

Aus den gefundenen Werthen lässt sich ungefähr die empirische Formel $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$ aufstellen; es würde dies darauf hindeuten, dass in dem Product eher ein Polynitrosat als ein Polynitrosit vorliegt.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger'schen Siedepunktmethode mit Essigsäuremethylester ergaben von 1713—1143 schwankende Werthe, während sich für die Formel $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$ 1066 berechnet. Ich will noch bemerken, dass ich später fand, dass es nicht nöthig ist, den Kautschuk in Lösung zu bringen, um ihn mit der salpetrigen Säure zu behandeln. Man erhält dasselbe, in Essigsäureester leicht lösliche Product, wenn man Kautschuk, den man durch 24-stündiges Stehen in Ligroin aufquellen liess, mit salpetriger Säure unter energischem Durchkneten so lange behandelt, bis eine abfiltrirte Probe sich fast ganz in Essigester und verdünnten Alkalien löst. Die Gewichtszunahme des Kautschuks bei dieser Behandlung beträgt bedeutend mehr, als einer einfachen Addition von 1 Mol. N_2O_3 an $C_{10}H_{16}$ entspricht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Kautschuk einen oxydativen Zerfall des Moleküls herbeiführt. Ich werde später eingehendere Mittheilungen folgen lassen, wenn ich dies Gebiet erst umfassender durchgearbeitet habe.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser danke ich für seine Unterstützung.

456. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:
Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfamid;
Nitrirung von *p*-Toluolsulfochlorid.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Das Nitrotoluolsulfamid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).SO_2.NH_2$ -1.2.4, ist verschiedentlich¹⁾ durch Behandlung des entsprechenden Nitrosulfochlorids mit Ammoniak dargestellt worden. Das Chlorid seinerseits wurde aus der *o*-Nitro-*p*-toluolsulfonsäure gewonnen. Diese war entweder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *o*-Nitrotoluol oder von Salpetersäure auf *p*-Toluolsulfonsäure erhalten worden.

Wir selbst haben es erhalten, indem wir wässriges Ammoniak auf Nitrotoluolsulfochlorid einwirken liessen, welches durch directe Nitrirung des *p*-Toluolsulfochlorids bereitet war.

Zu diesem Zweck haben wir 10 g *p*-Toluolsulfochlorid mit einem Gemenge von 20 g Salpetersäure (rauchend, $D = 1.518$) und 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei eine Temperaturerhöhung

¹⁾ Otto und Grüber, Ann. d. Chem. 145, 23; Anna Wolkow, Bull. 13, 288 [1870].

zu vermeiden ist. Nachdem wir dieses Gemenge 12 Stdn. lang hatten absitzen lassen, fanden wir im Scheidetrichter zwei Schichten, von denen die eine aus einem Oel, die andere aus der Säureflüssigkeit bestand. Neutralisirt man das Oel in der Kälte mit Natriumcarbonat, so erstarrt es zu einem gelblichen Product, das nicht umkrystallisirt werden konnte, aber ziemlich genau bei 36° schmolz.

Dieser Körper ist als identisch mit dem *o*-Nitro-*p*-toluolsulfoclorid erkannt worden, das bisher immer als Oel beschrieben war; er bildet in der That bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak in der Wärme *o*-Nitro-*p*-sulfamid, $C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.NH_2$, vom Schmp. 144° ; dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Anna Wolkow angegebenen überein, während 128° von Otto und Grüber irrthümlich angegeben ist.

0.1952 g Sbst.: 0.2794 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 18.6 ccm N (16° , 733 mm).

$C_7H_5O_4N_2S$. Ber. C 38.89, H 3.70, N 12.96.

Gef. » 39.04, » 3.99, » 13.03.

Dieses Nitrosulfamid hat nun bei der Reduction *o*-Amido-*p*-toluolsulfamid geliefert, welches aus kochendem Wasser in voluminösen Säulen vom Schmp. 176° krystallisirt und schon von Paysan¹⁾ dargestellt worden ist. Bei der Einwirkung von *p*-Toluidin haben wir *o*-Nitro-*p*-sulfotoluid erhalten (Schmp. 132°), welches schon von Anna Wolkow beschrieben ist.

