

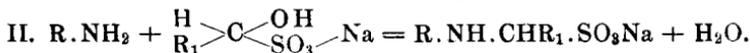
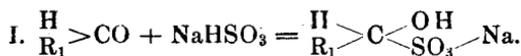
457. H. Bucherer und A. Schwalbe:

Ueber ω -Sulfonsäuren und ω -Cyanide aromatischer Amine¹⁾.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juli 1906.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Verfahren, über das H. Bucherer vor mehreren Jahren eine vorläufige Mittheilung²⁾ veröffentlicht hat, und welches darin besteht, dass man Aldehyd Bisulfite auf Amine einwirken lässt und die dabei entstehenden sogenannten ω -sulfonsauren Salze mit Cyankalium behandelt. Diese Reactionen lassen sich durch die folgenden drei Gleichungen ausdrücken, in denen R ein Aryl und R₁ ein Aryl, ein Alkyl oder Wasserstoff bedeutet:



Die für die Technik wichtigsten Vertreter der als Endproducte entstehenden Nitrile sind das ω -Cyan-methylanilin und die ω -Cyan-methylantranilsäure, $\text{HOOC.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CH}_2.\text{CN}$, die sich leicht und quantitativ zu den entsprechenden Carbonsäuren verseifen lassen und daher eine gewisse Bedeutung für die Indigofabrication besitzen.

Ueber die den Gegenstand dieser Mittheilung betreffende Literatur haben H. Bucherer und A. Grolée bereits bei früherer Gelegenheit³⁾ das Wesentlichste erwähnt. Auch können wir, im Hinblick auf die Veröffentlichung von E. Knoevenagel: »Ueber alky-

¹⁾ In Folge des Ueberganges des Hrn. A. Schwalbe in die Technik ist die Veröffentlichung dieser Untersuchung, die bereits im März 1905 abgeschlossen war, verzögert worden. Wir möchten nicht verfehlen, an dieser Stelle unserem verehrten Fachgenossen, Hrn. E. Knoevenagel, für sein freundliches Entgegenkommen in der Prioritätsfrage unseren verbindlichsten Dank auszusprechen, obwohl wir sachlich uns seinen Darlegungen (siehe diese Berichte 38, 217 ff. [1905]) nicht in allen Punkten anzuschließen vermögen.

²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 1902, 70. D. R.-P. 15790, 14. November 1901. Aus dem Pli cacheté No. 1170 vom 6. März 1900, niedergelegt bei der industriellen Gesellschaft von Mülhausen i. E. (siehe deren Bericht 75, 379 [1905]), geht hervor, dass Robert Lepetit der Erste gewesen ist, der die Einwirkung von Cyaniden auf ω -sulfonsaure Salze untersucht hat.

³⁾ Diese Berichte 39, 986—1013 [1906].

lirte Amino-acetonitrile«¹⁾, im experimentellen Theile unserer Abhandlung Kürzungen²⁾ eintreten lassen, sofern es sich nicht um die Schilderung solcher Versuche handelt, die mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer technischen Ausgestaltung unseres »Cyanid-Verfahrens« unternommen wurden und in dieser Hinsicht zu neuen Ergebnissen führten, insbesondere in quantitativer Beziehung, die einen tieferen Einblick in die Reaction gewähren.

Die sämmtlichen, in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Umsetzungen, nämlich

a) die Condensation der Aldehyd-Bisulfite mit den Aminen und
 b) die Einwirkung des Cyankaliums auf die ω -sulfonsauren Salze wurden in der Weise bewirkt, dass die einzelnen Componenten in möglichst gleichen molekularen Mengen mit einander in Reaction traten³⁾. So wurde besonders ein Ueberschuss an Bisulfit vermieden und ebenso die Anwesenheit von freiem Aldehyd, der durch Bildung der Schiff'schen Basen oder andere Nebenreactionen die Ausbeuten herabsetzen konnte. Wie aus dem experimentellen Theile hervorgeht, liess sich ein nahezu quantitativer Reactionsverlauf deshalb erzielen, weil die Beständigkeit der Aldehyd-Bisulfite eine grosse ist und ihre Bildung fast durchgehends in sehr glatter Weise erfolgt. Ein Ueberschuss an Aldehyd Bisulfiten beschleunigt selbstverständlich die Entstehung der ω -sulfonsauren Salze. In diesem Falle mussten jedoch die ω -sulfonsauren Salze vor der Umsetzung mit Cyankalium isolirt werden, da auch die Aldehyd-Bisulfite mit den Cyaniden unter Bildung der entsprechenden Cyanhydrine reagiren. In manchen Fällen erfolgt die Condensation der Aldehyd-Bisulfite mit solcher Leichtigkeit, dass mono- ω -sulfonsaure Salze aus Diaminen nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln zu erhalten sind.

