

87. O. Hinsberg: Notiz über die Methylierung des Dibenzolsulfonbenzidins.

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Vor einer Reihe von Jahren (Ann. d. Chem. 272, 229) beschrieb ich die Methylierung des Dibenzolsulfonbenzidins mittelst Natronlauge, Aethylalkohol und Jodmethyl im offenen Gefäss auf dem Wasserbade, welche zu einem Dimethyl-dibenzolsulfonbenzidin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, vom Schmp. 179—180° führte.

Kürzlich haben nun Willstätter und Kalb (diese Berichte 37, 3773 [1904]) die Methylierung nach einer anderen Methode, nämlich mit Methylsulfat und Natronlauge bei Gegenwart von Aceton und bei Zimmertemperatur, vorgenommen. Das hierbei entstehende Dimethylderivat zeigte einen um 10° höheren Schmelzpunkt.

Da eine Verschiedenheit der beiden Producte hiernach nicht ausgeschlossen war, habe ich meine früheren Versuche wiederholt, konnte aber zunächst nur constatiren, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge im offenen Gefäss, unter Anwendung von Methyl- oder Aethyl-Alkohol als Lösungsmittel, stets Körper entstehen, welche auch nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol und Essigsäure gegen 178° schmelzen, also ungefähr den Schmelzpunkt des früher erhaltenen Products zeigen.

Als jedoch die Methylierung des Dibenzolsulfonbenzidins unter Druck bei 100° vorgenommen wurde, ergab sich sofort der von Willstätter beobachtete Schmp. 189—190°.

3 g Dibenzolsulfonbenzidin werden in 50 ccm Wasser suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge 10-proc. Natronlauge in Lösung gebracht; dann fügt man 20 ccm Methylalkohol, sowie Jodmethyl in geringem Ueberschuss hinzu und erhitzt etwa 3 Stunden in der Druckflasche im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird nochmals mit einigen ccm 10-procentiger Natronlauge, sowie der entsprechenden Menge Jodmethyl versetzt und dann auf's neue 2 Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct wird zunächst aus starker Essigsäure, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die mittelst Jodmethyl und Methylsulfat hergestellten Dimethylproducte sind also identisch.

Ferner ergibt sich, dass die Alkylierung solcher complicirter Sulfonamide durch Halogenalkyl bei 100° unter Druck auszuführen ist. Im anderen Falle — beim Arbeiten im offenen Gefäss — entstehen leicht unvollständig alkylirte Producte, deren Reinigung schwierig ist, wie dies beim Dibenzolsulfonbenzidin offenbar der Fall ist.

Dass es zweckmässig ist, den dem Halogenalkyl entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel zuzusetzen, ist bekannt und dürfte sich auch hier empfehlen.

Freiburg i. B.