Das Toluol-*o*-nitro-*p*-sulfochlorid endlich hat bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure ergeben, die wir in Form ihres Benzoylderivates, $C_6H_3(CH_3)(NH.C_7H_5O).SO_3H$ isolirt haben, das in langen, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 203° krystallisirt.

Wenn man Toluolnitrosulfamid gut getrocknet in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure ($D = 1.518$) unter Abkühlung mit Wasser schüttet, so bemerkt man die Entwicklung eines Gases, das die Verbrennung unterhält und wahrscheinlich aus einem Gemenge von Stickstoffoxydul und Sauerstoff besteht. Verdampft man nach beendiger Reaction die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so hinterbleibt ein Rückstand, der, aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, mehrere Nitroderivate enthält.

Durch Behandlung dieses Rückstandes einerseits mit wässrigem Ammoniak, andererseits mit Anilin haben wir zwei gut krystallisirende Substanzen isolirt, von denen die eine bei 225° , die andere bei 221° schmilzt.

Die Analyse hat gezeigt, dass es Ammonium- und Anilinsalze der *o*-Nitro-*p*-toluolsulfosäure sind.

¹⁾ Ann. d. Chem. 221, 210.

0.1681 g Sbst.: 18.6 ccm N (13°, 730 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.56.

0.2114 g Sbst.: 0.3941 g CO_2 , 0.0931 g H_2O . — 0.1664 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 731 mm).

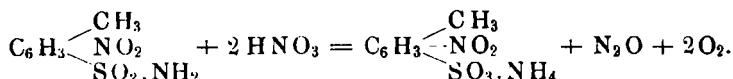
$C_{13}H_{14}O_5N_2S$. Ber. C 50.35, H 4.52, N 9.03.

Gef. » 50.84, » 4.89, » 9.52.

Das Ammonium-nitrotoluolsulfonat, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_3 \cdot NH_4$, kann aus kochendem Wasser, Ammoniak oder Alkohol umkrystallisirt werden, aus denen es sich in Form von farblosen Nadeln abscheidet; es ist unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das Anilin-nitrotoluolsulfonat, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_3H$. $C_6H_5 \cdot NH_2$, ist leicht löslich in Wasser, es krystallisirt daraus, ebenso wie aus Alkohol, in schönen, fast farblosen Nadeln. Es ist fast unlöslich in Aether, der es aus der alkoholischen Lösung krystallinisch ausfällt.

Es ist wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosulfamid Ammoniummononitrotoluolsulfonat entstanden ist, nach der Gleichung:



Wir haben aus der Mutterlauge des Ammoniakderivates ein anderes Product mit dem Schmp. 290° gewonnen, das bei der Analyse dieselben Zahlen gegeben hat wie das Ammoniumnitrotoluolsulfonat vom Schmp. 225° und ein Isomeres des Letzteren zu sein scheint. Man muss in diesem Fall annehmen, dass eine Platzveränderung der NO_2 -Gruppe stattgefunden hat.

0.1620 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 738 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.37.

Als wir das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrotoluolsulfamid erhaltene Product unvollständig eindampften, haben wir eine weisse, krystallinische Substanz erhalten, die nach der Reinigung analysirt wurde.

Nach den gefundenen Zahlen ist es als Ammoniumdinitrotoluolsulfonat zu betrachten



0.1794 g Sbst.: 0.1986 g CO_2 , 0.0584 g H_2O .

$C_7H_9O_7N_3S$. Ber. C 30.11, H 3.23.

Gef. » 30.19, » 3.62.

Dieses Salz schmilzt nicht bis 300°.

Die rauchende Salpetersäure hat also unter den Bedingungen, wie wir sie verwendet haben, das Nitrotoluolsulfamid in zwei isomere

Mononitrotoluolsulfonsäuren und eine Dinitrotoluolsulfonsäure verwandelt.