Die als typische Vertreter gewählten Aldehyde, Formaldehyd und Benzaldehyd, zeigen gewisse Unterschiede, einmal in der verschiedenen Leichtigkeit, mit der ihre Bisulfitverbindungen mit Aminen reagiren — Formaldehyd-Bisulfit erwies sich als bedeutend reactionsfähiger —, andererseits ist Benzaldehyd-Bisulfit, wohl in Folge des grösseren Atomcomplexes, leichter zersetzlich und erleidet also, wenn auch nur im geringen Maasse, die von Schiff⁴⁾ für alle Aldehyd-Bisulfite angenommene Spaltung beim Zusammenbringen mit organischen Basen unter Bildung von Anhydroverbindungen und Sulfiten.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4073—4087 [1904].

²⁾ Näheres findet sich in der Dissertation des Hrn. A. Schwalbe, genehmigt von der Techn. Hochschule Dresden am 23. Februar 1906.

³⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 210, 123 [1881].

So entstehen z. B. durch Einwirkung von Benzaldehyd-Bisulfit auf Phenylhydrazin, ebenso wie auf α -Naphtylamin, schon in der Kälte die entsprechenden Benzylidenverbindungen, während das bei niedrigen Temperaturen in normaler Weise sich bildende β -methylnaphtylamin- ω -sulfonsaure Natrium erst beim Erwärmen auf ca. 60° den Beginn einer Spaltung in Sulfit und die Anhydroverbindung erleidet. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den verschiedenen untersuchten Aminen besteht nicht. Je leichter die Bildung des ω -sulfonsauren Salzes stattfindet (d. h. je niedriger die Reactionstemperatur), um so leichter setzt dieses sich auch wieder mit Cyankalium um; aber um so unbeständiger sind auch die entstandenen Nitrile. Die Anwesenheit eines sauren Restes im Benzol- oder Naphtalin-Kern, z. B. NO_2 , SO_3Na u. s. w., scheint die Beständigkeit der ω -sulfonsauren Salze bedeutend zu erhöhen.

Experimenteller Theil.

1. Methylanilin- ω -sulfonsaures Natrium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_2\text{.SO}_3\text{Na}$.

Um die Condensation bezüglich ihres quantitativen Verlaufs zu untersuchen, verfahren wir folgendermaassen:

$\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfit wurde unter ständigem Rühren mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Anilin unter Zugabe von 150 ccm Wasser langsam auf 75° erwärmt. Bei 55° verschwand plötzlich das noch als Oel aufschwimmende Anilin. Nach dem Erkalten schieden sich glänzende Blättchen ab, die abgesaugt und mit Aether nachgewaschen wurden. Nachdem noch die Mutterlauge mit frischem Aether ausgeschüttelt worden war, wurde der Aether im Scheidetrichter mit überschüssiger Salzsäure versetzt und der salzsaure Auszug auf 100 ccm aufgefüllt. Davon wurden 10 ccm unter Eiskühlung diazotirt und mit R-Salz gekuppelt. Die so entstandene Farbstofflösung wurde im Colorimeter verglichen mit einer ebenso hergestellten Farbstofflösung, deren Gehalt an Anilin bekannt war. Es enthielten danach die 10 ccm des salzsauren Auszuges 0.01 g Anilin, sodass im ganzen 0.1 g Anilin mit Aether ausgezogen war. Dies würde einer Ausbeute von 99.5 pCt. an ω -sulfonsaurem Natrium entsprechen; die Reaction war demnach nahezu quantitativ verlaufen.

Ein zweiter Ansatz wurde auf dem Wasserbade unter Rühren auf 55° erwärmt; bei dieser Temperatur verschwand auch hier wieder plötzlich das Anilin. Nach dem Erkalten wurde das freie Anilin bestimmt: 0.35 g.

