

Mittheilungen.

513. W. Autenrieth und P. Rudolph: Ueber die Einwirkung aliphatischer Disulfochloride auf aromatische Aminbasen.

[Mittheilung aus der med. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu
Freiburg i/B.]

(Eingeg. am 8. Octbr.; mitgeth. i. d. Sitzung am 14. Octbr. v. Hrn. F. Sachs.)

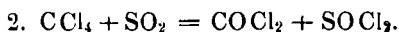
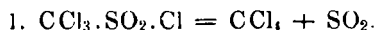
Die Disulfochloride der aliphatischen Reihe sind bisher nur selten Gegenstand einer eingehenderen Untersuchung gewesen. Von denselben ist schon längst bekannt, dass sie nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride, nämlich aus den Disulfosäuren oder ihren Salzen und Phosphorpentachlorid dargestellt werden können, dass sie gut krystallisiren und sich durch eine relativ grosse Beständigkeit gegen Wasser auszeichnen; durch das letztere Verhalten unterscheiden sie sich wesentlich von den Carbonsäurechloriden, die ja unter diesen Umständen leicht verseift werden. — Um die Reactionen dieser Körperklasse näher kennen zu lernen, haben wir die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt und hierbei das Aethylen-, Propylen- und Trimethylen-Disulfochlorid in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Wir haben unser Augenmerk besonders auch darauf gerichtet, mit Hilfe dieser Disulfochloride schwefel- und stickstoffhaltige cyclische Verbindungen darzustellen. Wenn dies auch weniger geglückt ist, da die betreffenden Reactionen nicht immer in dem gewünschten Sinne verlaufen sind, so haben wir doch verschiedene neue Thatsachen aufgefunden, die einiges Interesse beanspruchen dürften. Zunächst wurden verschiedene orientirende Versuche mit Anilin und Aethylen-disulfochlorid ausgeführt.

Lässt man auf die Lösung von Aethylen-disulfochlorid (1 Mol.) in Benzol Anilin (3 Mol.) einwirken, so findet schon in der Kälte eine lebhafte Reaction statt; unter beträchtlicher Erwärmung scheidet sich in reichlicher Menge ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus nahezu reinem salzsaurem Anilin besteht, und gleichzeitig tritt stark der Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Aus der vom Anilinsalz abfiltrirten Benzollösung lässt sich nach einem umständlichen Verfahren eine hübsch krystallisirende Substanz gewinnen, welcher nach dem Ergebnisse der Analyse die Formel $C_8H_9SO_2N$ zukommt.

Das Bemerkenswerthe dieser sonst glatt verlaufenden Reaction besteht ohne Zweifel darin, dass unter dem Einfluss des Anilins aus dem Aethylen-disulfochlorid die eine Schwefligsäure-Gruppe so

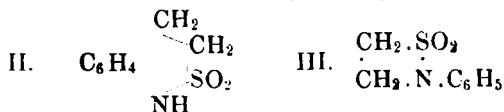
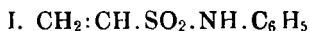
ausserordentlich leicht abgespalten wird. Dies tritt selbst bei guter Eiskühlung ein, wenn man das Anilin nur tropfenweise zu der Benzollösung des Disulfochlorides fliessen lässt, oder auch wenn man in der umgekehrten Reihenfolge arbeitet.

Dass Sulfochloride unter gewissen Umständen Schwefligsäure abspalten, ist schon lange bekannt und auch von verschiedenen Autoren beobachtet worden. — Das Trichlormethylsulfochlorid zerfällt nach den Untersuchungen von Nölting¹⁾ beim Erhitzen auf 200° nach einem Vorgange, der ohne Zweifel in zwei Phasen verläuft, in Carbonylchlorid und Thionylchlorid:



Die Schwefligsäure-Gruppe der aromatischen Sulfochloride wird besonders beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid leicht eliminirt, sodass diese Reaction in manchen Fällen für die Darstellung von chlorirten Benzol- und Naphtalin-Derivaten mit Vortheil benutzt werden kann. — Carius²⁾ hat aus α -Naphtalinsulfochlorid und Rimarenko³⁾ direct aus α -naphtalinsulfosaurem Natrium durch Erhitzen mit (2 Mol.) Phosphorpentachlorid α -Chlornaphtalin erhalten; bei der letzteren Reaction entsteht natürlich intermediär das Sulfochlorid, das dann bei höherer Temperatur mit einem zweiten Molekül Phosphorpentachlorid reagirt unter Bildung von α -Chlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid. — Aethylendisulfochlorid verhält sich gegen Chlorphosphor gerade so wie die Monosulfochloride; wie Königs⁴⁾ gefunden hat, entstehen hierbei aus demselben bei etwa 160° β -Chloräthansulfochlorid oder Aethylenchlorid, je nach der Menge Phosphorpentachlorid, die man auf das Disulfochlorid einwirken lässt.

Dass das Aethylendisulfochlorid mit Anilin so leicht Schwefligsäure abspaltet, ist bisher nicht bekannt gewesen. Nach der Entstehungsweise kann der bei dieser Reaction erhaltenen krystallisirenden Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_2\text{N}$ eine der folgenden drei Formelausdrücke zukommen, je nachdem der für die Bildung des einen Mol. Chlorwasserstoff nöthige Wasserstoff von der einen Methylengruppe des Disulfochlorids, von dem Benzolrest oder der Amidgruppe des Anilins geliefert wird:



¹⁾ Bull. soc. chim. 37, 395.

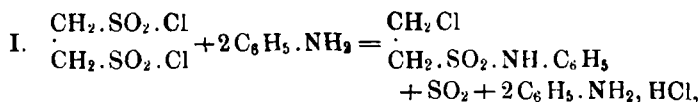
²⁾ Ann. d. Chem. 114, 145 [1860].

