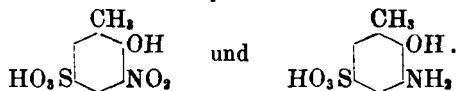


615. G. Schultz: Über Amido-phenol-sulfosäuren und Amido-kresol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

II. *o*-Nitro-*o*-kresol-*p*-sulfosäure und *o*-Amido-*o*-kresol-*p*-sulfosäure:



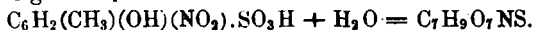
Zur Darstellung des *o*-Nitro-*o*-kresols verfährt man in der Weise, daß man 300 g *o*-Kresol in 600 g Benzol auflöst und in der Zeit von 2 Stdn. 1600 g Salpetersäure (25° Bé. = 1.21 spez. Gewicht) unter gutem Rühren bei ca. 20° einfließen läßt. Sodann wird noch eine weitere Stunde gerührt. Man läßt hierauf einige Zeit stehen und trennt hierauf die Auflösung der beiden gebildeten isomeren Nitro-kresole in Benzol von der wäßrigen Schicht durch einen Scheidetrichter. Die Benzollösung wird hierauf mit Wasserdampf behandelt, wobei zuerst das Benzol mit etwas *o*-Nitro-*o*-kresol übergeht; darauf destilliert *o*-Nitro-*o*-kresol (Ausbeute 25—28 % der Theorie), während das in größerer Menge (71—75 %) entstandene *p*-Nitro-*o*-kresol zurückbleibt.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit der doppelten Menge gewöhnlicher, konzentrierter Schwefelsäure geht das *o*-Nitro-*o*-kresol in dieselbe *o*-Nitro-*o*-kresol-*p*-sulfosäure, (CH₃:OH:NO₂:SO₃H = 1:2:3:5), über, welche auch durch Nitrieren der *o*-Kresolsulfosäure aus *o*-Kresol entsteht.

Die freie Säure krystallisiert mit 3 Mol. Wasser; hiervon gehen 2 Mol. Wasser im Exsiccator fort.

Die zurückbleibende Säure verliert das letzte Molekül Wasser beim Trocknen auf 120°.

0.4936 g lufttrockne Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0929 g Gew.-Verlust = 18.83 % Wasser; berechnet für 3 Mol. Krystallwasser 18.81 %. — 1.3320 g lufttrockne Sbst. (im Vakuumexsiccator): 0.1722 g Gew.-Verlust = 12.93 %; berechnet für 2 Mol. Krystallwasser 12.54 %. — 0.2534 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.3084 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1576 g Sbst. (exsiccator trocken): 7.9 ccm N (11°, 734 mm). — 0.1248 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1146 g BaSO₄.



Ber. C 33.46, H 3.59, N 5.58, S 12.75.

Gef. » 33.19, » 3.75, » 5.77, » 12.61.

Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, Äther und Aceton, weniger löslich in Essigäther, fast unlöslich in Chloroform.

Mit Basen liefert sie zwei Reihen von Salzen, von denen die sauren Salze wenig, die neutralen Salze intensiv gefärbt sind.

Das saure Natriumsalz: $C_6H_2(CH_3)(OH)(NO_2).SO_3Na$, scheidet sich beim Eingießen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Nitrokresolsulfosäure in eine gesättigte Kochsalzlösung als gelber Krystallbrei aus. Es krystallisiert aus wenig Wasser mit 1 Mol. Wasser in glänzenden, hellgelben, flachen Nadelchen.

1.2891 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130° 0.0886 g H_2O . — 1.2891 g Sbst. (lufttrocken): 0.351 g Na_2SO_4 .

Ber. H_2O 6.59, Na 8.42.

Gef. » 6.87, » 8.82.

Das neutrale Natriumsalz: $C_6H_2(CH_3)(ONa)(NO_2).SO_3Na$, wird aus der freien Nitrokresolsulfosäure mit der berechneten Menge Soda erhalten und krystallisiert aus Wasser mit 4 Mol. Krystallwasser in roten Nadeln, welche sich zu Warzen vereinigen.