Bei Ausführung des Versuches bei Zimmertemperatur und unter Beibehaltung der oben angeführten Mengenverhältnisse schieden sich bereits nach 3 Stunden glänzende Blättchen des ω -sulfonsauren Natriums ab; nach 20-stündigem Rühren und 12-stündigem Stehen waren noch 0.17 g Anilin vorhanden.

a) Verhalten gegen Wasserdampf.

Die Bildung des monomethylanilin- ω -sulfonsauren Natriums verläuft praktisch quantitativ und ebenso die des dimethylanilin- ω -sulfonsauren Na-

triums, wie weiter unten beschrieben wird. Dagegen wirkt Formaldehyd-Bisulfit auf Dimethylanilin nicht ein. Liegt daher ein Gemisch von Anilin, Monomethylanilin und Dimethylanilin vor, so lässt sich letzteres leicht vollkommen rein aus dem Gemisch extrahieren, nachdem man mit einem Ueberschuss von Formaldehyd-Bisulfit auf 60° erwärmt hat. Um zu versuchen, ob auch ein Abtreiben des Dimethylanilins mit Wasserdampf möglich sei, wurden 10 g ω -sulfonsaures Natrium = 4.45 g Anilin in einem Kolben mit Wasserdampf behandelt und im Destillat das übergegangene Anilin colorimetrisch bestimmt.

| | Destillat | Anilin |
|------|-----------|--------|
| I. | 500 ccm | 2.50 g |
| II. | 720 » | 0.90 » |
| III. | 780 » | 0.55 » |
| IV. | 1240 » | 0.30 » |
| | | 4.25 g |

Es waren also 95.5 pCt. des angewandten Anilins abgespalten und übergetrieben worden; hierbei werden Anilin und Formaldehyd-Bisulfit zurückgebildet. Giebt man nämlich zu dem nach dem Abtreiben von Anilin zurückbleibenden Kolbeninhalt 4 g Anilin, so bildet sich wieder ω -sulfonsaures Natrium.

Auch der Versuch, durch einen 50-procentigen Ueberschuss von Formaldehyd-Bisulfit die Aufspaltung zu verhindern, misslang, wie nach den ersten Versuchen kaum anders zu erwarten war.

b) Einfluss der Temperatur.

Es musste für die Darstellung des Nitrils von Bedeutung sein, die Menge des bei verschiedenen Temperaturen abgespaltenen Anilins kennen zu lernen:

10 g reines ω -sulfonsaures Natrium wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 150 ccm Toluol darüber geschichtet und bei aufgesetztem Kühler die Temperatur nach je 30 Minuten um 10° gesteigert. Zur Bestimmung des Anilins wurden jedes Mal 10 g Toluol herausgenommen und in diesem das Anilin colorimetrisch bestimmt. Es wurden gefunden:

| Nach 30 Minuten bei | Temperatur | Anteil | des angewandten Anilins. | | | | |
|---------------------|------------|--------|--------------------------|------|------|---|---|
| » | » | » | 40° | 0.42 | pCt. | | |
| » | » | » | 50° | 1.5 | » | » | » |
| » | » | » | 60° | 2.7 | » | » | » |
| » | » | » | 70° | 3.4 | » | » | » |
| » | » | » | 80° | 3.7 | » | » | » |
| » | » | » | 90° | 5.6 | » | » | » |
| » | » | » | 98° | 12.3 | » | » | » |

c) Verhalten gegen Säuren.

Die nachfolgenden Versuche bezwecken die Untersuchung der Beständigkeit des ω -sulfonsauren Natriums gegenüber Säuren¹⁾; als Maassstab wurde die Oxydirbarkeit der Reactionsflüssigkeit durch Jod benutzt.

¹⁾ Vergl. Eibner und Hofer, Ann. d. Chem. 316, 127 [1901].

4.18 g ω -sulfonsaures Natrium = $^{1}_{50}$ Mol.-Gew. und 40 ccm n -Salzsäure wurden auf 100 ccm aufgefüllt und hiervon je 10 ccm titrirt:

| | 10 ccm erforderten | |
|-----------------|--------------------|--|
| sofort titrirt | I. 2.7 | II. 2.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, |
| nach 14 Stunden | 6.2 | 6.1 » » |
| » 17 » | 6.3 | 6.2 » » |
| » 24 » | 7.0 | 7.0 » » |

Demnach waren innerhalb 55 Stunden nur 17.5 pCt. zersetzt.

