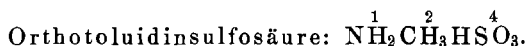


**23. R. Nietzki und B. Pollini: Ueber Nitrotoluidinsulfosäuren.**

(Eingegangen am 27. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die früheren Arbeiten von Nietzki und Benckiser<sup>1)</sup>, sowie Nietzki und Lerch<sup>2)</sup>, haben wir die dort beschriebene Nitrierungsmethode acetylirter Amidosulfosäuren auf einige Toluidinsulfosäuren ausgedehnt, und erlauben uns, die Resultate dieser Arbeit der Gesellschaft vorzulegen.

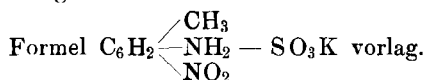


Diese Säure, welche leicht nach der von Neville und Winther angegebenen Methode durch Erhitzen von Orthotoluidin und der berechneten Schwefelsäuremenge zu erhalten ist, wurde durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid acetylirt und in der früher beschriebenen Weise in schwefelsaurer Lösung nitriert.

Das rohe Acetylungsproduct kann dabei direct in concentrirter Schwefelsäure (etwa dem Zehnfachen des angewandten Natriumsalzes) gelöst werden. Beim Eintragen der Salpetersäure wurde die Temperatur auf ca. + 5° gehalten. Die auf Eis gegossene Mischung schied selbst bei längerem Stehen die Nitrosulfosäure nicht ab, es musste daher zur Darstellung eines Kalk- oder Barytsalzes Zuflucht genommen werden.

Letztere wurden nach bekannter Methode in das Kaliumsalz verwandelt, und die ziemlich concentrirte Lösung desselben mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Das Kaliumsalz wurde so in orangegelben, in reinem Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten.

Die Analyse zeigte, dass durch obige Behandlung die Acetylgruppe völlig entfernt war und ein nitrotoluidinsulfosaures Kalium von der



|   | Berechnet | Gefunden |       |       |         |
|---|-----------|----------|-------|-------|---------|
|   |           | I.       | II.   | III.  | IV.     |
| C | 31.00     | 31.38    | —     | —     | — pCt.  |
| H | 2.95      | 2.83     | —     | —     | — »     |
| N | 10.37     | —        | 10.45 | —     | — »     |
| S | 11.80     | —        | —     | 11.63 | — »     |
| K | 14.40     | —        | —     | —     | 14.69 » |

Aus den concentrirten Lösungen des Salzes scheiden Mineralsäuren die freie Sulfosäure in hellgelben Nadelchen ab.

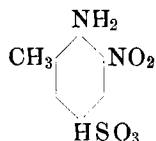
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 294.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3220.

Dieselbe Nitrotoluidinsulfosäure konnte nun auch nach einer anderen, gleichfalls zuerst von Nietzki und Benckiser angewandten Methode dargestellt werden. Orthoacetoluid wurde mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure von 15—20 pCt. Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit 3 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure wurde in üblicher Weise nitriert und aus dem erhaltenen Product in obiger Weise das Kaliumsalz dargestellt.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe erhitzen wir das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden auf 170—180°.

Aus dem Röhreninhalt schied Ammoniak eine Base ab, welche sich ziemlich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren lässt. Da diese Eigenschaft nur den in der Orthostellung zum Amid nitrierten Basen eigen ist, so unterlag es keinem Zweifel, dass hier die Nitriren eben so wie bei der Sulfanilsäure vor sich gegangen war und der entstandenen Nitrotoluidinsulfosäure somit die nachstehende Constitution zukommt:



Das entstandene Nitrotoluidin schmilzt nach sorgfältiger Reinigung bei 97°, ist somit, wie dieses auch durch die Theorie vorauszusehen war, identisch mit dem von Lellmann und Würthner<sup>1)</sup> dargestellten benachbarten Nitrotoluidin,  $\overset{1}{\text{NH}_2} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{6}{\text{CH}_3}$ .

Die Nitrotoluidinsulfosäure konnte ebenso wie die *o*-Nitrilanilinsulfosäure in eine sehr explosive, schwerlösliche Diazoverbindung übergeführt werden, welche sich mit Phenolen zu Azofarbstoffen condensiren liess.

Auch das Nitrohydrazin konnte durch vorsichtige Reduction mit Zinnchlorür daraus erhalten werden.

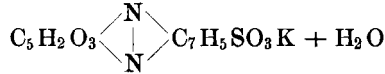
Erwärmt man die Nitrotoluidinsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird sie leicht zu einer Diamidotoluolsulfosäure reducirt, welche sich durch mehrmalige Krystallisation mit Wasser in farblosen zinn- und salzsäurefreien Nadeln erhalten lässt.

|   | Berechnet   | Gefunden |       |      |
|---|---|----------|-------|------|
|   | für $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NH}_2)_2\text{HSO}_2$ | I.       | II.   | pCt. |
| C | 41.53   | 41.88    | —     |      |
| H | 4.95  | 5.08     | —     | »    |
| N | 13.86   | —        | 13.85 | »    |

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 239.

Die Säure zeigt das Verhalten einer Orthodiamidverbindung: mit Orthodiketonen, wie Phenanthrenchinon oder Krokonsäure geht sie leicht die Azincondensation ein.

Der mit Krokonsäure erhaltene Körper bildet ein Kaliumsalz, welches in grünschillernden, fast schwarzen Nadeln krystallisirt und der Formel:



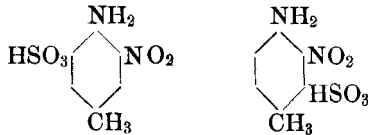
entsprechend zusammengesetzt ist.

|   | Berechnet | Gefunden |      |       |      |
|---|-----------|----------|------|-------|------|
|   |           | I.       | II.  | III.  |      |
| C | 39.56     | 38.81    | —    | —     | pCt. |
| H | 2.47      | 2.69     | —    | —     | »    |
| N | 7.69      | —        | 7.83 | —     | »    |
| K | 10.71     | —        | —    | 10.84 | »    |

Wir haben ferner noch die Sulfosäuren des Paratoluidins von der Stellung  $\overset{1}{\text{NH}_2} \cdot \overset{2}{\text{SO}_3\text{H}} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3}$  und  $\overset{1}{\text{NH}_2} \cdot \overset{3}{\text{SO}_3\text{H}} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3}$  in analoger Weise acetylirt und nitriert.

Es zeigte sich, dass auch in diesen beiden Fällen die Nitrogruppe zur Amidogruppe in die Orthostellung getreten war.

Die entstandenen Nitrosulfosäuren, welche der oben beschriebenen Säure in ihren Eigenschaften ähnlich sind, gehen beide beim Abspalten der Sulfosäure in das Nitrotoluidin,  $\overset{1}{\text{NH}_2} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3}$ , vom Schmelzpunkt  $114^\circ$  über, ihre Constitution entspricht somit den beiden nachstehenden Formeln:



Die Reduction dieser Nitrotoluidinsulfosäuren lieferte zwei Diamidkörper, welche sich mit Hinsicht auf ihre Reactionen der oben beschriebenen isomeren Verbindung durchaus analog verhielten <sup>1)</sup>.

Basel. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Vergl. B. Pollini: Ueber Derivate der Ortho- und Paratoluidinsulfosäuren, Inauguraldissertation. Basel 1888.