³⁾ Diese Berichte 9, 663 [1876].

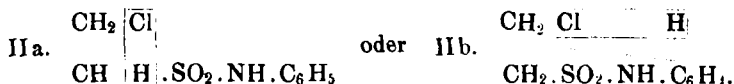
⁴⁾ Diese Berichte 7, 1163 [1874].

Die Formel III muss von vornherein als unmöglich ausgeschlossen werden, da die fragliche Verbindung einen ausgesprochen sauren Charakter besitzt, der nur durch das Vorhandensein einer Imidgruppe im Moleküle bedingt sein kann. Die durch Methylierung der Verbindung $C_6H_5SO_2N$ erhaltene neue und völlig neutrale Substanz ist nämlich identisch mit dem aus Aethylendisulfochlorid und Methylanilin erhaltenen Derivat, wodurch bewiesen ist, dass die nicht methylierte Substanz eine Imidgruppe enthält.

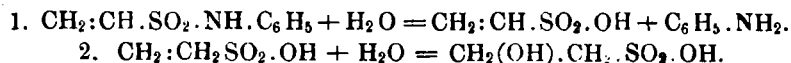
Die Reaction zwischen dem Aethylendisulfochlorid und Anilin verläuft ohne Zweifel in zwei Phasen; bei der ersten Phase wird wohl unter Abspaltung von Schwefligsäure und Ausscheidung von salzsaurem Anilin zunächst Chloräthylsulfonanilid gebildet:



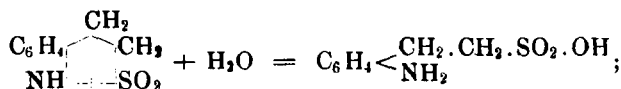
das dann intramolekular 1 Mol. Salzsäure abspaltet. Unter Ausschluss der dritten Möglichkeit, welche zu Formel III führen würde, kann diese Abspaltung von Salzsäure auf zweierlei Weise erfolgen. Je nachdem sich dieselbe vollzieht, kommt man zu den oben aufgestellten Formelausdrücken I oder II.



Zu Gunsten der Formel I spricht das Verhalten der Substanz bei der hydrolytischen Spaltung; schon beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Rückfluss zerfällt sie nämlich glatt in salzsaures Anilin und Isäthionsäure. Die Letztere bildet sich zweifelsohne secundär aus der erst entstandenen Vinylsulfosäure unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser, was auf den Einfluss der Mineralsäure zurückzuführen ist.



Dieses Verhalten der Substanz bei der Hydrolyse lässt sich aber unter Zugrundelegung der Formel II nicht ungezwungen erklären; denn in diesem Falle müsste doch als erstes Product der Hydrolyse eine Amidophenyl-äthylsulfosäure entstehen:



eine derartige Säure konnte aber niemals unter den Spaltungsproducten nachgewiesen werden. Es ist zudem wenig wahrscheinlich,

dass eine Säure von dieser Zusammensetzung eine weitergehendere Spaltung in Anilin und Isäthionsäure erleiden würde.

Anfänglich gaben wir freilich der cyclischen Formel (II) den Vorzug vor der anderen, da die fragliche Substanz, die wir von nun ab Vinylsulfonanilid bezeichnen werden, weder Wasserstoff noch Brom addirt. Selbst bei der Einwirkung von viel überschüssigem Natriumamalgam in der Wärme nimmt das Vinylsulfonanilid keinen Wasserstoff auf; das Ausgangsmaterial wurde bei verschiedenen Versuchen quantitativ wiedergewonnen. — Eben so wenig wird Brom, in Chloroform gelöst, in einfacher Weise an das Anilid addirt; dasselbe reagirt erst bei längerem Stehenlassen mit dem Brom: unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff bilden sich nach einigen Tagen schön ausgebildete Krystalle, die in Chloroform unlöslich sind und nach dem Ergebnisse der Analyse aus bromwasserstoffsäurem Bromanilin bestehen. Brom bewirkt also eine totale, tiefergehende Spaltung des Vinylsulfonanilids. Ein derartiges Verhalten schien nicht im Einklange zu stehen mit der Annahme einer Vinylgruppe in dem Sulfonanilid. Indess finden sich verschiedene Angaben in der Literatur darüber vor, dass die Sulfongruppe, die sich an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet, die Addition von Brom an die Aethylenbindung verhindere. W. Autenrieth¹⁾ hat dies zuerst bei den beiden isomeren β -Aethylsulfoncrotonsäuren, $\text{C}_2\text{H}_3\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, gefunden, die sich unter keinen Umständen mit Brom vereinigen. Th. Posner²⁾ hat diese Beobachtung von Autenrieth bestätigen können und hat ferner gefunden, dass auch andere ungesättigte Monosulfone, wie die β -Benzylsulfonallylphtalaminsäure, Brom nicht aufnehmen. Im Hinblick hierauf ist das anormale Verhalten des Vinylsulfonanilids gegen Brom nicht mehr so auffallend und spricht dasselbe durchaus nicht gegen die ungesättigte Natur dieser Verbindung. Dieses Verhalten gegen Wasserstoff und Brom könnte freilich seine Erklärung auch darin finden, dass das Vinylsulfonanilid überhaupt kein echtes, ungesättigtes Sulfon mehr ist, sondern ein Sulfoxyderivat des Aethylenoxyds von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{SO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Da aber das Vinylsulfon-



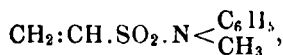
anilid mit den gesättigten Sulfonaniliden, besonders dem Aethylsulfonanilid, die grösste Aehnlichkeit zeigt, so scheint uns eine derartige Annahme nicht berechtigt zu sein.