Gegen Essigsäure ist das ω -sulfonsaure Salz bedeutend beständiger. Bei demselben Ueberschuss an Essigsäure erforderten

| | |
|-----------------------|-------------------------------------|
| 10 ccm sofort titrirt | 0.25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, |
| nach 7 Stunden | 0.30 » » |

also nur 0.5 pCt. der der angewandten Schwefligsäure entsprechenden Menge Jod.

d) Verhalten gegen salpetrige Säure.

Die Ermittlung des nicht mit Formaldehydbisulfit in Reaction getretenen Amins würde bedeutend schneller ausgeführt werden können, wenn man das Amin bei Gegenwart des entsprechenden ω -sulfonsauren Natriums colorimetrisch bestimmen könnte: Es wurden 2 Lösungen a und b verwendet, von je 1000 ccm; Lösung a enthaltend 1 g Anilin, Lösung b 2.35 g ω -sulfonsaures Natrium = 1 g Anilin. Von jeder Lösung wurden 5 ccm genommen, zusammen diazotirt und mit R-Salz gekuppelt. Die so erhaltene Farbstofflösung wurde verglichen mit einer solchen, die bereitet war aus 5 ccm der reinen Anilinslösung a. 100 ccm letzterer Farbstofflösung entsprachen 75 und 77 ccm der vorher ebenfalls auf 100 ccm aufgefüllten Farbstofflösung aus Lösung a + Lösung b. Da mithin 100 ccm Farbstoff aus Lösung a + Lösung b = ca. 130 ccm Farbstoff aus Lösung a sind, so hat die ω -Sulfonsäure aus Lösung b bei diesem Versuch ganz wesentlich, d. h. zu etwa 30 pCt., an der Farbstoffbildung theilgenommen. Dies bestätigte der nächste Versuch, bei dem 22 bzw. 21 ccm der Farbstofflösung aus Lösung a gleich waren den 100 ccm der aus Lösung b (allein) durch Diazotiren und Kuppeln mit R-Salz erhaltenen Farbstofflösung.

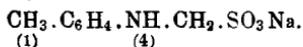
2. ω -Cyan-methylanilin, $C_6H_5.NH.CH_2.CN$.

Condensation des Anilins mit Formaldehydbisulfit bei 60° ; Temperatur der Lösung des ω -sulfonsauren Natriums zu Beginn der Einwirkung des Cyankaliums 82° . Ausbeute ca. 95.4 und 98 pCt., in ziemlich guter Uebereinstimmung mit dem aus der Tabelle unter 1b sich ergebenden Werth $100 - 3.7 = 96.3$.

Zum Vergleich wurde die Darstellung des Nitrils nach dem D. R.-P. 132621 ausgeführt. $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. der Anhydrobase, nach der Vorschrift von Hofer (l.c.) erhalten, wurde mit 1 Mol.-Gew. Bisulfit bei 50° stark durchgerührt. Nach 8-stündigem Rühren war noch immer eine bedeutende Menge von noch nicht gelöstem Anhydroformaldehydanilin vorhanden, die erst bei der in der Patentschrift angegebenen Temperatur von $80-90^\circ$ vollständig verschwand. Bei dieser Temperatur wurden 34 g 98-proc. Cyankalium = $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew., in

Wasser gelöst, zugegeben. Das Nitril schied sich sofort ab; gleichzeitig aber entwich in Folge der sauren Reaction der Lösung eine grosse Menge Blausäure. Ausbeute 53 g = 80.3 pCt. der theoretischen Menge.

3. Monomethyl-*p*-Toluidin- ω -sulfonsaures Natrium,



$\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. *p*-Toluidin, fein gerieben, wurde mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehydbisulfid und 100 ccm Alkohol (40 proc.) versetzt. Nach 1-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur schieden sich farblose Blättchen ab. Nach 5 Stunden wurden auf bekanntem colorimetrischem Wege noch 1.5 g *p*-Toluidin gefunden, nach 18 Stunden 0.21 g. Nun wurde mit 96-proc. Alkohol gefällt, abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Natriumsalz in schönen, grossen Tafeln aus, die sich in Wasser spielend lösen. In feuchtem Zustande zersetzen sie sich an der Luft unter Gelbfärbung. Gegen Säuren und Alkalien ist das ω -sulfonsaure Natrium aus *p*-Toluidin unbeständig.

0.1445 g Sbst, im Vacuumexsiccator getrocknet: 0.0456 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3\text{Na}$. Ber. Na 10.3. Gef. Na 10.22.

