

Product bildet kleine, schwarzgrüne Krystalle mit grünem Reflex, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Schmp. 187°; schwerer löslich als die Diäthylverbindung.

0.1900 g Sbst.: 0.4911 g CO₂, 0.1017 g H₂O.

C₁₈H₁₈ON₄. Ber. C 70.59, H 5.90.

Gef. » 70.50, » 5.95.

1-Phenyl-3-methyl-4-keto-Pyrazolon(5).

Eines der beiden Condensationsproducte wird in viel Aether gelöst und die Lösung im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Schwefelsäure wird alsdann abgelassen und die ätherische Lösung verdampft. Es hinterbleibt eine dunkle Schmiere, welche bald erstarrt. Nach dem Sublimiren oder Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man broncefarbene, glänzende Krystalle, welche bei 119° schmelzen.

0.1936 g Sbst.: 0.4496 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₀H₈O₂N₂. Ber. C 63.83, H 4.27.

Gef. » 63.38, » 4.08.

Das Diketon bildet mit Wasser ein Hydrat vom Schmp. 71°, ein Oxim vom Schmp. 157° und ein Phenylhydrazon, welches bei 155° schmilzt. Diese drei Verbindungen sind bereits von Pschorr¹⁾ beschrieben worden. Beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol erhält man eine intensive, grüne Färbung. Mit *o*-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung entsteht ein Azin vom Schmp. 225°, welches zinnberroth ist und sich in concentrirter Schwefelsäure mit ausserordentlich intensiver, kornblumenblauer Farbe löst.

Die Untersuchung wird auf andere Pyrazolonderivate ausgedehnt.

230. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Darstellung und Nitrirungsversuche einiger Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids²⁾.

(Eingegangen am 5. April 1902.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen, welche kürzlich veröffentlicht wurden³⁾, hatten wir beobachtet, dass das Toluol-*p*-sulfonanilid bei der Nitrirung sich anders verhält als das Acetanilid, derart, dass sich sofort selbst bei Einwirkung von Salpetersäure der $D = 1.34$ ein

¹⁾ Dissert. Jena 1894, S. 23—25.

²⁾ Der grösste Theil dieser Untersuchungen wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Dörr ausgeführt, wofür wir ihm unseren Dank ausdrücken.

³⁾ Diese Berichte 34, 2996 [1901].

Dinitroderivat bildet. Es hat uns interessirt, noch andere Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids darauf hin zu untersuchen, und wir haben daher die Derivate der drei Toluidine, des Diphenylamins und der drei Kresole dargestellt. Von diesen Derivaten war bisher nur das Toluol-*p*-sulfon-*p*-toluid bekannt.

Toluol-*p*-sulfon-*o*-toluid, $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH.C_6H_4(CH_3)$,
 erhält man, indem man eine wässrige Lösung von *o*-Toluidinchlorhydrat, eine ätherische Lösung von Toluolsulfochlorid und Natriumcarbonat unter gutem Umrühren auf einander einwirken lässt, oder besser durch Lösen des Sulfochlorids in $\frac{1}{2}$ Theil Pyridin und Zugabe von *o*-Toluidin. In letzterem Falle erwärmt sich die Masse stark. Man lässt erkalten und giebt Wasser zu, wodurch sich das Product in festem Zustande abscheidet. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt es in weissen Nadeln vom Schmp. 108° . Das Product ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. Man krystallisirt es aus verdünntem Eisessig, Alkohol oder einem Gemisch von Ligroin und Benzol um.

0.1728 g Sbst.: 0.4050 g CO_2 , 0.0928 g H_2O . — 0.2095 g Sbst.: 10.8 ccm N (11° , 734 mm).

$C_{14}H_{15}O_2NS$. Ber. C 64.36, H 5.74, N 5.36.
 Gef. » 63.92, » 5.96, » 5.93.

Nitrirung von Toluol-*p*-sulfon-*o*-toluid.