Auch die verdoppelte Formel, welche ja keine Aethylenbindung mehr enthalten würde, kann dem Vinylsulfonanilid nicht zukommen, da die Bestimmung seines Molekulargewichtes für die monomere Verbindung gut stimmende Werthe geliefert hat. Wie alle

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 341 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 32, 2764 [1899].

Sulfonanilide ist auch das Vinylsulfonanilid eine saure Verbindung, die in den Alkalien, in Ammoniak und den Alkalicarbonatlösungen leicht löslich ist und aus diesen Lösungen beim Uebersättigen mit einer Säure, auch beim Einleiten von Kohlensäure, wieder unverändert gefällt wird. — Auch nach Art der Schotten-Baumann'schen Benzoylirung, nämlich durch Schütteln von Aethylendisulfochlorid mit Anilin und Natronlauge im Ueberschuss, wird das Vinylsulfonanilid mit guter Ausbeute erhalten. — Auf einem dritten Wege sind wir zu diesem Sulfonanilid gelangt, indem wir hierbei von der Isäthionsäure ausgegangen sind; auf das Kaliumsalz dieser Säure, das gut ausgetrocknet sein muss, wirkt Phosphorpentachlorid erst in der Wärme ein. Hierbei entsteht im Wesentlichen Chloräthylsulfochlorid, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{Cl}$, und nur sehr wenig Isäthionsäurechlorid. Bei der Einwirkung von Anilin auf das Sulfochloridgemenge, in Benzollösung, erhält man nicht etwa Chloräthylsulfonanilid oder Isäthionsäureanilid, sondern direct mit guter Ausbeute Vinylsulfonanilid, das mit dem aus Aethylendisulfochlorid erhaltenen Derivat identisch ist. Also auch bei dieser Reaction werden unter dem Einfluss des Anilins zwei Moleküle Chlorwasserstoff aus dem Chloräthylsulfochlorid abgespalten. — Auch aus demjenigen isäthionsauren Kalium, das wir bei der Spaltung des Vinylsulfonanilids mit Salzsäure erhalten hatten, konnte das Letztere leicht wieder zurückgebildet werden.

Das Vinylsulfonanilid lässt sich leicht alkyliren und acetyliren; von den Alkylirungsproducten wurden das Benzyl- und Methyl-Derivat dargestellt; das Letztere, von der Zusammensetzung



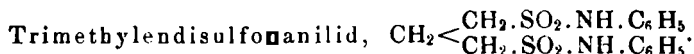
entsteht auch, wie bereits erwähnt wurde, direct aus Aethylendisulfochlorid und Methylanilin in Benzollösung. — Sehr leicht vollzieht sich die Acetylirung des Vinylsulfonanilids beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{SO}_2.\text{N} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$, während uns auffallender Weise die Benzoylirung desselben nicht geglückt ist.

Das Propylendisulfochlorid, welches wie das Aethylendisulfochlorid die beiden SO_2Cl -Gruppen in der $\alpha\beta$ -Stellung enthält, zeigt gegen aromatische Basen genau dasselbe Verhalten wie dieses; mit Anilin erhält man aus demselben, unter Freiwerden von 1 Mol. Schwefeldioxyd und Abspaltung von 2 Mol. Chlorwasserstoff, ein Propylensulfonanilid, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt, und mit Methylanilin entsteht das entsprechende Methylderivat $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{SO}_2.\text{N} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Das Trimethylenendisulfochlorid mit den beiden SO_2Cl -Gruppen in der $\alpha\gamma$ -Stellung liefert hingegen mit Anilin in nahezu theoretischer Menge das prachtvoll krystallisierende

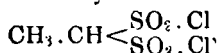


Bei dieser Reaction wird keine Spur Schwefeldioxyd frei, selbst wenn man die Benzollösung der beiden auf einander wirkenden Stoffe längere Zeit zum Sieden erhitzt. — Das Trimethylenedisulfonanilid verhält sich wie eine ziemlich starke, zweibasische Säure, die zum Theil schön krystallisierende Salze bildet; von Abkömmlingen desselben wurden das Dibenzyl- und Diacetyl-Derivat dargestellt. — Versuche, die bezweckten, aus dem Disilbersalz des Trimethylenedisulfonanilids mit Hülfe von Jod eine Bindung der beiden Stickstoffatome und somit einen Ringschluss zu erzielen, verliefen nicht in dem gewünschten Sinne.

Nach dem Ergebnisse der angestellten Versuche scheint die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass diejenigen aliphatischen Disulfochloride, welche die beiden Chlor-Schwefligsäure-Gruppen in der $\alpha\beta$ -Stellung zu einander haben, mit aromatischen Aminen leicht 1 Mol. Schwefligsäure abspalten unter Bildung ungesättigter Monosulfonanilide, während die $\alpha\gamma$ -Disulfochloride unter denselben Bedingungen in normaler Weise die gesättigten Disulfonanilide bilden. — Hierbei bleibt es sich ganz gleichgültig, ob die Reaction in Benzollösung, also ohne Alkali, oder nach Art der Schotten-Baumannschen Methode unter Zusatz von wässriger, verdünnter Natronlauge ausgeführt wird.

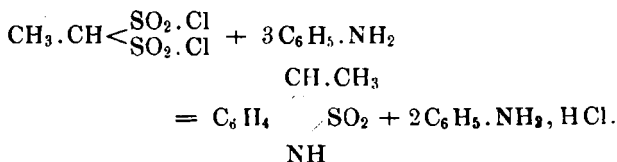
Schliesslich haben wir auch das Aethylsulfonanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Einwirkung von Anilin auf die benzolische Lösung des Aethylsulfochlorids dargestellt, um dasselbe mit dem Reductionsproduct des Vinylsulfonanilids besser vergleichen zu können; denn aus diesem hätte ja bei der Reduction jenes entstehen müssen, wenn in normaler Weise eine Aufnahme von Wasserstoff stattgefunden hätte. Auch das Aethylsulfonanilid ist eine hübsch krystallisierende Substanz, die sich als saure Verbindung in den Alkalien löst und sich leicht alkyliren und acetyliren lässt. Andererseits ist uns die Darstellung des Benzoylderivates nach der bekannten Methode nicht gelungen.

