

starker Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich schöne grosse Krystalle von Paramidophenolhydrochlorat aus. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung merklich zu werden beginnt, ist zu 150—155° bestimmt worden.

Das *p*-Amidophenol selbst ist bekanntlich ein vorzüglicher photographischer Entwickler. Hr. W. K. Gaylord und wir haben zum Vergleich seine Sulfonsäure in dieser Richtung untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung der Sulfogruppe die Wirkung sehr verzögert, so dass nur bei langer Dauer der Entwicklung und unter Benutzung grosser Mengen der Säure gute Negative zu erhalten sind.

Endlich sei bemerkt, dass weder *o*-Nitrotoluol noch  $\alpha$ -Nitronaphtalin unter gleichen Umständen reducirt eine unlösliche Sulfonsäure liefern, sondern es wird in beiden Fällen das Sulfat einer leicht oxydirbaren Basis gebildet.

Boston, im März 1893. Massachusetts Institute of Technology.

#### 195. A. Bernthsen: Ueber *m*-Amidodialkyl-*o*-toluidine.

[Entgegnung an Herrn A. Weinberg.]

(Eingegangen am 13. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft der Berichte<sup>1)</sup> kommt A. Weinberg auf seine frühere Mittheilung<sup>2)</sup> über Meta- (er sagt Para-)amidodialkyl-*o*-toluidin zurück und versucht, den früher behaupteten und von mir bestrittenen Gegensatz zwischen diesen Basen einerseits und *p*-Amidodimethylanilin andererseits durch ein neues Argument aufrecht zu erhalten. Er erblickt einen solchen Gegensatz nunmehr in dem Umstand, dass die genannte Thiosulfonsäure »in keiner Weise in das dem Methylenblau entsprechende Tetralkylditoluthionin« (durch Zusammenoxydiren mit Dialkyl-*o*-toluidin) übergeführt werden könne.

Bei dieser Argumentation widerfährt Hrn. Weinberg indess das Missgeschick, zu übersehen, dass Dialkyl-*o*-toluidin, welches bekanntlich überhaupt sehr wenig reactionsfähig ist, auch mit Amidodimethylanilinthiosulfonsäure und Chromat nicht zusammentritt, also als zweite Componente (als Monamin) zur Darstellung von Thioninfarbstoffen überhaupt nicht verwendbar ist. Damit ist denn auch der von Hrn. A. Weinberg gezogene Schluss hinfällig.

Uebrigens ist die Frage nach der eventuellen Darstellbarkeit eines Tetralkylditoluthionins aus *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin in der seitherigen Discussion gar nicht berührt worden, sodass Hr. Weinberg

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 307.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1610.

weder seine noch meine früheren Angaben im dritten Absatz seiner Erwiderung zutreffend citirt hat.

Ein weiteres Eingehen auf die besprochene Mittheilung dürfte nicht erforderlich sein, da ein Vergleich derselben mit den früheren Ausführungen<sup>1)</sup> für sich spricht. Unter Anderem kommt es nicht darauf an, ob die von Weinberg wie von mir aus reinem krystallisiertem Sulfat als Oel erhaltene Base später von Hrn. Friedländer auch fest (Schmp. 24<sup>0</sup>) gewonnen worden ist. Auch liegt kein genügender Anlass vor, zu untersuchen, warum die Darstellung des Amidodiäthyl-*o*-toluidins nach Weinberg's dürftigen publicirten Angaben weniger gut verlaufen mag, als etwa nach directen Angaben des Genannten an einen Dritten.

Derartige nebensächliche Punkte berühren nicht den Kernpunkt der Discussion, welcher darin liegt, dass *m*-Amidodimethyl- und Diäthyl-*o*-toluidin in analoger Weise wie *p*-Amidodimethylanilin nach dem Thionionsäure-Verfahren in Thioninfarbstoffe überführbar sind. Mein Nachweis<sup>2)</sup>, dass dies der Fall und dass also in dieser Beziehung zwischen jenen Basen ein principieller Unterschied nicht besteht, hat von Hrn. Weinberg anerkannt werden müssen.

Ich kann daher meinerseits hiermit die Discussion schliessen.

Ludwigshafen a. Rh., Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

### 196. Robert Otto und Julius Tröger: Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure von Stenhouse nebst Notizen über eine Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogen. Bunte'schen Salzes.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bislang beschriebenen Ester der sogen. unterschwefligen Säure der Form  $RS \cdot SO_2OH$ <sup>3)</sup> sind, soweit sie der aliphatischen Reihe angehören, nur in ihren Natriumsalzen bekannt<sup>4)</sup>. Schon diese Verbindungen, die sich u. A. bei Einwirkung von Halogenalkylen auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1613.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3123, 3366.

<sup>3)</sup> R = einem einwerthigen Kohlenwasserstoffrest.

<sup>4)</sup> Vergl. H. Bunte: Zur Constitution der unterschwefligen Säure. Diese Berichte 7, 646. W. Spring: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren. Ebend. 7, 1162. W. Spring und E. Legros: Ueber Aetherunterschwefligsäuren und einige organische Bisulfide. Ebend. 15, 1938.