierigste beim Darstellen des Körpers ist es die richtige Schwefelammoniumlösung zu treffen. Sie darf nämlich kein Ammoniumsulfhydrat enthalten und nicht zu concentrirt sein. Die Operation ist gleich der vorhergehenden. Nach dem Eintragen des Nitroacetoluides in die kaltgehaltene Schwefelammoniumlösung dampft man Alkohol und Ammoniak zum Theil ab, verdünnt mit heissem Wasser und filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Das braun gefärbte Filtrat kocht man weiter; sollte sich etwa Harz ausscheiden, so wird abfiltrirt und weiter gekocht. Bei gewisser Concentration der Lösung scheidet sich während des Kochens fast sämmtliche Substanz krystallinisch aus.

Das Oxyäthyldiamidotoluol löst sich in heissem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt es in farblosen Täfelchen ohne Krystallisationswasser aus. Es schmilzt bei 232—234° unter Zersetzung. In viel heissem Wasser löst es sich und krystallisirt erst nach einigen Wochen. Mit Wasser gekocht, bildet der Körper entweder Hydrate oder übersättigte Lösungen, denn man kann seine wässrige Lösung stark verdampfen, ohne dass er daraus krystallisirt; erst bei gewisser Concentration scheidet er sich krystallinisch beim Kochen aus.

Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte und bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

- I. 0.1332 g Substanz gaben 0.3260 g Kohlensäure und 0.0764 g Wasser  
 II. 0.1334 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 17° C. und 744 mm Bar.

|   | Gefunden |       | Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O |
|---|----------|-------|--|
|   | I.       | II.   |  |
| C | 66.75    | —     | 66.66 pCt.   |
| H | 6.37     | —     | 6.23 >   |
| N | —        | 17.52 | 17.28 >  |

Das Oxyäthyldiamidotoluol ist sehr beständig, auch zehnstündiges Kochen des Körpers mit concentrirter Salzsäure vermag ihn nicht zu zersetzen. Zinnchlorür und Salzsäure wirken auch bei längerem Kochen auf ihn nicht ein; ebenso beständig ist er gegen Alkalien. Um ihm den Sauerstoff zu entziehen, habe ich ihn mit Zinkstaub zusammengemischt und bis 270° erhitzt. Alsdann sublimirt schon bei 275° eine weisse Substanz, die sich an den Wänden des Gefässes festsetzt. Die Eigenschaften des Sublimats, sowie der Schmelzpunkt 198° und die Krystallform stimmen mit dem von Hobrecker<sup>1)</sup> entdeckten Aethenyldiamidotoluol gut überein. Das daraus dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt ebenfalls in gelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

Die Oxyäthénylverbindung giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze: Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, farblosen Prismen. Ueber Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet gab es folgende Zahlen:

0.1398 g Substanz bei 110° getrocknet gaben 0.10014 g Chlorsilber.

|    | Gefunden | Ber. für $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$ |
|----|----------|------------------------------------|
| Cl | 17.67    | 17.84 pCt.                         |

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure ebenfalls in schönen, morgenrothen Prismen. In Exsiccator und bei 110° getrocknet gab es bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1046 g Substanz gaben 0.0279 g Platin.

|    | Gefunden | Berechnet<br>für $(C_9H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|--|
| Pt | 26.67    | 26.71 pCt.   |

Das salpetersaure Salz scheidet sich aus wässriger Lösung in schönen, einige Centimeter langen Nadeln aus, es hat keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich gegen 100°. Schwefelsäure und Pikrinsäure geben keine Niederschläge.

Das letzte Reductionsproduct des Nitroacettoluids ist das von Boesneck erhaltene Amidoacettoluid. Durch Reduction mit Schwefelammonium kann man es in fast chemisch reinem Zustande erhalten; als solches ist es der Luft ausgesetzt vollkommen beständig.

Mit Pikrinsäure in sehr verdünntem Weingeist giebt es einen Niederschlag, derselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schönen, zu Sternen vereinigten Blättchen.

0.1500 g exsiccatorrockene Substanz gaben 23.8 ccm Stickstoff bei 10° und 723 mm Barometerstand.

|   | Gefunden | Berechnet<br>für $(CH_3C_6H_5NH_2NHC_2H_5O) \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ |
|---|----------|---|
| N | 18.16    | 17.8 pCt.   |

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 920.

Das Amidoacetyluid verliert über  $150^{\circ}$  erhitzt ein Molekül Wasser und bildet das Hobrecker'sche Aethenyldiamidotoluol, welches durch öftere Sublimation und Krystallisation bei  $203^{\circ}$  schmilzt, so wie es Hobrecker angiebt.

Laboratorium der jagiellonischen Universität in Krakau.

### 273. S. Forsling: Ueber zwei $\beta$ -Bromnaphthalinsulfosäuren.

(Eingegangen am 24. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus der Brönner'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure und der Dahl'schen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure I habe ich diese beiden  $\beta$ -Bromnaphthalinsulfosäuren durch die Substitution von Brom für die Amidogruppe erhalten. Auf gewöhnliche Weise, durch die Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure und Kupferbromür auf die Diazo-derivate dieser Amidonaphthalinsulfosäuren wurden sie in Bromsulfosäuren übergeführt. Die concentrirten, sauren Lösungen dieser Säuren wurden mit Kaliumcarbonat neutralisirt, wobei die Kaliumsalze ausfielen. Aus diesen Salzen sind die übrigen Derivate der Säuren dargestellt.

#### I. $\beta_1 = \beta_3$ -Bromnaphthalinsulfosäure.

Diese Säure wurde aus der Brönner'schen Sulfosäure <sup>1)</sup> hergestellt, welche man als ein  $\beta_1 = \beta_2$ -Derivat annimmt. Die freie Bromsulfosäure ist in Wasser äusserst leicht löslich. Ihre Salze sind dagegen hierin ziemlich schwer löslich. Die Kalium- und Ammonsalze lösen sich am leichtesten, weshalb die übrigen aus diesen Salzen durch Zusatz von leicht löslichen Metallsalzen dargestellt werden können.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_6BrSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ , bildet ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor es beim Erhitzen auf  $100^{\circ}C$ .  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Analyse:

|                  | Gefunden | Berechnet  |
|------------------|----------|------------|
| K                | 11.62    | 11.70 pCt. |
| H <sub>2</sub> O | 2.71     | 2.69 »     |

Ammonsalz,  $C_{10}H_6BrSO_3NH_4$ , ist dem Kaliumsalze ähnlich. Das Salz ist wasserfrei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 76.