0.5630 g Sbst. (lufttrocken) verlor bei 130° 0.1147 g H_2O . — 0.6559 g Sbst. (lufttrocken): 0.2690 g Na_2SO_4 .

Ber. H_2O 20.63, N 13.19.

Gef. » 20.37, » 13.28.

Das saure Kaliumsalz: $C_6H_2(CH_3)(OH)(NO_2).SO_3K$, wird analog wie das saure Natriumsalz dargestellt und krystallisiert ohne Krystallwasser in feinen, blaßgelben Nadeln. Die lufttrockne Substanz verlor nichts beim Erhitzen auf 140° .

0.3284 g Sbst. (lufttrocken): 0.1025 g K_2SO_4 .

Ber. K 14.39. Gef. K 14.01.

Das neutrale Kaliumsalz: $C_6H_2(CH_3)(OK)(NO_2).SO_3K$, aus der freien Sulfosäure und der berechneten Menge Pottasche erhalten, krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in gelblichroten Nadeln.

0.9216 g Sbst. (lufttrocken) verlor bei 130° 0.0490 g H_2O . — 0.5611 g Sbst. (lufttrocken): 0.2985 g K_2SO_4 .

Ber. H_2O 5.50, K 23.85.

Gef. » 5.32, » 23.84.

Das saure Bariumsalz krystallisiert mit $2H_2O$ in gelben, stark glänzenden Schuppen; es ist das am schwersten lösliche Salz der bisher untersuchten sauren Salze der Nitrokresolsulfosäure.

1.2988 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130° 0.0730 g Wasser. — 0.2280 g Sbst. (lufttrocken): 0.0834 g $BaSO_4$.

$[C_6H_2(CH_3)(OH)(NO_2).SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Ber. H_2O 5.65, Ba 21.51.

Gef. » 5.62, » 21.50.

Das neutrale Bariumsalz bildet in Wasser schwer lösliche, rote Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_2(CH_3)(NO_2)\left\langle \begin{array}{c} -O \\ SO_3 \end{array} \right\rangle Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

0.0641 g Sbst. verloren bei 130° 0.0044 g H_2O . — 0.1158 g Sbst.: 0.0681 g $BaSO_4$.

Ber. H_2O 6.84, Ba 34.68.

Gef. » 6.86, » 34.58.

Das saure Strontiumsalz ist für die *o*-Nitro-*o*-kresol-*p*-sulfosäure sehr charakteristisch. Kocht man eine wäßrige, nicht zu verdünnte Lösung der Nitrokresolsulfosäure mit einer Auflösung von Strontiumchlorid, so scheidet sich beim Erkalten das saure Strontiumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)\cdot\text{SO}_3]_2\text{Sr} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, in citronengelben Nadeln ab, welche bei längerem Stehen in der Mutterlauge sich in das in honiggelben Blättchen krystallisierende Salz mit 1 Mol. Wasser umwandeln.

0.3210 g lufttrockne Sbst. (Nadeln) bei 130° 0.0231 g Verlust. — 0.3210 g lufttrockne Sbst.: 0.0954 g SrSO_4 . — 0.4901 g lufttrockne Sbst. (Blättchen) bei 130° 0.0140 g Verlust.

Ber. (Nadeln) H_2O 7.54, Sr 14.68, (Blättchen) H_2O 3.16.
Gef. » 7.20, » 14.18, » 2.86.

Das neutrale Strontiumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\langle\text{SO}_3\rangle\text{Sr}$, entsteht durch Kochen einer Auflösung der Nitrokresolsulfosäure in Wasser mit Strontiumcarbonat und bildet rote, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadelchen, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten.

0.2256 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130° 0.0176 g H_2O . — 0.0928 g Sbst. (lufttrocken): 0.0492 g SrSO_4 .

Ber. H_2O 7.81, Sr 25.34.
Gef. » 7.80, » 25.29.

