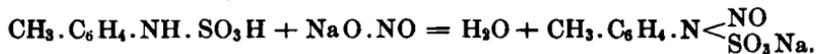


158. C. Paal und S. Deybeck: Ueber Derivate der *p*-Tolylsulfnitrosaminsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer Mittheilung von C. Paal und H. Jänicke<sup>1)</sup> wurde angegeben, dass die freie *p*-Tolylsulfaminsäure in wässriger Lösung mit Natriumnitrit ein krystallisirtes Natriumsalz liefere, welches nach seiner Bildungsweise als *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Natrium<sup>2)</sup> anzusehen sei:



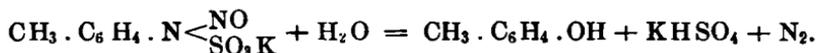
Eine nähere Untersuchung dieses wie auch des Kaliumsalzes hat die Richtigkeit unserer Annahme bestätigt.

Beide Salze zeigen nahezu dasselbe Verhalten wie die benzylsulfnitrosaminsauren Alkalien (s. d. vorhergeh. Mitthlg.), nur sind sie noch weniger haltbar, besitzen dagegen weit geringere Explosivität. In ihren Reactionen zeigen die Salze grosse Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen, eine Eigenschaft, die bei vergleichender Betrachtung der drei Formelbilder:

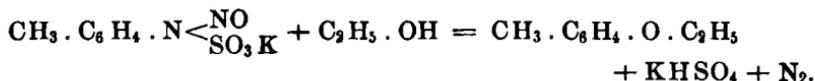


nichts Ueberraschendes bietet.

Durch Wasser werden die *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Salze in *p*-Kresol, Alkalibisulfat und Stickstoff zerlegt:

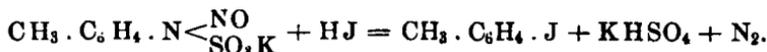


Aethylalkohol erzeugt *p*-Kresyläthyläther:



In derselben Weise wirken auch Phenole, z. B.  $\beta$ -Naphtol. Die Reactionen verlaufen aber weniger glatt, als beim entsprechenden Benzylderivat (loc. cit.).

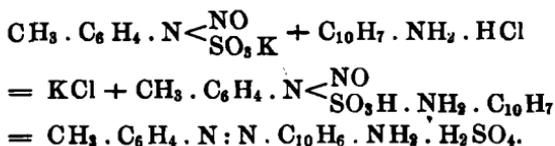
Jodwasserstoffsäure wirkt auf das sulfnitrosaminsaure Salz unter Bildung von *p*-Jodtoluol:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3160.

<sup>2)</sup> In der erwähnten Mittheilung ist in Folge eines Schreibfehlers das Salz als »phenylnitrosaminsulfonsaures Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$ « bezeichnet worden.

Sehr leicht vollzieht sich die Bildung eines Azofarbstoffs, und zwar des *p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylamins, beim Zusammenbringen des sulfnitrosaminsauren Salzes mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin:



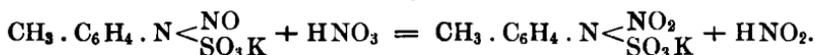
Das Zwischenproduct — *p*-tolylsulfnitrosaminsaures  $\alpha$ -Naphtylamin — war nicht fassbar; es tritt augenblicklich die Umlagerung in die Azoverbindung ein. Dadurch, wie auch durch die glattere Bildung des Azofarbstoffs unterscheiden sich die *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Salze von den benzylsulfnitrosaminsauren Alkalien, aus denen sich auch das Zwischenproduct, das ziemlich beständige  $\alpha$ -Naphtylamin-salz, leicht darstellen lässt (s. d. vorsteh. Mitthlg.).

Die Versuche über das Verhalten der *p*-tolylsulfnitrosaminsauren Salze gegen die Salze primärer aliphatischer und aromatischer Amine sind noch nicht abgeschlossen. Wir führen nur an, dass sich z. B. beim Zusammenbringen des Alkalisalzes mit salzsaurem Anilin das nur in der Kälte kurze Zeit haltbare Anilinsalz



in farblosen Krystallen darstellen lässt.

