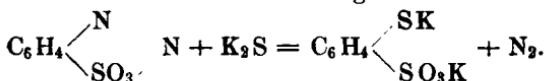


Die Reaction verläuft deutlich nach folgender Formel:



Höchstens etwa 30 p.Ct. von der Diazoverbindung unterliegt dieser Reaction. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass durch besser gewählte Bedingungen die Ausbeute sich erhöhen lässt. Ein Theil der Diazoverbindung unterliegt der Reduction, wie man aus dem gebildeten Mehrfachschwefelkalium schliessen kann. Unter die dabei entstehenden Körpern gehören jedenfalls solche, in welchen die Diazogruppe gegen Wasserstoff vertreten ist.

Die bei der Reaction gebildeten Thiophenolsulfosäuren können sehr leicht durch ammoniakalische Bleiacetatlösung von den übrigen gebildeten Verbindungen isolirt werden. Die Thiophenolsulfosäuren werden nämlich dadurch als amorphe weisse Bleisalze niedergeschlagen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Wiederholung dieser Operationen können diese Säuren rein erhalten werden.

Werden die so erhaltenen Thiophenolsulfosäuren mit Kaliumpermanganat in der Kälte behandelt, so erhält man Toluoldisulfosäuren, in welchen Oxysulfuryl den Amidplatz der zur Reaction benutzten Amidosulfosäuren einnimmt.

Bis jetzt habe ich hauptsächlich nur mit Amidotoluolsulfosäuren gearbeitet. Die Resultate davon werden in Kürze im nächsten Aufsatz angegeben.

Zu erwähnen verdient noch, dass wahrscheinlich die Methode einen Weg bildet zur Einführung von Selen und Tellur in die aromatischen Verbindungen. Vorläufige Versuche mit Selen haben dies wenigstens bestätigt.

78. Peter Klason: Ueber die sechs isomeren Toluoldisulfosäuren.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

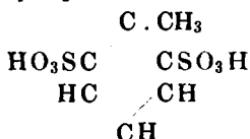
Bekanntlich verlangt die Benzoltheorie die Existenz von sechs isomeren Toluoldisulfosäuren. Bis jetzt sind fünf solche dargestellt, die Constitution kennt man aber nur von zweien. Ich habe nun die noch fehlende Säure dargestellt und die Constitution sämmtlicher Toluoldisulfosäuren festgestellt und erlaube mir hier die Darstellungsmethoden

der Säuren, die Beweise für ihre Constitution und die Eigenschaften ihrer charakteristischen Verbindungen in Kürze anzugeben.

In der Benennung der Säuren ist die Stellung der Sulfogruppe zur Methylgruppe angegeben.

Erste Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o*₁-*o*₂-disulfosäure (1, 2, 6)



Diese Säure wurde von Kornatzki¹⁾ dargestellt. *p*-Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst und in das Gemisch Schwefelsäureanhydrid geleitet. Es wurde dabei nur eine Disulfosäure erhalten. Aus dem Natriumsalz wurde durch Natriumamalgam das Brom eliminiert. Die von Kornatzki dargestellten Verbindungen sind folgende:

Kaliumsalz, C₇H₆(SO₃K)₂, ist wasserfrei und krystallisiert in leicht löslichen, farblosen Blättern.

Baryumsalz, C₇H₆(SO₃)₂ Ba + 4 H₂O, ist äusserst leicht löslich und krystallisiert in seideglänzenden, langen Nadeln.

Chlorid, C₇H₆(SO₂Cl)₂, Schmelzpunkt 86.5°.

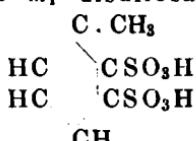
Amid, C₇H₆(SO₃NH₂)₂, Schmelzpunkt über 260°.