Es wird von Interesse sein, zu untersuchen, wie sich die $\alpha\alpha$ -Disulfochloride, wie das Aethylidendisulfochlorid,



gegen aromatische Aminbasen verhalten werden. Wenn aus dem Letzteren mit Anilin Schwefligsäure abgespalten wird, so wird vermuth-

lich dasselbe Derivat entstehen, das aus dem Aethylendisulfochlorid gebildet wird. Wenn dies der Fall ist, so wäre hierdurch gleichzeitig ein directer Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten »Vinylformel« I für das Vinylsulfonanilid geliefert, denn eine Verbindung, welcher die cyclische Formel (II) zukäme, könnte ja aus dem Aethylendisulfochlorid und Anilin niemals entstehen; wohl aber könnte ein Isomeres derselben mit einer Methylgruppe in der Seitenkette, bei einem etwaigen Ringschluss gebildet werden:



Dieser und andere, in dieses Gebiet einschlagende Versuche werden noch ausgeführt werden.

Experimenteller Theil.

Aethylendisulfochlorid.

Das Natriumsalz der Aethylendisulfosäure und das Aethylendisulfochlorid haben wir nach einem Verfahren hergestellt, das mit der Vorschrift, die Monari¹⁾ für die Darstellung der entsprechenden Trimethylen- und Propylen-Verbindungen seiner Zeit gegeben hat, im Wesentlichen übereinstimmt.

95 g Aethylenbromid (1 Mol.) werden mit einer gesättigten Lösung von 120 g neutralem schwefligsaurem Ammonium (2 Mol.) — 2 Th. Salz + 1 Th. Wasser — am zweckmässigsten im Sandbade unter Rückfluss gekocht. Nach 15—20 Stdn. ist das Aethylenbromid in der Regel nahezu gelöst und kann dann die Reaction als beendet angesehen werden. Die Flüssigkeit wird nun mit Aetzbaryt im geringen Ueberschuss versetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist; hierauf wird Kohlensäure eingeleitet, behufs Ausfällung des überschüssigen Aetzbaryts, dann wird filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft; hierbei scheidet sich fast reines, äthylen-disulfosaures Baryum aus, während das ziemlich leicht lösliche Baryumbromid in der Mutterlauge gelöst bleibt. Zur Ueberführung in das Natriumsalz werden die erhaltenen Krystalle des Baryumsalzes nochmals in Wasser gelöst und diese Lösung in der Siedehitze mit Natriumcarbonat im geringen Ueberschuss zerlegt. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Aus-

¹⁾ Diese Berichte 18, 1345 [1885].

beute an Natriumsalz beträgt etwa 70 pCt. der Theorie. — Um aus demselben das Aethylendisulfochlorid darzustellen, werden 23 g des staubtrocknen, fein zerriebenen Salzes (1 Mol.) in einem trocknen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Glaskolben mit 42 g gepulvertem Phosphorpentachlorid (2 Mol.) unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Masse dickflüssig geworden und der Chlorphosphor grösstentheils gelöst ist; dann wird dieselbe unter Umrühren in Eiswasser gegossen, wobei sich zunächst ein dickes Oel ausscheidet, das alsbald fest wird. Diese fest gewordene Masse wird mit Eiswasser gut ausgewaschen, möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und aus Benzol oder Petroläther umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Aethylendisulfochlorid in feinen Nadeln, die bei 91° schmelzen; es ist gegen kaltes Wasser sehr beständig und wird auch durch siedendes Wasser nur sehr langsam zersetzt.

Vinylsulfonanilid, $\text{CH}_2\text{:CH.SO}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$.

Man löst trocknes Aethylendisulfochlorid (1 Mol.) kalt in Benzol auf und bringt zu dieser Lösung unter Umschütteln in kleinen Portionen eine Mischung von gleichen Theilen Anilin (3 Mol.) und Benzol. Es bildet sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, der aus salzsaurem Anilin besteht, die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Dieser tritt um so deutlicher hervor, je mehr man von der Anilininlösung eingetragen hat. Um die Reaction zu Ende zu führen, schüttelt man zuletzt noch einige Minuten tüchtig durch oder erwärmt ganz gelinde auf dem Wasserbade, saugt alsdann das salzsaure Anilin ab, spült es mit wenig Benzol nach und dampft das Filtrat ein oder destillirt das Benzol ab, wenn grössere Mengen der Benzollösung zu verarbeiten sind. Das als Rückstand hinterbleibende, dicke, bräunlich gefärbte Oel wird zur Entfernung von stets beigemengtem Anilin mit verdünnter Essigsäure gut durchgerührt, wobei die Masse bei guter Eiskühlung alsbald fest wird. Dieser feste Rückstand wird aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Um ein ganz reines Präparat zu erhalten, ist ein wiederholtes Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle meist nothwendig. Bei dieser Reaction tritt als Nebenproduct fast immer ein dickliches Oel auf, das die Krystallisation des Vinylsulfonanilids mehr oder weniger verhindert. Man arbeitet dann zweckmässig in der Weise, dass man das Rohproduct in wenig verdünnter Natronlauge löst, tüchtig mit Aether ausschüttelt, um die Verunreinigung in diesen überzuführen und alsdann die wässrige Flüssigkeit mit Salz- oder Essig-Säure ansäuert. Beim Stehenlassen in Eis erhält man jetzt meist schöne Krystalle.