4. ω -Cyan-Methyl-*p*-toluidin.

Zur Umsetzung des ω -sulfonsauren Salzes mit Cyankalium wurde 3 Mir. auf 80° erwärmt. Die Nitrilbildung beginnt schon bei 60—70°; bei dieser Temperatur jedoch erfordert die Umsetzung längere Zeit. Ausbeute 82 pCt.

5. Monomethyl-*o*-Toluidin- ω -sulfonsaures Natrium.

$\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. *o*-Toluidin und concentrirte Formaldehydbisulfidlösung bei Zimmertemperatur verrührt, erstarrten plötzlich nach ca. 1 Stunde zu einem Krystallbrei, in welchem noch 0.1 g *o*-Toluidin vorhanden waren. Aus 95-proc. Alkohol krystallisirt das Natriumsalz in farblosen, glänzenden Prismen. Aus Wasser, in welchem es sich mit der grössten Leichtigkeit löst, fällt es auf Zusatz von Alkohol meistens in flockiger Form aus. Das Baryumsalz scheidet sich auf Zusatz von Baryumchlorid in Tafeln aus, die weniger veränderlich sind, als das ω -sulfonsaure Natrium, das schon nach kurzer Zeit beim Liegen an der Luft violett gefärbt wird.

0.0861 g Sbst.: 0.1354 g CO_2 , 0.0324 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NSO}_3\text{Na}$. Ber. C 43.05, H 4.48.

Gef. » 42.89, » 4.18.

6. ω -Cyan-Methyl-*o*-toluidin.

Die Nitrilabscheidung beginnt schon bei 50° und ist bei 65° beendet. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Nitrils erhält man das salzsaure Salz in glänzenden, farblosen Blättern, die an der Luft Salzsäure abgeben und beim Zusammenbringen mit Wasser das Nitril wieder als Oel abscheiden.

7. Monomethyl-*o*-Anisidin- ω -sulfonsaures Natrium.

Nach 6-stündigem Rühren des Gemisches aus äquimolekularen Mengen *o*-Anisidin und Formaldehydbisulfit bei Zimmertemperatur schied sich das ω -sulfonsaure Natrium in Form von Blättern ab. Freies Anisidin wurde in einer Menge von 0.25 g nachgewiesen. In heissem, ca. 80-proc. Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt hieraus beim Erkalten in dichten, voluminösen Blättern. Gegen verdünnte Mineralsäuren ist das ω -sulfonsaure Natrium bei ca. 20° beständig, während die Diazotirung und Kuppelung mit R-Salz einen Farbstoff giebt.

0.3078 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 763 mm). — 0.3306 g Sbst.: 0.0947 g Na₂SO₄.

C₈H₁₀O₄NSNa. Ber. N 5.86, Na 9.62.

Gef. » 5.62, » 9.28.

8. ω -Cyan-Methyl-*o*-anisidin.

Umsetzung des ω sulfonsauren Natriums mit Cyankalium bei 90°. Beim Erkalten krystallisirt das Nitril in derben, glänzenden Prismen aus. In Alkohol, Benzol, Pyridin, Aceton und Aether ist es leicht löslich, schwer in Ligroin und Petroläther. Schmp. 68°.

9. Monomethyl-*p*-Nitroanilin- ω -sulfonsaures Natrium.

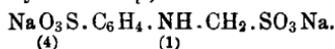
35 g Nitroanilin = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. wurden mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehydbisulfitlösung und 200 ccm 50-proc. Alkohol bei Zimmertemperatur durchgerührt: nach 16 Stunden waren noch ca. 22 g *p*-Nitroanilin vorhanden, ebenso nahm die Menge beim Erhitzen auf 60° nicht merklich ab. Erst beim Kochen ging alles in Lösung, und bald krystallisirten gelbe Nadeln aus. Nach 6-stündigem Kochen wurden die reichlich abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und die Mutterlauge zur Trockne gedampft. Beide Portionen, im Soxhlet mit Aether extrahirt, ergaben 3.0 g *p*-Nitroanilin vom Schmp. 143° (Hübner 147°).

In kaltem Wasser ist das ω -sulfonsaure Natrium ziemlich schwer löslich; am besten lässt es sich aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiren, aus dessen heiss gesättigter Lösung grosse, gelbe Nadeln sich abscheiden. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und gegen verdünnte Mineralsäuren sehr beständig (keine Abspaltung von Schwefligsäure in der Kälte). Mit Natriumnitrit + Salzsäure versetzt und mit R-Salz gekuppelt, entsteht kein Farbstoff.