Wenn man obiges Product mit Eisessig und Salpetersäure, $D=1.51$, bei niederer Temperatur und unter den Bedingungen, wie sie von Lellmann und Würthner¹⁾, sowie von Reverdin und Crépieux²⁾ bei der Nitrirung von *o*-Acettoluid angewandt worden sind, nitrirt, erhält man als Hauptproduct ein Mononitroderivat, welches der Formel $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)$ entspricht. Es krystallisirt aus verdünntem Eisessig²⁾ in schönen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 174° .

0.2220 g Sbst.: 18.8 ccm N (13° , 733 mm).

$C_{14}H_{14}O_4SN_2$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.65.

Durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte liefert das Product 1.2.5-Mononitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$, welches aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. $129-130^{\circ}$ krystallisirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 224.

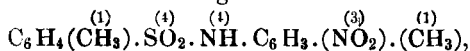
²⁾ Diese Berichte 33, 2498 [1900].

In den Mutterlaugen befanden sich noch ein zweites Mononitroderivat und ein Dinitroderivat, welche beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte Mononitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)$ ¹₂(NO₂)³, vom Schmp. 97° und Dinitrotoluidin, $C_6H_2(CH_3)$ ¹₂(NO₂)^{3,5}, vom Schmp. 208—209° gaben. Das Erstere ist mit Wasserdämpfen flüchtig, das Zweite nicht, was eine leichte Trennung ermöglicht.

Nach den vergleichenden Nitrirungen, welche wir mit dem *o*-Acetoluid und dem Toluol-*p*-sulfonoluid gemacht haben, entsteht bei der Nitrirung des Ersteren ein Gemisch der dem 1.2.3- und 1.2.5-Mononitrotoluidin entsprechenden Derivate, während man im zweiten Falle hauptsächlich das 1.2.5-Mononitroderivat und, in untergeordneter Menge, die dem 1.2.3-Mononitrotoluidin und dem 1.2.3.5-Dinitrotoluidin entsprechenden Derivate erhält.

Toluol-*p*-sulfon-*p*-toluid, $C_6H_4(CH_3)$ ⁽¹⁾₄.SO₂.NH.C₆H₄(CH₃)⁽⁴⁾₄.

Dieses Derivat, welches schon von Müller und Wiesinger¹⁾ dargestellt worden ist, wurde von uns aus Toluol-*p*-sulfochlorid und *p*-Toluidin bei Gegenwart von Pyridin dargestellt. Es schmilzt bei 117° und liefert durch Nitriren in einer Lösung von Eisessig in der Kälte mit Salpetersäure, $D = 1.518$, ein Mononitroderivat, welches bei 145—146° schmilzt und dessen Verseifung 3-Nitro-4-toluidin ergab, das man aus Alkohol in rothen Krystallen vom Schmp. 114° erhält. Es hatte sich also die Verbindung:



gebildet, analog der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Acetoluid.

Toluol-*p*-sulfon-*m*-toluid, $C_6H_4(CH_3)$ ⁽¹⁾₄.SO₂.NH.C₆H₄(CH₃)⁽³⁾₄.

Analog den vorhergehenden Derivaten dargestellt, unterscheidet es sich in seinen Eigenschaften nicht wesentlich von diesen. Schmp. 114°.

Toluol-*p*-sulfon-diphenylamid, $C_6H_4(CH_3)$ ⁽¹⁾₄.SO₂.N(C₆H₅)₂⁽⁴⁾.

Dieses Product kann man erhalten, wenn man ein Gemenge von Toluol-*p*-sulfochlorid und Diphenylamin im Oelbade auf 150° erhitzt, aber bei dieser Methode bilden sich gleichzeitig ein blauer Farbstoff und harzige Producte. Indem man dem Gemisch eine dem Sulfochlorid gleiche Menge gepulverten Natriumcarbonats zusetzt, vermeidet man theilweise die Bildung dieser secundären Producte, und man kann leichter einen reinen Körper aus dem Reactionsproduct isoliren.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1348 [1879].