Auch nach Art der Benzoylirung und Phosphorylirung der aromatischen Aminbasen lässt sich das Vinylsulfonanilid darstellen. Der Process verläuft auch hierbei unter Wärmeentwicklung: das überschüssige Anilin kann durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit vollständig entfernt werden; das Vinylsulfonanilid bleibt hierbei als Salz in der Lauge gelöst, aus der es nach den obigen Angaben abgetrennt und rein dargestellt werden kann. Die durch wiederholte Krystallisation gereinigte Substanz lieferte folgende Analysenwerthe:

0.1974 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.922 g H₂O. — 0.2144 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1265 g Sbst.: 0.1597 g BaSO₄.

C: H₉O₂SN. Ber. C 52.45, H 4.92, S 17.48, N 7.65.

Gef. » 52.39, » 5.19, » 17.43, » 7.52.

Das Vinylsulfonanilid krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 68° schmelzen; es wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht gelöst, während es in Wasser, auch kochendem, ziemlich schwer löslich ist. Als saure Verbindung löst sich das Sulfonanilid in den Alkalien, in Ammoniak, sowie den Alkalicarbonatlösungen leicht auf. Obgleich eine ungesättigte Verbindung, nimmt es keinen Wasserstoff auf. Bei einem derartigen Versuche wurde 1 g desselben in Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Natriumamalgam versetzt; nachdem dieses zersetzt war, wurde die vom Quecksilber abgegossene Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dieser Aetherlösung wurden beim Eindunsten 0.9 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Der Versuch wurde hierauf in der Weise wiederholt, dass die Lösung des Anilids 2 Stunden lang mit einem grossen Ueberschuss Natriumamalgam auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Auch hierbei wurde das Ausgangsmaterial fast quantitativ wieder erhalten. — Durch hydrolytische Spaltung, nämlich beim Erhitzen mit Salzsäure, zerfällt das Vinylsulfonanilid glatt in Anilin und Isäthionsäure. Zu dem Zweck kocht man das Anilid mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure unter Rückfluss; nach 8–10 Stunden ist die ganze Substanz zu einer klaren, gelb bis bräunlich gefärbten Flüssigkeit gelöst, und kann dann die Hydrolyse als beendet angesehen werden. Will man die entstandenen Producte derselben nachweisen und rein abscheiden, so zieht man die saure Flüssigkeit mit Aether aus, um unzersetztes Ausgangsmaterial in diesen überzuführen, fügt hierauf die berechnete Menge Normal-schwefelsäure hinzu und dampft auf dem Wasserbade ein, um die freie und die ursprünglich gebundene Salzsäure zu entfernen und auf diese Weise das salzsaure in schwefelsaures Anilin überzuführen. Hierauf macht man mit chlorfreier Kalilauge alkalisch und schüttelt wiederholt mit Aether aus; beim Eindunsten des Aethers bleibt das Anilin fast in berechneter Menge als bräunlich gefärbtes Oel zurück.

Die vom Aether getrennte wässrige Flüssigkeit, welche die Isäthion-säure als Kaliumsalz enthält, wird mit Kohlensäure gesättigt, damit das freie Alkali in kohlensaures Salz übergeführt wird, dann zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol tüchtig ausgekocht und heiss abfiltrirt. Aus dem so erhaltenen alkoholischen Filtrate scheiden sich beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die aus isäthionsaurem Kalium bestehen, wie deren analytische Untersuchung bestimmt ergeben hat.

0.1545 g Sbst.: 0.2215 g BaSO₄. — 0.1295 g Sbst.: 0.0755 g K₂SO₄. — 0.215 g Sbst.: 0.1255 g K₂SO₄.

C₂H₅O₄SK. Ber. S 10.51, K 23.17.

Gef. » 19.83, » 23.18, 23.33.

Vinylsulfon-methylanilid, CH₂:CH.SO₂.N(CH₃).C₆H₅, wurde sowohl aus Aethylendisulfochlorid mit Hülfe von Methylanilin, als auch durch Methylierung des Vinylsulfonanilids erhalten. — Nach dem ersten Verfahren wird es analog dem Vinylsulfonanilid dargestellt, nämlich durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. des in Benzol gelösten Aethylendisulfochlorids auf 3 Mol.-Gew. frisch destillirtes Methylanilin. Arbeitet man hierbei in concentrirter Benzollösung, so verläuft die Reaction so stürmisch, dass das Benzol zum Sieden kommt und der Process in wenigen Minuten beendet ist. Die vom ausgeschiedenen salzsauren Methylanilin abfiltrirte Benzollösung liefert beim Eindunsten ein dickes, bräunlich gefärbtes Oel, das beim Verreiben mit verdünnter Essigsäure, besonders beim Stehen in einer Kältemischung, alsbald fest wird. Durch Umkrystallisiren dieses Rohproductes aus verdünntem Alkohol wird das Vinylsulfon-methylanilid leicht rein erhalten.

Um diese Verbindung aus dem Vinylsulfonanilid darzustellen, löst man Natrium (1 Atom) in absolutem Alkohol auf, fügt das Vinylsulfonanilid (1 Mol.), dann einen Ueberschuss von Methyljodid (1 Mol.) hinzu und erhitzt unter Rückfluss. Als bald beginnt die Ausscheidung von Jodnatrium, und nach 2-stündigem Kochen ist die Methylierung des Vinylsulfonanilids beendet; man filtrirt dann ab, dampft das Filtrat ein und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Die so erhaltene reine Verbindung ist vollkommen identisch mit dem aus Aethylendisulfochlorid und Methylanilin erhaltenen Derivat.

0.1955 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.105 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 0.238 g BaSO₄. — 0.1863 g Sbst.: 12.5 ccm N (25°, 740 mm).