0.1191 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 760 mm). — 0.3514 g Sbst.: 31.5 ccm N (17°, 749 mm).

C₇H₇O₅N₂SNa. Ber. N 11.02. Gef. N 10.72, 10.25.

Das Nitril konnte trotz verschiedener Variationen der Darstellung nicht erhalten werden, es wurde stets nur Nitroanilin zurückgewonnen.

10. Monomethylanilin-*p*, ω -disulfonsaures Natrium,

(4) (1)

63 g = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. 92.5-proc. sulfanilsaures Natrium wurden mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehydbisulfitlösung 5 Stunden kalt durchgerührt. Da eine directe Bestimmung des sulfanilsauren Natriums durch Diazotirung und Combinirung aus

den früher mitgetheilten Gründen nicht angängig erschien, so wurde eine indirecte Methode angewandt; es wurden nämlich noch 6 g *o*-Toluidin zugesetzt. Die colorimetrische Bestimmung ergab nach einiger Zeit noch 2.35 g *o*-Toluidin, nach Zusatz von weiteren 3 g *o*-Toluidin und 5-stündigem Rühren noch 5.2 g der Base. In Reaction getreten waren also $6 + 3 - 5.2 = 3.8$ g *o*-Toluidin. Es waren demnach noch 13 pCt. des angewandten Formaldehydbisulfits vorhanden, als *o*-Toluidin zugegeben wurde.

Quantitative Ausbeuten erhält man übrigens beim Kochen der molekularen Mengen von sulfanilsaurem Natrium und Formaldehydbisulfid.

Wie der Eintritt einer Methoxyl- bezw. Nitro-Gruppe in den Benzolkern die ω -Sulfonsäuren aus *o*-Anisidin und *p* Nitranilin beständig gemacht hatte, so auch hier in noch erhöhtem Maasse die *p*-ständige Sulfongruppe. Erst mit concentrirten Mineralsäuren wird Sulfanilsäure aus einer concentrirten, wässrigen Lösung des ω -sulfonsauren Natriums ausgefällt; auch lässt letzteres sich, wie sich später zeigte, nicht diazotiren.

0.4035 g bei 110° getr. Subst.: 14.2 ccm N (18°, 764 mm).

$C_7H_7O_6NS_2Na_2$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.1.

Das Nitril konnte auch aus diesem ω -sulfonsauren Natrium nicht erhalten werden.

Diamine.

Von besonderem Interesse musste es sein, zu untersuchen, ob die Condensationsproducte aus 1 Mol. Diamin + 2 Mol. Formaldehydbisulfid zu erhalten wären. Es stellte sich heraus, dass die Di- ω -sulfonsäuren sehr leicht erhältlich sind, dass dagegen immer ein Ueberschuss des freien Diamins vorhanden sein musste, wenn die Mono- ω -sulfonsäuren entstehen sollen. Auch erwies es sich als vortheilhaft, das Diamin in gelöster Form anzuwenden.

11. Di- ω -Cyan-Dimethyl-*m*-toluylendiamin,



32 g *m*-Toluylendiamin wurden mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Formaldehydbisulfidlösung bei Zimmertemperatur 5 Stunden durchgerührt. Da freies *m*-Toluylendiamin in dem Ansatz nicht mehr vorhanden war, wurden noch 2 g *m*-Toluylendiamin zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden wurden noch 0.56 g, nach 8 Stunden 0.45 g *m*-Toluylendiamin in der Reactionsflüssigkeit bestimmt. Eine weitere Abnahme fand nun nicht mehr statt. Aus den angeführten Zahlen berechnet sich, dass neben dem di- ω -sulfonsauren Salz sich (ca. 10 pCt) mono- ω -sulfonsaures Natrium gebildet hat. Die beiden Salze lassen sich am besten durch fractionirtes Fälln mit Alkohol trennen. Fügt man zu einer concentrirten Lösung vorsichtig Alkohol, so fällt das Di-Natriumsalz in Form sternförmig gruppirter Nadeln aus.