Aus folgenden Gründen lässt sich obenstehende Constitution für diese Säure feststellen. Da die Säure aus *p*-Bromtoluol entstanden ist, kann folglich keine Sulfogruppe in der *p*-Stellung stehen. Sie kann auch keinen Sulfoncomplex in der *m*-Stellung haben, da die Säure mit keiner der drei Disulfosäuren übereinstimmt, welche nachweislich einen Sulfoncomplex in der *m*-Stellung haben.

Nur obenstehende Constitution ist somit der Säure zuzutheilen.

Zweite Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o*-*m*₁-disulfosäure (1, 2, 3)



Diese Säure wurde von mir neben der Toluol-*o*-*m*₂-disulfosäure erhalten bei Erhitzung von Toluol-*m*-Sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure während 3—4 Stunden bis etwa 180°.²⁾ Sie wurde auch von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 191.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2887.

Limprecht und Richter¹⁾ in folgender Weise erhalten: *p*-Toluidin-*m*-Sulfosäure wurde in Disulfosäure²⁾ übergeführt. Mittelst der Diazo-verbindung wurde Jodtoluodisulfosäure dargestellt und hieraus durch Elimination des Jods mittelst Natriumamalgam eine Toluoldisulfosäure erhalten, welche, wie ich gezeigt habe, identisch ist mit der von mir erhaltenen Säure.

Die Darstellung dieser Säure aus *p*-Toluidin zeigt, dass kein Sulfoncomplex die *p*-Stellung einnehmen kann, die Entstehung aber aus Tolul-*m*-Sulfosäure, dass der eine Schwefelsäurerest die *m*-Stellung zum Methyl einnimmt.

Aus der Nichtidentität mit den Säuren 1, 3, 5 und 1, 3, 6 geht die Stellung 1, 2, 3 hervor.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, krystallisiert in zu Warzen vereinigten Nadeln.

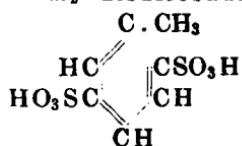
Baryumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2 Ba + 3\frac{1}{2} H_2O$, ist leicht löslich und krystallisiert in Prismen.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, krystallisiert in Prismen. Schmelzpunkt 95°(K), 94°(L).

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, krystallisiert in Prismen. Schmelzpunkt 214°(K), 210—216°(L).

Dritte Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o-m₂*-disulfosäure (1, 2, 5)



Diese Säure wurde zuerst von Häkansson³⁾ in unreinem Zustande erhalten aus der Mutterlauge von Toluol-*p-o*-disulfonsaurem Kali. Sie wurde β -Toluoldisulfosäure genannt.

Ich erhielt diese Säure als Hauptproduct beim Erhitzen von Toluol-*m*-monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure bei etwa 180°.⁴⁾ Die Säure hat somit einen Schwefelsäurerest in der *m*-Stellung.

In folgender Weise habe ich die Constitution dieser Säure endgültig festgestellt. Beim Erhitzen von *o*-Toluidin mit engl. Schwefelsäure zu gleichen Molekülen entsteht nur eine Monosäure, nämlich *o*-Toluidin-*m*-Sulfosäure (1, 2, 5), wie Nevile und Winther⁵⁾ gezeigt

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2177.

²⁾ Die Constitution dieser Säure ist folgenden Erörterungen nach *p*-Toluidin-*o-m₁*-disulfosäure (1, 2, 3, 4).

³⁾ Diese Berichte V, 1088.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2888.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 2993.

haben. In folgender Weise habe ich nun die Amidogruppe dieser Säure gegen den Schwefelsäurerest ausgetauscht.

o-Toluidin-*m*₂-Sulfosäure, nach dem Verfahren von Nevile und Winther dargestellt, wurde in die Diazoverbindung übergeführt durch Einleiten von salpetriger Säure in die in Wasser aufgeschlemmte Amidosäure. Die Diazoverbindung entsteht dabei leicht, wobei das Ganze zu einem weissen Brei von äusserst feinen Nadeln gesteht. Die Diazoverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen.