Wird *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium in abgekühlte Salpeterschwefelsäure eingetragen, so löst es sich darin unter Entwicklung nitroser Gase. Es schien nicht ausgeschlossen, dass hierbei eine Verdrängung des Nitrosylrestes durch die Nitrogruppe stattfinden könnte. Die Isolirung des Reactionsproductes gelingt durch Eintragen der Lösung in stark abgekühlten Alkohol-Aether, wodurch es in weissen Blättchen gefällt wird, die sich im Gegensatz zur Nitrosoverbindung recht beständig zeigten. Wir vermutheten in dem Körper ein Gemisch von *p*-Tolylsulfnitraminsäure und Kaliumbisulfat. Die Verbindung erwies sich aber der Hauptsache nach als ein organisches Kaliumsalz. Das Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel und das Ergebniss der Analyse weisen darauf hin, dass in ihr *p*-tolylsulfnitraminsäures Kalium mit einer geringen Beimengung von saurem schwefelsauren Kali vorliegt:



*p*-Tolylsulfaminsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \text{H}$ .

Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sind schon in einer früheren Mittheilung beschrieben worden (loc. cit.). Während die aus wässrigen Lösungen auskrystallisirte Säure den unscharfen Schmelz-

punkt 175—190° zeigt, schmilzt die in Methyl- oder Aethyl-Alkohol gelöste und daraus durch Aether in Nadeln abgeschiedene Substanz ungefähr bei 115°. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit etwas alkoholischem Ammoniak, so tritt eine durch Abscheidung von Ammonsulfat hervorgerufene Trübung ein. Aus dem Filtrat krystallisirt reines *p*-Tolylsulfaminsaures Ammon (loc. cit.). Durch das Lösen der Säure in Methyl- oder Aethyl-Alkohol ist demnach eine theilweise Spaltung eingetreten, wodurch ihr Schmelzpunkt herabgedrückt wird.

Das Silbersalz,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Ag}$ , durch Behandeln der Säure in wässriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, krystallisirt in schwach grau gefärbten Schuppen, die sich leicht in Wasser, fast gar nicht in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NSO}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 36.73.

Gef. » » 36.93.

*p*-Tolylsulfnitrosaminsaures Kalium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$

Die Darstellung geschah in der bei Beschreibung der benzylsulfnitrosaminsauren Alkalisalze angegebenen Weise (s. die vorsteh. Mitthlg.). Das Salz ist leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich. Eine Reinigung des Salzes durch Decken mit Eiswasser ist daher nur unter grossem Substanzverlust ausführbar. Durch Chlorkalium oder Kaliumnitrit wird das Salz aus conc. wässriger Lösung abgeschieden. Es krystallisirt in weissen, derben Kryställchen, die bei Zimmertemperatur kaum eine Viertelstunde haltbar sind. Bei 0° gelingt es, das Salz ungefähr eine Stunde unzersetzt zu erhalten. Das trockne Salz verpufft beim Erwärmen oder bei Berührung mit concentrirten Mineralsäuren.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$ .

Procente: K 15.35.

Gef. » » 14.51, 16.06.

*p*-Tolylsulfnitrosaminsaures Natrium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ .

Das Salz ist in Wasser noch leichter löslich, als das Kaliumsalz. Auch von Alkohol wird es ziemlich reichlich aufgenommen. Aus Wasser scheidet es sich in kleinen, weissen, würfelförmigen Krystallen ab, die in ihrem Verhalten vollkommen dem Kaliumsalz gleichen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{Na}$ .

Procente: Na 9.66.

Gef. » » 10.46.

Die wässrigen Lösungen beider Salze werden durch Baryum- und Silber-Salze nicht gefällt.