C₉H₁₁SNO₂. Ber. C 54.82, H 5.58, S 16.24, N 7.10.

Gef. » 54.61, » 5.96, » 16.17, » 7.27.

Das Vinylsulfonmethylanilid schmilzt bei 79°; es ist in Wasser nur wenig, in den organischen Lösungsmitteln aber ziemlich leicht löslich. Bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es, analog dem

Vinylsulfonanilid, in Isäthionsäure und Methylanilin gespalten. — In den Alkalien ist es unlöslich.

Vinylsulfon-benzylanilid, $\text{CH}_2\text{:CH.SO}_2\text{.N(C}_7\text{H}_7\text{).C}_6\text{H}_5$ entsteht mit guter Ausbeute bei der Benzylirung des Vinylsulfouanilids mit Hilfe von Benzylchlorid. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Prismen, die bei 87° schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich sind; auch von Alkohol, zumal kaltem, wird das Anilid nur wenig gelöst.

0.1945 g Sbst.: 0.1665 g BaSO_4 . — 0.2570 g Sbst.: 12.8 ccm N (19° , 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{SNO}_2$. Ber. S 11.72, N 5.12.
Gef. » 11.75, » 5.02.

Vinylsulfon-acetanilid, $\text{CH}_2\text{:CH.SO}_2\text{.N(C}_2\text{H}_3\text{O).C}_6\text{H}_5$, entsteht bei 5—6-stündigem Kochen von Vinylsulfonanilid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Man giesst dann das erkaltete Reactionsproduct in Wasser oder Sodalösung, wobei sich das Acetyl-derivat als ein bald erstarrendes Oel abscheidet, das beim Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 100° liefert.

0.1445 g Sbst.: 0.148 g BaSO_4 . — 0.232 g Sbst.: 22.6 ccm N (20° , 742 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SNO}_3$. Ber. S 14.22, N 6.22.
Gef. » 14.06, » 6.06.

Das Acetylderivat des Vinylsulfonanilids löst sich leicht in Aceton, Benzol und heissem Alkohol, weniger leicht in Aether und ist fast unlöslich in kaltem Wasser und in Petroläther. In den kalten Alkalien ist es ebenfalls unlöslich; bei längerem Kochen mit Kali- oder Natron-Lauge wird es unter Abspaltung der Acetylgruppe gelöst.

Versuche mit Propylendisulfochlorid.

Propylendisulfonsaures Natrium und Propylendisulfochlorid haben wir nach den für die Darstellung des Natriumsalzes der Aethylendisulfosäure und des Aethylendisulfochlorids gegebenen Vorschriften dargestellt, indem Propylenbromid als Ausgangsmaterial gedient hat. — Propylendisulfochlorid wird am Besten aus Petroläther unkrystallisirt, aus dem es in glänzenden Blättchen vom Schmp. 48° erhalten wird. Gegen kaltes Wasser ist dieses Disulfochlorid recht beständig, beim Kochen mit Wasser erfolgt unter Zersetzung langsam Lösung. — In Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, viel weniger löslich ist es in Petroläther.

Propylensulfonanilid, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.SO}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$.

Der Versuch mit Anilin und Propylendisulfochlorid verläuft genau so wie der analoge mit Aethylendisulfochlorid. Löst man reines Propylendisulfochlorid (1 Mol.) in Benzol auf und bringt

zu dieser Lösung in kleinen Portionen frisch destillirtes Anilin (3 Mol.), so scheidet sich beim Umschütteln sofort salzsaures Anilin aus, und es entweicht reichlich Schwefeldioxyd. Aus der abfiltrirten Benzollösung lässt sich in der für das Vinylsulfonanilid angegebenen Weise ein Propylensulfonanilid isoliren, das am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 30-procentigem Alkohol rein erhalten wird.

0.256 g Sbst.: 0.512 μ CO₂, 0.131 g H₂O. — 0.117 g Sbst.: 0.138 g BaSO₄.
— 0.1454 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 740 mm).

C₉H₁₁O₂SN. Ber. C 54.82, H 5.58, S 16.24, N 7.10.

Gef. » 54.53, » 5.68, » 16.07, » 6.92.

Das Propylensulfonanilid krystallisirt aus Alkohol meist in Form von Nadeln, zuweilen auch in Form von Blättchen, die bei 91° schmelzen; gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Vinylsulfonanilid. Auch in Kali- oder Natron-Lauge, sowie in Ammoniak ist dieses Sulfonanilid leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch eine Säure unverändert wieder gefällt.

Propylensulfon-methylanilid, CH₃.CH:CH.SO₂.N(CH₃).C₆H₅. Auch das Methylanilin reagirt leicht mit dem Propylen-disulfochlorid, indem unter Austritt von 1 Molekül Schwefligsäure und 2 Molekülen Salzsäure ein Propylensulfonmethylanilid gebildet wird, dem wahrscheinlich die obige Zusammensetzung zukommt. Um eine gute Ausbeute an Anilid zu erzielen, muss man, nachdem die Base in die Benzollösung des Propylen-disulfochlorids eingetragen ist, das Ganze noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. Nur dann ist die Reaction zu Ende geführt. — Das rohe Anilid wird aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei das reine Derivat in farblosen Nadeln vom Schmp. 58° erhalten wird. — Auch durch Methylierung des Propylensulfonanilids haben wir dieses Methylderivat darstellen können.

0.214 g Sbst.: 0.4433 g CO₂, 0.121 g H₂O. — 0.209 g Sbst.: 0.235 g BaSO₄. — 0.167 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₀H₁₃O₂SN. Ber. C 56.87, H 6.16, S 16.16, N 6.63.

Gef. » 56.54, » 6.26, » 15.44, » 6.54.