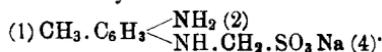
Das Diacetonitrilderivat wurde durch 5 Minuten langes Kochen einer Lösung erhalten, die $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. des di- ω -sulfonsauren Natriums und $\frac{1}{5}$ Mol.-Gew. Cyankalium enthielt. Das als dickes Oel abgeschiedene Nitril wurde mit Wasser und wenig Aether ausgewaschen. Aus Pyridin und Methylalkohol krystallisirt das Nitril in schwach gelb gefärbten Nadeln. Es löst sich leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; concentrirte Kalilauge verseift das Nitril in der Hitze unter stürmischem Aufbrausen und starker Ammoniakentwicklung. Schmp. 207°. Ausbeute: 16.5 g statt 20.3 g = 81 pCt. der Theorie.

0.1121 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.2716 g CO₂, 0.06 g H₂O.

C₁₁H₁₂N₄. Ber. C 66.00, H 6.00.

Gef. » 66.08, » 5.95.

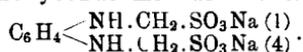
12. Monomethyl-*m*-Toluyldiamin- ω -sulfonsaures Natrium,



32 g *m*-Toluyldiamin = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. + 1.5 g = 4.5 pCt. Ueberschuss wurden in 50-procentigem Alkohol gelöst, und unter Rühren allmählich $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfitlösung zufließen gelassen. Nach 8 Stunden waren 4.7 g der freien Base vorhanden, die auch bei längerem Rühren und Erwärmen auf 50° nicht abnahmen. Es hatten sich also 90 pCt. des angewandten *m*-Toluyldiamins zu mono- ω -sulfonsaurem Natrium, ca. 10 pCt. zu di- ω -sulfonsaurem Natrium umgesetzt. Das mono- ω -sulfonsaure Natrium krystallisirt in diagonal übereinander gelagerten Nadeln aus 80-procentigem Alkohol. Die freie Amidogruppe lässt sich leicht diazotiren und giebt z. B. mit *R*-Salz gekuppelt einen blaustichig rothen Farbstoff.

Beim Erwärmen mit der berechneten Menge Cyankalium schied sich bei 60° das Nitril ölig ab, das aber nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

13. Dimethyl-*p*-Phenylendiamin-di- ω -sulfonsaures Natrium,



27.5 g *p*-Phenylendiamin = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. wurden mit 50 ccm Wasser und $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfit bei Zimmertemperatur durchgerührt; nach kurzer Zeit ging alles Diamin in Lösung, und nach 5 Stunden erstarrte das Reactionsproduct zu einem dicken Brei weisser Blättchen, der nur noch geringe Spuren von *p*-Phenylendiamin enthielt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in rhombischen Tafeln; schon geringe Mengen von Alkohol fallen es leicht aus. Gegen verdünnte Säuren und Natriumnitrit + Salzsäure ist es beständig.

0.1606 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 757 mm).

C₈H₁₀O₆N₂S₂Na₂. Ber. N 8.2. Gef. N 8.4.

14. ω -Cyan-Monomethyl-*p*-phenylendiamin.

In der Absicht, das Diacetonitril darzustellen, wurde $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamin mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfitlösung bei 60° so lange gerührt, bis kein freies Diamin mehr nachweisbar war. Auf Zusatz von 35 g Cyankalium, in Wasser gelöst, schied sich erst bei 100° ein in Tafeln kry-

stallisirender Körper aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz derselbe bei 168°, während das rohe Dinitril nach der Patentanmeldung F. 16260 der Höchster Farbwerke bei 170–171° schmilzt. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt der Körper reichlich Ammoniak; diazotirt kuppelt er mit *R*-Salz leicht zu einem ziemlich rein rothen, schwer löslichen Farbstoff; schon in der Kälte löst er sich ziemlich reichlich in verdünnter Salzsäure, aus der er durch Zusatz von Natronlauge unverändert ausfällt. Aus diesen Reactionen geht hervor, dass er einerseits ein Nitril ist, andererseits eine freie Amidogruppe besitzt, also das Monoacetonitril des *p*-Phenylendiamins darstellt, wie es auch die Analyse bestätigte:

0.1313 g Subst.: 0.3134 g CO₂, 0.07 g H₂O.

C₈H₉N₃. Ber. C 65.3, H 6.12.

Gef. » 65.1, » 5.92.

Das Diacetonitril konnte trotz verschiedentlich angestellter Versuche nicht erhalten werden; stets resultirte ein Körper, der bei 168° und darunter schmolz.