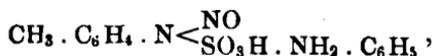
Wendet man zur Darstellung der sulfnitrosaminsauren Salze keine ganz reine Tolylsulfaminsäure an oder sorgt man nicht für hinreichende Kühlung, so erhält man stets als Nebenproduct eine in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol leicht lösliche, in gelben Nadeln vom Schmp. 121° krystallisirende Substanz, die mit Diazo-amido-*p*-toluol identificirt wurde. Seine Entstehung ist auf eine Verunreinigung der Sulfaminsäure mit *p*-Toluidinsulfat zurückzuführen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}N_3$ .

Procente: N 18.66.

Gef. » » 18.23.

Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf eine kalte, concentrirte wässrige Lösung von *p*-tolylsulfnitrosaminsaurem Kali wurde das Anilinsalz der *p*-Tolylsulfnitrosaminsäure,



in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, die sich nach kurzer Zeit zersetzen.

#### Einwirkung von Wasser auf *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Wässrige Lösungen der sulfnitrosaminsauren Salze zersetzen sich schon nach kurzer Zeit unter Stickstoffentwicklung. Durch Erwärmen wird der Process sehr beschleunigt. Im Gegensatz zum benzylsulfnitrosaminsauren Salz nimmt beim Tolylderivat die Zersetzung keinen sehr glatten Verlauf; als Nebenproducte treten stets amorphe, nicht flüchtige Körper in erheblicher Menge auf. Zur Isolirung des gebildeten *p*-Kresols wurde nach erfolgter Zersetzung des Salzes mit Wasserdampf destillirt und das Destillat ausgeäthert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibende Rückstand lieferte ein in Aetzkali lösliches bei 190—200° siedendes, gelbliches Oel, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Zur sicheren Identificirung wurde das Oel durch Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid in *p*-Kresylbenzoat,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, bei 71—72° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}O_2$ .

Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 79.09, « 5.63.

#### Aethylalkohol und *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Wie eingangs bemerkt, wirkt Alkohol auf die Nitrosoverbindung, besonders rasch beim Erwärmen, zersetzend ein unter Bildung von

Stickstoff, Kaliumbisulfat und *p*-Kresyläthyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure erhöht die Ausbeute an letzterem.

Nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols wurde der Aether im Wasserdampfstrom übergetrieben und so als angenehm riechendes, in Wasser und Natronlauge unlösliches, orange gefärbtes Oel erhalten, das bei  $186-188^\circ$  unzersetzt siedet. Es gelang nicht, den Aether von der färbenden Beimengung zu befreien. Aus diesem Grunde ergab auch die Analyse kein mit der Theorie genau übereinstimmendes Resultat. Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ .

Procente: C 79.41, H 8.82.  
Gef. » » 78.22, 78.39, » 8.21, 8.82.

Bei der Einwirkung von Phenol auf das sulfnitrosaminsaure Salz wurde ein flüchtiges, farbloses, süsslich riechendes, in ätzendem Alkali unlösliches Oel erhalten, das als *p*-Kresylphenyläther anzusehen ist. Der Versuch wurde vorläufig nur mit einer geringen Substanzmenge ausgeführt.

$\beta$ -Naphthol und *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kali.

$\beta$ -Naphthol bildet mit dem Nitrososalz *p*-Kresyl- $\beta$ -naphthyläther  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . Zur Darstellung desselben wird Naphthol (Ueberschuss) in wenig Benzol gelöst, das Salz in Lösung eingetragen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Die Masse färbt sich hierbei intensiv roth. Nach beendeter Reaction wurde die Benzollösung mit Wasser, dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um unangegriffenes  $\beta$ -Naphthol und den eventuell entstandenen Oxyazofarbstoff zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb der Aether als rothe, krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so schöne, rothe, bei  $135^\circ$  schmelzende Nadeln, welche unzersetzt bei hoher Temperatur destilliren und sich frei von Stickstoff erwiesen. Die färbende Beimengung liess sich nicht vollständig entfernen.

Die Substanz wird von kaltem Alkohol mässig, von Benzol leichter gelöst.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 30–40 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ .

Procente: C 87.18, H 5.99.  
Gef. » » 87.07, » 6.48.

Jodwasserstoff und *p*-tolylsulfnitrosaminsaures Kalium.