Das Propylensulfon-methylanilid ist in Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in Petroläther, aber leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform.

Versuche mit Trimethylen-disulfochlorid.

Die Thatsache, dass das Propylen-disulfochlorid, ganz ebenso wie das Aethylen-disulfochlorid mit aromatischen Basen so ausserordentlich leicht Schwefeldioxyd abspaltet unter Bildung ungesättigter Sulfonanilide, liess die Vermuthung aufkommen, dass dieses Verhalten der beiden Disulfochloride durch die Nachbarstellung der zwei SO₂-Cl-Gruppen bedingt sei. Um dieser Frage näher zu treten, haben wir

Anilin auch auf ein solches Disulfochlorid einwirken lassen, das dieser Forderung für die Schwefligsäure-Abspaltung nicht entspricht.

Das Trimethylendisulfochlorid schien uns die geeignete Substanz für diesen Versuch zu sein, der in der That ergeben hat, dass die oben ausgesprochene Annahme richtig zu sein scheint.

Trimethylendisulfonanilid, $\text{CH}_2[\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5]_2$.

Lässt man Anilin (4 Mol.) auf das in Benzol gelöste Trimethylendisulfochlorid (1 Mol.) einwirken, so tritt in der Kälte nur ganz allmählich eine Reaction ein; doch geht dieselbe schon recht lebhaft von statten, wenn man nur ganz gelinde erwärmt. Erhitzt man 10–20 Minuten lang auf dem Wasserbade, so ist der Versuch beendet. Hierbei wird selbst beim Kochen der Benzollösung keine Spur Schwefligsäure frei. Die weitere Verarbeitung des Reactionproductes wird in der wiederholt angegebenen Weise ausgeführt. Das reine Trimethylendisulfonanilid wird durch Krystallisirenlassen des Rohproductes aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 130° erhalten. Die Ausbeute an Disulfonanilid ist meist eine recht befriedigende und kann 80 pCt. der theoretischen Menge und mehr betragen. — Auch nach Art der Phosphorylirung kann diese Verbindung dargestellt werden; auch hierbei wird keine Schwefligsäure abgespalten.

0.154 g Sbst.: 0.286 g CO_2 , 0.073 g H_2O . — 0.1452 g Sbst.: 0.1925 g BaSO_4 . — 0.203 g Sbst.: 14 ccm N (20° , 745 mm).

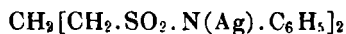
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2$. Ber. C 50.84, H 5.08, S 18.07, N 7.90.

Gef. » 50.64, » 5.25, » 18.17, » 7.73.

Das Trimethylendisulfonanilid zeichnet sich vor den im Vorhergehenden beschriebenen ungesättigten Monosulfonaniliden durch sein grosses Krystallisationsvermögen aus. Es verhält sich wie eine zweibasische Säure; der saure Charakter ist bedingt durch das Vorhandensein von zwei Sulfonimidgruppen; in Folge dessen löst es sich selbst in sehr verdünnten Lösungen der Alkalien, Alkalicarbonate und des Ammoniaks leicht auf und fällt beim Ansäuern dieser Lösungen, meist schön krystallisirt, wieder aus. Gegen wässrige Alkalien, wie auch gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure ist es selbst bei andauerndem Erhitzen äusserst beständig. Nur bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr wird es gespalten.

Von den Salzen des Trimethylendisulfonanilids wurde das Silber-salz dargestellt und zwar in der Weise, dass das Anilid in der berechneten Menge *n*-Lauge (2 Mol.) gelöst und diese Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde; hierbei wurde die Silberverbindung als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der schon beim Kochen mit Wasser unter Dunkelfärbung zersetzt wird. Eine Silberbestimmung hat er-

geben, dass der so erhaltene Niederschlag aus dem Disilbersalz des Trimethyldisulfonanilids von der Zusammensetzung



besteht.

0.287 g Sbst.: 0.108 g Ag.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}_2\text{Ag}_2$. Ber. Ag 38.03. Gef. Ag 37.62.

Trimethyldisulfon-benzylanilid, $\text{CH}_2[\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$. Trimethyldisulfonanilid lässt sich leicht benzyliren. Um das Dibenzylderivat darzustellen, löst man met. Natrium (2 At.) in absolutem Alkohol auf, fügt erst das Trimethyldisulfonanilid (1 Mol.), dann Benzylchlorid (2 Mol.) im geringen Ueberschuss hinzu und erhitzt einige Stunden unter Rückfluss. Die vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das so gewonnene Dibenzylderivat des Trimethyldisulfonanilids bildet farblose, feine Nadeln, die bei 160° schmelzen, in Wasser und in Petroläther unlöslich, in Alkohol und Aether schwer, dagegen in Aceton leicht löslich sind.

0.1745 g Sbst.: 0.1545 g BaSO_4 . — 0.162 g Sbst.: 7 ccm N (17° , 750 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. S 11.98, N 5.24.

Gef. » 12.10, » 5.22.

Trimethyldisulfon-acetanilid, $\text{CH}_2[\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$, entsteht bei 6-stündigem Kochen des Trimethyldisulfonanilids mit Essigsäureanhydrid; die Isolirung des Diacetylderivates geschieht nach dem für das Vinylsulfon-acetanilid angegebenen Verfahren.

0.1935 g Sbst.: 0.211 g SO_4Ba . — 0.108 g Sbst.: 6.2 ccm N (25° , 740 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$. Ber. S 14.61, N 6.39.

Gef. » 14.93, » 6.20.

Das Trimethyldisulfon-acetanilid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Prismen, die bei 176° schmelzen; gegen die bekannten Lösungsmittel verhält es sich genau so wie das im Vorhergehenden beschriebene Dibenzylderivat. Durch Kochen mit den Alkalien wird es verseift.