Die getrocknete Verbindung muss vorsichtig behandelt werden, da sie bei gelindem Druck explodirt. 2 Moleküle Kalihydrat werden in absolutem Alkohol gelöst, die eine Hälfte davon mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die andere Hälfte nachher zugesetzt. Diese Lösung von Kaliumsulfid in Alkohol wird gelinde erwärmt und die Diazoverbindung dann in kleinen Portionen und unter Umschütteln zugesetzt. Für jede Portion zugesetzte Diazoverbindung tritt eine kräftige Gasentwicklung ein. Das entwickelte Gas ist Stickstoff. Nachdem alles zugesetzt ist und keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird mit Wasser verdünnt und essigsaurer Blei zugesetzt. Hierdurch wird das überschüssige Kaliumsulfid und das bei der Reaction gebildete Kaliumpolysulfid unter Bildung von Bleisulfid zersetzt. Es wird nun von dem entstandenen Bleisulfid abfiltrirt und zu dem Filtrate ammoniakalisches Bleiacetat zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der entstandene Niederschlag ist gelblich und anscheinend amorph, lässt sich aber leicht auswaschen. Nach dem Auswaschen wird er in Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, was leicht vor sich geht. Das Filtrat von dem entstandenen Bleisulfid wird abgedampft, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist.

Es enthält nun in noch nicht reinem Zustande *o*-Thiokresol-*m*₂-Sulfosäure (1, 2, 5). Ich habe bis jetzt diese Säure noch nicht näher untersucht. Sie wurde mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Toluol-*o*-*m*₂-disulfosäure oxydiert. Das Filtrat von entstandenem Mangansperoxyd, welches das Kaliumsalz dieser Säure enthält, wird zur Trockniess verdunstet und mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das entstandene Chlorid wird einige Mal aus Chloroform umkrystallisiert. Nach jeder Umkrystallisation wird mit kleinen Mengen Aether gewaschen. Hierdurch werden gelbe syrupartige Verunreinigungen abgeschieden. Das erhaltene Chlorid wird durch Erhitzen mit Wasser während mehrerer Stunden auf etwa 140° in die entsprechende Säure übergeführt.

Diese so erhaltene Säure ist eine Toluoldisulfosäure, in welcher ein Schwefelsäurerest die Amidogruppe der *o*-Toluidin-*m*₂-Sulfosäure ersetzt hat, und folglich ist die Constitution 1, 2, 5 dieser Säure gegeben. Sie ist identisch mit der β -Toluoldisulfosäure, welche als Haupt-

product entsteht bei Behandlung von Toluol-*m*-Sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, ist ziemlich leicht löslich und krystallisiert in ballförmigen Anwachslungen von spitzigen Prismen.

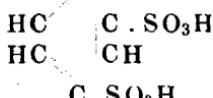
Baryumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2Ba + H_2O$, ist ein undeutliches Kry stallpulver, sehr schwerlöslich in sowohl kaltem wie warmem Wasser. 100 Theile Wasser von 15° lösen 3.9 Theile Salz.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, krystallisiert in glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° .

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, ist in Wasser schwerlöslich und krystallisiert in kleinen Prismen. Schmelzpunkt 224° .

Vierte Toluoldisulfosäure.

Toluol-*o-p*-disulfosäure (1, 2, 4)



Diese Säure ist die zuerst dargestellte Toluoldisulfosäure, die so genannte α -Toluoldisulfosäure. Sie wurde aus Toluol und Schwefelsäure etwa gleichzeitig von Blomstrand¹⁾ und von Senhofer²⁾ dargestellt. Die von Senhofer dargestellte Säure ging eine Zeit lang als eine von der α -Säure verschiedene — die γ -Toluoldisulfosäure — bis ich zeigte, dass diese Säuren identisch sein müssen³⁾. Von Häkansson⁴⁾ wurde diese Säure ausführlicher untersucht. Nach ihm wird die Säure zweckmäßig in folgender Weise dargestellt. Das rohe trockene Gemisch der toluolmonosulfosauren Baryumsalze wird mit $2\frac{1}{2}$ Theilen rauchender Schwefelsäure 3—4 Stunden bei etwa 160° behandelt. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure werden die erhaltenen Säuren in Kaliumsalze übergeführt. Bei Abdampfen auf dem Wasser bade setzt sich das toluol-*o-p*-disulfosäure Kaliumsalz als eine feste Kruste auf dem Boden des Gefäßes ab.