Das saure Calciumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert, aus einer wäßrigen Auflösung von freier Säure mit Chlorcalcium erhalten, in gelben, glänzenden Schuppen, welche in Wasser leichter löslich als das analoge Bariumsalz sind.

0.2500 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130° 0.0194 g Wasser. — 0.3886 g Sbst. (lufttrocken): 0.1012 g CaSO_4 .

Ber. H_2O 8.19, Ca 7.28.
Gef. » 7.76, » 7.66.

Das neutrale Calciumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\langle\text{SO}_3\rangle\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, bildet, aus Wasser krystallisiert, rote Nadelchen.

0.0644 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130° 0.0135 g Wasser. — 0.0750 g Sbst. (lufttrocken): 0.0304 g CaSO_4 .

Ber. H_2O 20.99, Ca 11.66.
Gef. » 20.96, » 11.92.

Die Identität der aus *o*-Nitro-*o*-kresol mittels Schwefelsäure hergestellten Nitrokresolsulfosäure mit der durch Nitrieren von *o*-Kresolsulfosäure¹⁾ erhaltenen Verbindung wurde durch Vergleichen der charakteristischen Barium- und Strontiumsalze und durch den Nachweis

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 20, 3210 [1887]; vergl. D. R.-P. 134163.

der Identität der durch Reduktion erhaltenen Amidokresolsulfosäuren festgestellt.

Um die *o*-Amido-*o*-kresol-*p*-sulfosäure darzustellen, wird die Nitrokresolsulfosäure (1 Teil) mit 4 Teilen Zinnchlorür und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure reduziert. Nach dem Erkalten scheidet sich die Amidokresolsulfosäure in weißen, stark glänzenden Nadeln aus. Sie enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

0.2246 g Sbst.: 0.3271 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.2647 g Sbst.: 0.2854 g BaSO₄. — 0.1868 g Sbst.: 10.3 ccm N (13.5°, 716 mm).

C₆H₂(CH₃)(OH)(NH₂).SO₃H + $\frac{1}{2}$ H₂O.

Ber. C 39.62, H 4.71, S 15.09, N 6.60.

Gef. » 39.72, » 4.91, » 14.81, » 6.12.

Mit Eisenchlorid gibt die Säure eine tiefrote Färbung.

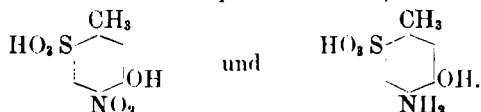
Bei der Ausführung der obigen Arbeit wurde ich von Herrn W. Heilbronner in dankenswerter Weise unterstützt.

München, Chemisch-technisches Laboratorium der Technischen Hochschule, den 19. August 1907.

616. G. Schultz: Über Amido-phenol-sulfosäuren und Amido-kresol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

III. *o*-Nitro-*m*-kresol-*p*-sulfosäure und *o*-Amido-*m*-kresol-*p*-sulfosäure,



Die im nachstehenden beschriebene *o*-Nitro-*m*-kresol-*p*-sulfosäure wurde durch Sulfuration von *o*-Nitro-*m*-kresol erhalten. Sie ist identisch mit derjenigen Säure, welche durch Nitrieren von *m*-Kresol-*o*-sulfosäure entsteht.

Zur Darstellung des *o*-Nitro-*m*-kresols wurde *m*-Kresol (200 g) in Benzol (400 g) gelöst und unter gutem Rühren mit verdünnter Salpetersäure (600 g) von 25° Bé. nitriert. Die dabei gebildeten isomeren Mononitrokörper wurden nach Abtreiben des Benzols mit Wasserdampf getrennt, wobei das bei 56° schmelzende *o*-Nitro-*m*-kresol überging, während das bei 129° schmelzende *p*-Nitro-*m*-kresol zurückblieb. Die Ausbeute betrug aus 200 g *m*-Kresol 54.5 g rohes *o*-Nitro-*m*-kresol und 130 g rohes *p*-Nitro-*m*-kresol.