Sehr leicht geht die Reaction bei Gegenwart von Pyridin. Man mischt 20 g Toluol-*p*-sulfochlorid mit 10 ccm Pyridin, fügt unter Umrühren 18 g Diphenylamin zu und erhitzt $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct, welches beim Erkalten fest wird, behandelt man kalt mit Alkohol, um das Pyridin zu entfernen; man filtrirt es und erhält so die Substanz durch einmalige Krystallisation aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 141°. Sie ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Sie wird weder durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, noch durch alkoholisches Kali bei 2-stündigem Kochen, dagegen von kalter, concentrirter Schwefelsäure verseift.

0.1698 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 738 mm). — 0.2058 g Sbst.: 8 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{19}H_{17}O_2NS$. Ber. N 4.33. Gef. N 4.27, 4.40.

Nitrirt man das Toluol-*p*-sulfondiphenylamid in Eisessiglösung mit Salpetersäure, $D = 1.518$, lässt die Temperatur während der Zugabe der Säure bis gegen 50° steigen und erwärmt darauf eine Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemenge zweier Dinitroderivate, von denen das Eine in Aceton und verdünntem Eisessig weniger löslich ist. Es sind perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 167—168°, welche durch Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure *p*-Dinitrodiphenylamin geben.

0.1843 g Sbst.: 16.6 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{19}H_{15}O_6N_3S$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.26.

Das obige Gemenge hat durch Verseifung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure einen rothen und einen gelben Körper geliefert. Der Erstere erwies sich als das schon von Nietzki, Witt und Lellmann¹⁾ beschriebene *o*-Dinitrodiphenylamin vom Schmp. 216°.

0.1364 g Sbst.: 19.5 ccm N (12°, 738 mm).

$C_{12}H_9O_4N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.47.

Der zweite Körper, gelb, Schmp. 214°, ist mit dem ebenfalls schon bekannten *p*-Dinitrodiphenylamin identificirt worden.

0.1652 g Sbst.: 24.2 ccm N (12°, 742 mm).

$C_{12}H_9O_4N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.98.

Während Lellmann bei der Nitrirung von Benzoyldiphenylamin ein Gemenge ungefähr gleicher Theile der Di-*o*- und Di-*p*-Derivate erhalten hat, haben wir beobachtet, dass sich bei der Nitrirung von Toluol-*p*-sulfondiphenylamid das Di-*p*-Derivat in überwiegender Menge bildet. Das Verhältniss der Ausbeuten verschiebt sich noch mehr zu Gunsten des Di-*p*-derivates, welches sich fast ausschliesslich

¹⁾ Witt, diese Berichte 11, 758 [1878]. — Nietzki und Witt, diese Berichte 12, 1400 [1879]. — Lellmann, diese Berichte 15, 828 [1882].

bildet, wenn man das Toluol-*p*-sulfondiphenylamid fein gepulvert in 6 Theile Salpetersäure, $D = 1.34$, einträgt und nur einige Minuten kochen lässt.

Phenol- und Kresol-Ester der Toluol-*p*-sulfonsäure und der *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure.

Diese Ester sind alle in derselben Weise erhalten worden, indem man zu einer Lösung von Phenol oder einem Kresol in der gleichen Menge Pyridin die berechnete Menge der Sulfochloride zufügte. Das Gemenge erhitzt sich stark; nach dem Abkühlen giesst man es in Wasser und krystallisirt es nach dem Erstarren und Filtriren aus Alkohol um. Alle diese Ester sind in heissem Alkohol und Ligroin löslich, leicht löslich in kaltem Aceton, Benzol, Aether, Chloroform und Eisessig.

Toluol-*p*-sulfonsäure-phenylester, $C_6H_4(CH_3)(SO_2).OC_6H_5$.

Weisse Nadeln. Schmp. 95—96°.

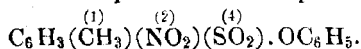
0.2072 g Sbst.: 0.4778 g CO_2 , 0.0943 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_3S$. Ber. C 62.90, H 4.84.

Gef. » 62.89, » 5.05.

Wenn man auf diesen Ester Salpetersäure, $D = 1.48$, bei niedriger Temperatur einwirken lässt, so bildet sich fast ausschliesslich Toluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester, Schmp. 98°, welcher schon von Bamberger und Rising¹⁾ beschrieben ist.

o-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäurephenylester,

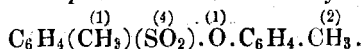


Weisse Nadeln. Schmp. 59—60°.