Häkansson stellte folgende Salze und Verbindungen dar.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, krystallisiert auf dem Boden des Gefäßes in festen Krusten von kleinen Prismen mit gekrümmten Flächen.

Natriumsalz, $C_7H_6(SO_3Na)_2 + 7 H_2O$, krystallisiert in grossen viereckigen Prismen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 717.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 129.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2889.

⁴⁾ Diese Berichte V, 1084.

Ammoniumsalz, $C_7H_6(SO_3NH_4)_2 + H_2O$, wasserhelle sechsfächige Prismen.

Silbersalz, $C_7H_6(SO_3Ag)_2$, ziemlich grosse Krystalle mit gekrümmten Flächen.

Baryumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2Ba + 2H_2O(?)$, leicht löslich, krystallisiert schwierig in Prismen.

Magnesiumsalz, $C_7H_6(SO_3)_2Mg + 8H_2O$, krystallisiert in ziemlich grossen, wasserklaren sechseitigen Prismen.

Zinksalz, $C_7H_6(SO_3)_2Zn + 8H_2O$, krystallisiert in derselben Weise wie das Magnesiumsalz.

Kupfersalz, $C_7H_6(SO_3)_2Cu + 8H_2O$, krystallisiert in breiten, langen, vierseitigen Prismen.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, ist in Aether leicht löslich und krystallisiert in grossen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt $51-52^{\circ}$.

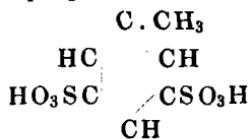
Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, krystallisiert in Prismen, leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Schmelzpunkt 186° .

Sulfhydrat, $C_7H_6(SH)_2$, Siedepunkt 263° , Schmelzpunkt 36 bis 37° .

Da diese Säure allein entsteht sowohl bei Behandlung von Toluol-*p*-sulfosäure¹⁾, wie von Toluol-*o*-sulfosäure²⁾, so ist obenstehende Constitution dieser Säure damit angekündigt.

Fünfte Toluoldisulfosäure.

Toluol- m_1 - m_2 -disulfosäure (1, 3, 5)



Diese Säure wurde von Limprecht und Hasse³⁾ dargestellt. *o*-Toluidin- m_2 -sulfosäure wurde in *o*-Toluidindisulfosäure übergeführt. Diese Disulfosäure hat nach Nevile und Winther⁴⁾ die Constitution 1, 2, 3, 5. Sie wurde mittelst der Diazoverbindung in die entsprechende Jodtoluoldisulfosäure übergeführt und hieraus durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffssäure das Jod eliminiert.

Kaliumsalz, $C_7H_6(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich in Wasser.

Chlorid, $C_7H_6(SO_2Cl)_2$, schmilzt bei 132° .

Amid, $C_7H_6(SO_2NH_2)_2$, schmilzt über 240° .

¹⁾ Fahlberg, diese Berichte XII, 1052.

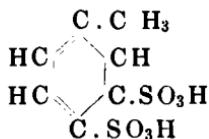
²⁾ Klason und Berg, diese Berichte XIII, 1170.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2177.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2993.

Sechste Toluoldisulfosäure.