Während es leicht gelingt, das Trimethyldisulfonanilid mit Hilfe von Monohalogenalkylen zu alkyliren, ist es uns nicht geglückt, in entsprechender Weise die Reactionen mit Dihalogenverbindungen, wie mit Methylenjodid, Aethylen- und Trimethylen-Bromid zu verwirklichen. Hierbei trat wohl immer Reaction ein, aber nicht in dem gewünschten Sinne unter Ringschluss; stets wurden amorphe, halogenhaltige und nicht einheitlich zusammengesetzte Verbindungen erhalten, auf deren weitere Untersuchung daher verzichtet wurde.

Aethylsulfonanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Aethylsulfochlorid reagirt in Benzollösung gerade so leicht mit Anilin, wie die bereits beschriebenen Sulfochloride; zur Beendigung der Reaction ist ein kurzes Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbade nothwendig; die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes ist die gleiche, wie beim Vinylsulfonanilid. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zusatz von Wasser zur Lösung, wird das Aethylsulfonanilid in farblosen Nadeln vom Schmp. 55° erhalten.

0.318 g Sbst.: 0.604 g CO_2 , 0.174 g H_2O . — 0.253 g Sbst.: 16.2 ccm N (15° , 738 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$. Ber. C 51.97, H 5.94, N 7.57.

Gef. » 51.76, » 6.07, » 7.28.

Das Aethylsulfonanilid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser nur wenig, aber in Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform leicht löslich. Als saure Verbindung löst es sich in den Alkalien und in Ammoniak leicht auf und wird aus diesen Lösungen beim Uebersättigen mit einer Mineral- oder mit Essig-Säure unverändert ausgefällt.

Aethylsulfon-benzylanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Aethylsulfonanilid lässt sich gerade so leicht alkyliren wie das Vinylsulfonanilid. Zur Darstellung des Benzylderivates wurde nach dem Verfahren gearbeitet, das zur Herstellung des Vinylsulfonbenzylanilids gedient hat. Die Ausbeute an reinem Aethylsulfonbenzylanilid erreicht hierbei fast den theoretischen Werth. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 100° schmelzen.

0.146 g Sbst.: 0.3459 g CO_2 , 0.083 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 0.1665 g SO_4Ba . — 0.218 g Sbst.: 9.55 ccm N (18° , 738 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{SN}$. Ber. C 65.45, H 6.18, S 11.72, N 5.09.

Gef. » 65.27, » 6.31, » 11.75, » 4.88.

In heissem Alkohol und in Benzol ist das Benzylderivat leicht löslich, besonders leicht in Aceton und Chloroform, weniger leicht in Aether und fast unlöslich in Wasser.

Aethylsulfon-acetanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Aethylsulfonanilids mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss; nach den wiederholt gemachten Angaben wird das Acetylderivat aus dem Reactionsproduct abgeschieden und rein dargestellt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in rhombischen Blättchen vom Schmp. 110° .

0.223 g Sbst.: 0.4311 g CO_2 , 0.118 g H_2O . — 0.142 g Sbst.: 0.1445 g SO_4Ba . — 0.215 g Sbst.: 11.4 ccm N (15° , 735 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{SN}$. Ber. C 52.86, H 5.72, S 14.09, N 6.16.

Gef. » 52.72, » 5.82, » 13.97, » 6.00.

Das Aethylsulfon-acetanilid ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Benzol schwer, in Aceton und heissem Alkohol aber leicht löslich. Die Alkalien wirken auf dasselbe in der Kälte nicht ein; bei längerem Kochen geht es aber unter Abspaltung der Acetylgruppe in Lösung.

Freiburg i/B., September 1901.

**514. Ludwig Knorr und Hermann Matthes:
Ueber das Dimethyläthanolamin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. October 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 14. October von Hrn. O. Diels.)

Die Darstellung des reinen Dimethyläthanolamins bietet gewisse Schwierigkeiten, auf die schon von Ladenburg¹⁾, der die Base zuerst isolirt hat, hingewiesen worden ist. Er konnte, wie er angiebt, auch bei Benutzung grösserer Mengen von Ausgangsmaterial nicht zu einem gut siedenden Producte kommen, »weil die Base weder durch Kali noch durch Natrium vollständig vom Wasser befreit werden konnte.« Die Analyse einer zwischen 130—140° siedenden Portion ergab dementsprechend einen etwa 2 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

Aehnliche Erfahrungen machte der Eine²⁾ von uns, als er die Base als Spaltungsproduct des Morphins isolirte. Die damals gewonnene kleine Menge der Base konnte selbst durch Destillation über Baryumoxyd nicht völlig wasserfrei erhalten werden.

Wegen dieser der völligen Reinigung der Base entgegenstehenden Schwierigkeiten sind die physikalischen Constanten des Dimethyläthanolamins bis jetzt nicht genauer ermittelt worden.

Wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen, nachdem durch den Einen³⁾ von uns inzwischen ein bequemes Verfahren zur Darstellung der Hydramine ausgearbeitet worden ist.

Es ist leicht, durch Addition von Aethylenoxyd an Dimethylamin nach diesem Verfahren grössere Mengen des Dimethyläthanolamins zu gewinnen. Entsprechend den früher gewonnenen Erfahrungen⁴⁾ erfolgt die Vereinigung von Aethylenoxyd und Dimethylamin ausserordentlich langsam bei Ausschluss von Wasser, sehr leicht und rasch dagegen in wässriger Lösung.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 14, 2408 [1881].

²⁾ Knorr, diese Berichte 22, 1115 [1889].

³⁾ Knorr, diese Berichte 30, 910 [1897].

⁴⁾ Knorr, diese Berichte 32, 729 [1899].