Wir haben zuletzt einen Versuch unter Ausschluss von Erwärmung angestellt. Zu diesem Zweck haben wir, anstatt das Reactionsproduct von Salpetersäure auf das Nitrosulfamid einzudampfen, es unter Abkühlung mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Auf diese Weise haben wir nach der Reinigung zwei Substanzen von den Schmelzpunkten 225° und 290° erhalten, die den Ammoniumtoluolmononitrosulfonaten entsprechen, die wir oben beschrieben haben. Wir haben in diesem Falle die Bildung eines Dinitroderivates nicht beobachtet.

Nitrirung des Toluol-*p*-sulfochlorids.

Wenn man Toluol-*p*-sulfochlorid mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt, erhält man, und zwar mit sehr guter Ausbeute (95 pCt. der Theorie), Toluoldinitrosulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NO_2)HSO_3$ -1.2.6.4, die bereits von Schwanert¹⁾ und von Marckwald²⁾ beschrieben worden ist, welche sie aus dem Toluol mittels Schwefelsäure und Salpetersäure gewonnen haben.

Die Säure, die wir unter den weiter unten genannten Bedingungen erhalten haben, ist identificirt worden durch die Krystallform und die Analyse des Baryumsalzes, welches, wie Schwanert angegeben hat, mit 4 aq krystallisirt.

0.3424 g Subst.: 0.1086 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}O_{14}N_4S_2Ba + 4aq$. Ber. Ba 18.74. Gef. Ba 18.65.

Die fragliche Säure hat uns durch theilweise Reduction Nitroamidotoluolsulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH_2)SO_3H$ -1.2.6.4, geliefert, welche alle die von Marckwald angegebenen Eigenschaften besitzt.

Die Darstellungsweise der Toluoldinitrosulfonsäure, die in Betracht der Ausbeute vortheilhafter ist als die von den oben genannten Autoren angegebene, besteht darin, dass man 25 g gepulvertes Toluol-*p*-sulfochlorid in kleinen Portionen in ein Gemenge von 50 g rauchender Salpetersäure ($D = 1.518$) und 75 g concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung auf dem Wasserbade schüttet. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen überlässt man das Reactionsproduct sich selbst 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen scheidet sich die Dinitrotoluolsulfonsäure als weisser krystallinischer Körper ab. Nach der Filtration über Glaswolle scheidet die an der Luft stehen gelassene Mutterlauge beim Eindampfen noch eine Quantität der fraglichen Säure ab. Man erhält so ein sehr reines Product, aus dem man die kleinen Säuremengen, die es noch enthalten

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 342.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 349.

kann, durch Abpressen auf Thon und Trocknen auf dem Wasserbade oder durch vollständige Reinigung mittels des Baryumsalzes entfernen kann.

Die Dinitrotoluolsulfosäure kann auch auf andere, zweifellos ökonomischere Weise bereitet werden, indem man nämlich in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Toluol-*p*-sulfochlorid in concentrirter Schwefelsäure allmählich Natriumnitrat einträgt. Wir haben indessen die Versuche mit dieser Methode noch nicht lange genug fortgesetzt, um die Ergebnisse mittheilen zu können.

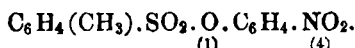
457. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:
Ueber einige Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids und des
o-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorids.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen, die wir in Gemeinschaft mit Dr. Saulmann über das Toluol-*p*-sulfochlorid und das *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid angestellt haben, haben wir einige Derivate dieser Körper dargestellt, welche, soweit wir wissen, noch nicht beschrieben worden sind. Diese Derivate, deren Darstellungsweise und Eigenschaften wir kurz mittheilen, sind die folgenden:

I. Derivate der Phenole.

Toluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester,



Eine concentrirte, ätherische Lösung von 11.4 g Toluolsulfochlorid wird in einer Lösung von 9 g *p*-Nitrophenol in 120 ccm Wasser und 50 ccm Natriumcarbonat ($\frac{1}{10}$ -norm.) gegossen und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die farblosen Krystalle zeigen den Schmp. 98°.

0.1864 g Sbst.: 8.4 ccm N (23°, 731 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$. Ber. N 4.78. Gef. N 4.88.

Der Toluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Durch concentrirte Salzsäure wird er nicht angegriffen, dagegen beim Kochen mit Natronlauge etwas verseift. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man nach Entfernung des Zinns ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Dieses bildet bei der Diazo-