Toluol-*m*-*p*-disulfosäure (1, 3, 4)



Diese Säure, welche noch nicht dargestellt worden ist, habe ich in folgender Weise erhalten. *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure wurde in ähnlicher Weise wie *o*-Toluidin-*m*-sulfosäure in eine Toluoldisulfosäure übergeführt. Es wurde somit zuerst die Diazoverbindung dargestellt und diese durch alkoholisches Schwefelkalium in eine *p*-Thiokresol-*m*-sulfosäure verwandelt, welche mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung gefällt wurde. Die Säure, hieraus durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, wurde durch Permanganat oxydiert und das Kaliumsalz in Chlorid übergeführt. Dieses wird aus Chloroform wiederholt umkristallisiert. Nach jeder Umkristallisation wird mit kleinen Mengen Aether gewaschen. Das Chlorid wird durch mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° in die freie Säure übergeführt. Diese ist wie alle Toluoldisulfosäuren äusserst leicht löslich.

Kaliumsalz, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist leicht löslich und kry-stallisirt in Nadeln.

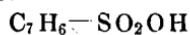
Baryumsalz, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, ist für diese Säure sehr charakteristisch. In reinem Zustande ist es in kaltem und warmem Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert während der Abdampfung seiner Lösung in schönen Krystallindividuen von glänzenden Prismen. 100 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0.15 Theile Salz. In kochendem Wasser ist das Salz nicht viel mehr löslich.

Chlorid, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, ist in Chloroform leicht löslich, schwieriger in Aether. Schmp. 111°.

Amid, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 235—239° unter geringer Zersetzung.

Die Constitution dieser Säure geht unmittelbar aus obiger Darstellung hervor.

Bisweilen habe ich in kleiner Menge eine Säure erhalten, welche in nahem Zusammenhang mit *p*-Thiokresol-*m*-sulfosäure steht, nämlich Dithiokresolsulfosäure:



Das Chlorid dieser Säure ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 192° und ist den Analysen zufolge als Chlorid der genannten Säure anzusehen.

Lund, den 6. Februar 1887.

79. J. V. Janovsky und L. Erb: Zur Kenntniss der Halogen-substitutionsproducte des Azobenzols und Hydrazobenzols.

(Eingegangen am 15. Februar.)

In der letzten Arbeit über Bromazobenzole¹⁾ haben wir drei Bromide des Azobenzols beschrieben, welche bei der Bromirung des Azobenzols in Eisessig entstehen und zwar ein Orthobromazobenzol vom Schmelzpunkt 87° C.²⁾, ein Metabromazobenzol vom Schmelzpunkt $56-58^{\circ}$ C. und ein Parabromazobenzol vom Schmelzpunkt 82° C. Dem schwer löslichen Orthobromid ist, wie wir durch Analysen constatirt haben, ein Dibromid zugesellt, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Waschen mit absolutem Alkohol zu 185° C. gefunden wurde.

Die in der oben citirten Abhandlung gewonnenen Bromazobenzole wurden mit Zinn und Salzsäure abgebaut und lieferten Bromaniline vom Schmelzpunkte $29-30^{\circ}$ (ortho), $15-18^{\circ}$ (meta) und 63° C. (para).

Wir haben nun die Reactionen dieser Substitutionsproducte untersucht und auch die ihnen entsprechenden Nitrokörper, welche wir durch Bromirung der Nitroazobenzole nicht erhalten konnten.

Die Nitroazobenzole reagiren entweder (wie das Paranitroazobenzol) mit Brom gar nicht oder aber sehr schwierig — dagegen gelingt es leicht Bromnitroazokörper durch Nitrieren der Bromsubstitutionsproducte zu erhalten.

Parabromazobenzol.

Das Parabromazobenzol entsteht in grösster Menge bei der Bromirung von Azobenzol in Eisessig. Es krystallisiert in orangefgelben Blättern, die bei 82° unverändert schmelzen und sublimirbar sind, und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, weniger leicht in Petroleumbenzin. Wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2155.

²⁾ Der Schmelzpunkt desselben ist irrthümlich mit 187° angegeben.