Trägt man das Salz in auf  $0^\circ$  abgekühlte, conc. Jodwasserstoffsäure ein, so erfolgt heftige Reaction. Die Zersetzung ist ohne

äußere Wärmezufuhr in kurzer Zeit beendigt. Man versetzt mit Wasser und zur Beseitigung von freiem Jod mit schwefeliger Säure und destillirt die schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit im Wasserdampfstrom. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von *p*-Jodtoluol hinterlässt. Durch Umkrystallisiren wurde es in bei 33° schmelzenden, weissen Blättchen erhalten.

*p*-Toluolazo- $\alpha$ -naphtylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ .

Wird eine wässrige Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin (1 Mol.) zu einer eben solchen des Kaliumsalses (1 Mol.) gegossen, so fällt sofort der Azofarbstoff als saures Sulfat in dunkelblauen Flocken aus, die man abfiltrirt und in verdünnter Natronlauge suspendirt. Das Salz wird dadurch in die freie Farbbase verwandelt, die sich als rothflockiger Niederschlag absetzt, der etwas freies Naphtylamin enthält.

Zur Reinigung wurde der Farbstoff mit sehr verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme digerirt, wodurch  $\alpha$ -Naphtylamin in Lösung geht, während das blaue Chlorhydrat der Azoverbindung ungelöst bleibt.

Das Salz löst sich in Alkohol mit prächtiger rothvioletter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salzsäure in Blau umschlägt. Durch Krystallisation aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol bekamen wir das Chlorhydrat in sehr kleinen, schwarzblauen Nadeln vom Schmp. 162—164°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 68,57, H 5,38, N 14,12, HCl 12,30.

Gef. » » 68,94, » 5,43, » 14,31, » 12,61.

*p*-Tolylsulfnitraminsäures Kalium,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{SO}_3 \end{matrix} \text{K}$ .

In auf  $-5^\circ$  abgekühlter Salpetersäure löst sich das Nitrososalz unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe langsam auf. Durch Verdünnen mit dem mehrfachen Volum Wasser erhält man eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung, die sich tagelang ohne merkliche Veränderung aufbewahren lässt. Erhitzt man eine Probe dieser Lösung, so trübt sie sich unter Abscheidung eines gelben, etwas flüchtigen Oels, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich sehr leicht in Alkohol und Aether löst. Die Substanz besteht aus einem Gemenge von Mono- und Dinitro-Kresol, aus welchem sich leicht durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol das bei 83° schmelzende 3,5-Dinitrokresol isoliren lässt. Während die saure, wässrige Lösung des ursprünglichen Nitrirungsproductes erst beim

Erhitzen Zersetzung erfährt, ist sie gegen Alkali auch in der Kälte sehr empfindlich. Die Lösung setzt beim Uebersättigen mit Natronlauge unter Gasentwicklung und Auftreten eines dunkelgefärbten Schaumes amorphe Flocken in reichlicher Menge ab, aus denen nichts Krystallisirbares gewonnen werden konnte.

Um die bei der Nitrirung des *p*-tolylsulfnitrosaminsäuren Kaliums sich bildende Substanz zu isoliren, wurde das Salz in kleinen Antheilen in ein auf  $-15^{\circ}$  abgekühltes Gemisch von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. farbloser, concentrirter Salpetersäure eingetragen. Das Salz geht in Lösung, wobei die Flüssigkeit eine dunkle Farbe annimmt, ein Zeichen, dass ein geringer Theil der Substanz eine tiefer greifende Veränderung erleidet. Die Lösung wird hierauf in das 15—20-fache Volum einer Mischung von 2 Th. absolutem Alkohol und 1 Th. Aether, die ebenfalls auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt wurde, unter Schütteln portionsweise eingetragen. Das Reactionsproduct fällt in weissen, glänzenden Flittern aus, die abfiltrirt, mit Aether gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet wurden. Die Substanz ist viel beständiger, als das sulfnitrosaminsäure Salz.

Vor Licht geschützt lässt sie sich in trockenem Zustande längere Zeit unzersetzt aufbewahren, am Licht färbt sie sich oberflächlich gelb. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz unter Ausstossung weisser Dämpfe.

