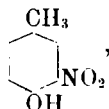


617. G. Schultz: Über Amido-phenol-sulfosäuren und Amido-kresol-sulfosäuren.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

IV. Über die Sulfurierung des *o*-Nitro-*p*-kresols.

Während die aus *o*-Kresol und *m*-Kresol erhaltenen *o*-Nitroverbindungen sich mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf dem Wasserbade leicht in die entsprechende Sulfosäure überführen lassen, gelingt dieses bei *o*-Nitro-*p*-kresol,



nicht, da letzteres bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei höherer Temperatur aber zerstört wird.

Wendet man für die beabsichtigte Sulfurierung jedoch rauchende Schwefelsäure an, welche man am besten auf eine Auflösung des Nitro-*p*-kresols in gewöhnlicher Schwefelsäure einwirken läßt, so erhält man eine stickstoff- und schwefelfreie Säure, welcher die Formel $C_7H_6O_4$ zukommt, und welche wohl eine Ketonsäure ist.

Um das *o*-Nitro-*p*-kresol darzustellen, wurden 100 g *p*-Kresol (Schmp. 36°) in 200 g Benzol gelöst und während 1 Stunde unter Umrühren und Kühlung mit Wasser bei ca. 20° mit 300 g Salpetersäure (aus 1 Teil roher Salpetersäure und 1 Teil Wasser) behandelt. Sodann wurde das Gemisch noch eine Zeitlang geschüttelt und nach Absitzen der beiden Schichten die unten befindliche Salpetersäure abgezogen. Die Benzollösung wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei das Benzol mit etwas *o*-Nitro-*p*-kresol zuerst überging. Letzteres wurde mit Natronlauge daraus entfernt und aus dem Natriumsalz wieder in Freiheit gesetzt. Das gesamte *o*-Nitro-*p*-kresol wurde darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Aus 100 g *p*-Kresol entstanden 126 g *o*-Nitro-*p*-kresol (89 % der Theorie).

Zur Darstellung der neuen Säure wurden 30 g *o*-Nitro-*p*-kresol in 50 g Schwefelsäuremonohydrat gelöst und diese Lösung langsam in 120 g Schwefelsäure von 20 % Schwefelsäureanhydrid einlaufen gelassen. Dabei wird gut gerührt und mit Eis gekühlt. Man läßt einige Stunden stehen und gießt auf Eis. Sodann wird die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat entfernt und aus dem entstandenen Bariumsalz das Barium durch Schwefelsäure ausgefällt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wird eingedampft. Aus der konzentrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Säure in anfänglich braunen Krystallen aus. Letztere werden auf einen porösen Tonteller gebracht und nach Einziehen der Mutterlauge aus Alkohol umkry-

stallisiert. Die Ausbeute betrug nach den bisherigen Versuchen etwa den dritten Teil des Ausgangsmaterials.

In reinem Zustande bildet die Säure weiße, bei 128° schmelzende Krystalle, welche in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigäther leicht, in Benzol schwer löslich und in Äther und Chloroform unlöslich sind.

0.2650 g Sbst.: 0.5227 g CO₂, 0.1240 g H₂O.

C₇H₉O₄. Ber. C 53.84, H 5.12.

Gef. » 53.79, » 5.25.

Die Säure enthält weder Schwefel noch Stickstoff.

Das Bariumsalsz entspricht der Formel (C₆H₇O₂.COO)₂Ba.

0.2007 g Sbst.: 0.2754 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.2267 g Sbst.: 0.1181 g BaSO₄.

Ber. C 37.35, H 3.15, Ba 30.70.

Gef. » 37.42, » 3.50, » 30.64.

Der aus der freien Säure, absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Äthylester bildet eine farblose, bei 205° siedende, nach Melonen riechende Flüssigkeit von der Formel C₈H₇O₂.CO₂C₂H₅.

0.2094 g Sbst.: 0.4528 g CO₂, 0.1268 g H₂O.

Ber. C 58.65, H 6.58.

Gef. » 58.96, » 6.78.

Mit Phenylhydrazin bildet der Äthylester ein in gelben Nadeln krystallisierendes, bei 96° schmelzendes Hydrazon, welches leicht verschmiert. Das viel beständigere Semicarbazon bildet weiße, bei 110° schmelzende Nadeln, deren Analyse auf die Zusammensetzung eines Monosemicarbazons des Äthylesters der Säure C₇H₉O₄ stimmt.

0.2124 g Sbst.: 0.3864 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 33.8 ccm N (17°, 721 mm).

Ber. C 49.73, H 6.27, N 17.45.

Gef. » 49.61, » 6.84, » 17.97.

Obige mit Hrn. F. Rennebaum begonnenen Versuche werden fortgesetzt.

München, Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochsch., 19. August 1907.