0.3165 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{13}H_{11}O_5NS$. Ber. N 4.77. Gef. N 4.80.

Toluol-*p*-sulfonsäure-*o*-tolylester,



Lange, weisse Nadeln. Schmp. 54—55°.

Mehrere Analysen dieses Körpers haben stets einen zu geringen Kohlenstoffgehalt ergeben, und es muss daher die Substanz entweder schwer verbrennlich sein, oder hartnäckig eine Verunreinigung von denselben Löslichkeitsverhältnissen einschliessen. Die ausgeführte Schwefelbestimmung, sowie die bei der Nitrirung erhaltenen Resultate und die weiter unten angegebenen Thatsachen, lassen indess keinen Zweifel über die Constitution des fraglichen Esters.

¹⁾ Diese Berichte 34, 240 [1901].

Die am besten stimmende Analyse hat folgendes Resultat ergeben:
 0.2930 g Sbst.: 0.6820 g CO₂, 0.1422 g H₂O. — 0.2794 g Sbst.: 0.2564 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S. Ber. C 64.12, H 5.34, S 12.21.
 Gef. » 63.48, » 5.39, » 12.61.

Wenn man den obigen Ester mit Salpetersäure, D = 1.48, bei einer Temperatur von ca. 4° behandelt, so erhält man ein Gemenge von Mono- und Dinitro-Derivaten, von welchen nach der Verseifung mit alkoholischem Kali nur das 1.2.6-Nitrokresol, C₆H₃(CH₃)(OH)(NO₂), durch seinen Schmp. 142—143°, durch seinen intensiv süßeren Geschmack und seine gelben Nadeln identificirt werden konnte. Die anderen Producte konnten bei dem Versuche nicht identificirt werden.

Nitriert man mit concentrirter Salpetersäure, D = 1.518, bei ungefähr 25° und lässt das Gemisch noch ein bis zwei Stunden bei 30° stehen, so erhält man nach Krystallisation aus Alkohol ein Dinitroderivat¹⁾ vom Schmp. 108—109°. Dieses Derivat entspricht dem Toluol-*p*-sulfonsäure-3.5-dinitro-*o*-tolylester, C₆H₄(CH₃)⁽¹⁾.
⁽⁴⁾ ⁽²⁾ ⁽¹⁾ ^(3.5)
 SO₂.O.C₆H₂(CH₃)(NO₂)₂.

0.2812 g Sbst.: 21 ccm N (15°, 721 mm).

C₁₄H₁₂O₇SN₂. Ber. N 7.95. Gef. N 8.29.

Dieses Derivat hat durch Verseifung mit alkoholischem Kali 1.2.3.5-Dinitrokresol, C₆H₂(CH₃)(OH)(NO₂)(NO₂), ergeben, welches aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 85—86° erhalten wurde.

Der *m*-Tolylester und der *p*-Tolylester der Toluol-*p*-sulfonsäure krystallisiren in weissen Nadeln, Ersterer vom Schmp. 51°, Letzterer vom Schmp. 69—70°.

o-Nitro-toluol-*p*-sulfonsäure-*o*-tolylester,

C₆H₃(CH₃)⁽¹⁾(NO₂)⁽²⁾.SO₂.O.C₆H₄(CH₃)⁽⁴⁾⁽¹⁾⁽²⁾.

Weisse Nadeln. Schmp. 68—69°. Das entsprechende Derivat des *m*-Kresols schmilzt bei 63°, das des *p*-Kresols bei 95°.

Analyse des Paraderivates. 0.2860 g Sbst.: 12 ccm N (8°, 735 mm).

C₁₄H₁₃O₅NS. Ber. N 4.56. Gef. N 4.90.

¹⁾ Es bildet sich unter diesen Umständen das entsprechende Derivat, wie bei der Nitriren von *o*-Kresoläthyläther. (Städcl, Ann. d. Chem. 217, 153.)