In der Voraussetzung, dass in ihr ein Gemenge von Kaliumbisulfat und freier *p*-Tolylsulfnitraminsäure vorliegen würde, versuchten wir durch Behandlung mit Alkohol eine Trennung von dem anorganischen Bestandtheil zu erreichen. Der Körper erwies sich auch in heissem Alkohol schwer löslich, beim Erkalten und auf Zusatz von Aether fiel eine Substanz aus, die vom ungelöst bleibenden Theil nicht zu unterscheiden war und auch dieselbe Zusammensetzung besass. Freie Säure konnte somit nicht vorhanden sein. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Die Lösung ist farblos. Mit Silbernitrat tritt keine Fällung ein. Chlorbaryum erzeugt einen geringfügigen Niederschlag von Baryumsulfat. Dieses Verhalten in Uebereinstimmung mit dem Ergebniss der Analyse führt zu der Annahme, dass in dem Präparat *p*-tolylsulfnitraminsäures Kalium mit einer Beimischung von etwas Kaliumbisulfat, dieses von einer weitergehenden Zersetzung des ursprünglichen Nitrososalzes herrührend, vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2SO_5K$ .

Procente: C 31.11, H 2.59, N 10.37,

K 14.44.

Gef. » » 29.68, » 2.73, » 9.48, 11.10, 9.46, » 14.79, 13.59.

Wird die wässrige Lösung des Salzes zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich unter geringer Gasentwicklung und Ausscheidung eines gelblichen, halbfesten Körpers, dessen Untersuchung noch aussteht.

Versuche, durch Nitrirung der *p*-Tolylsulfaminsäure oder ihres Ammonsalzes zur *p*-Tolylsulfnitraminsäure zu gelangen, haben bis jetzt kein positives Resultat ergeben.

Ein Theil der angewandten Substanz wurde unverändert wiedergewonnen, der andere war einer tiefergehenden Zersetzung anheimgefallen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 159. Arthur Lachmann:

#### Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid.

(Eingegangen am 12. April.)

Willgerodt<sup>1)</sup> hat unlängst die Einwirkung von Quecksilberphenyl und -äthyl auf Phenyljodidchlorid beschrieben; seine Versuche wurden bei Gegenwart von Wasser vorgenommen, wobei er neben anderen Producten auch Jodoniumverbindungen erhielt. Vor längerer Zeit hatte ich Zinkäthyl mit dem Jodidchlorid reagiren lassen und die Versuchsergebnisse vor einem Jahre<sup>2)</sup> kurz mitgetheilt. Da Wasser hierbei natürlich ausgeschlossen sein musste, und die Reaction auch wesentlich anders verläuft, als mit den Quecksilberverbindungen, wird eine etwas ausführlichere Beschreibung meiner Beobachtungen vielleicht von Interesse sein.

Die genannten Körper reagiren äusserst heftig miteinander, so dass vorsichtig in verdünnter Benzollösung gearbeitet werden muss. Man verdünnt das Zinkäthyl mit dem Benzol und trägt das Jodidchlorid langsam ein, wobei zuerst mit Wasser gekühlt wird; zum Schluss wird häufig eine gelinde Erwärmung auf dem Wasserbade nöthig sein, um die Reaction zu Ende zu führen. Es tritt nur minimale Gasentwicklung ein; das eingetragene Krystallpulver schwillt zu amorphen Flocken auf, die sich dann rasch auflösen. Zum Schluss hat man eine schmutzig-gelbe, mit wenigen Flocken durchsetzte Flüssigkeit.

Versuch I. 2.7 g Zinkäthyl und 5.8 g Jodidchlorid wurden in Reaction gebracht. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Zinkverbindungen (Hydroxyd und Oxychlorid) durch Säure gelöst, sodann mit Aether ausgezogen und der Auszug fractionirt. Es wurden 3.5 g bei 185°—186° siedendes Oel erhalten; berechnet für vollständige Zurückführung in Jodbenzol 4.3 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 56.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journal 18, 374.