15. Monomethyl-*p*-Phenylendiamin-*ω*-sulfonsaures Natrium,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$
 (4) (1)

28 g *p*-Phenylendiamin = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. + 2 pCt. Ueberschuss wurden in 50-procentigem Alkohol gelöst und unter tropfenweiser Zugabe von $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfidlösung bei Zimmertemperatur 8 Stunden kräftig durchgerührt. Beim Einengen der Flüssigkeit krystallisirt das mono-*ω*-sulfonsaure Natrium in feinen Nadelchen aus; mit der berechneten Menge Cyankalium gekocht, fällt das oben beschriebene Nitril vom Schmp. 168° aus. Gegen salpetrige Säure ist die substituirte Amidogruppe NH·CH₂·SO₃Na sehr beständig, sodass sich das mono-*ω*-sulfonsaure Natrium, analog z. B. dem Aceto-*p*-phenylendiamin, leicht diazotiren lässt.

Die Diazoverbindung giebt, mit *R*-Salz gekuppelt, einen rothen, gegen Alkalien und Säuren beständigen Farbstoff.

16. Dimethyl-Benzidin-di-*ω*-sulfonsaures Natrium,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$

48.0 g 96-procentiges, technisches Benzidin = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. wurden mit wenig Wasser aufgeschlämmt und mit $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfidlösung versetzt. Nach kurzem Rühren bei Zimmertemperatur erstarrte der dünnflüssige Brei, ohne dass vorher eine vollständige Lösung eingetreten war. Da das Benzidin vollkommen verschwunden war, wurde nach Zugabe von Wasser und Benzidin weiter gerührt. Erst nachdem 4 g im Ueberschuss zugegeben waren, wurden 0.43 g an freiem Benzidin bestimmt, das nun nicht weiter abnahm. Erwärmt man bei denselben Mengenverhältnissen auf 80–90°, so erhält man fast reines di-*ω*-sulfonsaures Natrium, während bei Zimmertemperatur ca. 8 pCt. des angewandten Formaldehyd-Bisulfits uncondensirt bleiben, offenbar in Folge Bildung des schwer löslichen mono-*ω*-sulfonsauren Natriums.

In Wasser löst sich das di- ω -sulfonsaure Natrium spielend und fällt auch nach längerem Kochen unverändert daraus aus. Von dem mono- ω -sulfonsauren Natrium trennt man es durch Umkrystallisiren aus Wasser. Hierbei krystallisirt die schwer lösliche Mono-Verbindung zuerst aus. Alsdann fällt man di- ω -sulfonsaures Natrium durch Alkohol in Form breiter Nadeln.

0.2038 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 12.6 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{14}H_{14}O_6N_2S_2Na_2$. Ber. N 6.73. Gef. N 7.18.

17. Di- ω -Cyan-Dimethyl-benzidin.

Bildung des Dicyanides bei 100° in Form glänzender Blättchen. Ausbeute ca. 85 pCt. In Pyridin ist es leicht löslich, schwer in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Zum Umkrystallisiren löst man es in Pyridin und fällt durch Zusatz von heissem Wasser aus. Es ist sehr beständig, entwickelt z. B. erst nach längerem Kochen mit concentrirter Natronlauge Ammoniak. Schmp. 241—242°.

0.0934 g Sbst.: 0.2499 g CO_2 , 0.0424 g H_2O .

$C_{16}H_{14}N_4$. Ber. C 73.28, H 5.31.

Gef. » 72.96, » 5.04.

18. Monomethyl-Benzidin- ω -sulfonsaures Natrium.

48.9 g = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. 96-procentiges Benzidin + 2 pCt. Ueberschuss wurden in 70-procentigem Alkohol gelöst und unter allmählichem Zufließenlassen von $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfidlösung kräftig durchgerührt. Nach 28 Stunden waren noch 4.8 g Benzidin vorhanden. Es waren also 10 pCt. des angewandten Benzidins in di- ω -sulfonsaures Natrium umgesetzt worden. Das mono- ω -sulfonsaure Natrium löst sich schwer in Wasser, leicht in verdünntem Alkohol, aus dem es in büschelartigen Nadeln auskrystallisirt. Die freie Amidogruppe lässt sich leicht diazotiren und giebt mit R-Salz einen rein rothen Farbstoff.

0,144 g Sbst (bei 80° getrocknet): 11 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_2SNa$. Ber. N 9.38. Gef. N 8.95.

19. ω -Cyan-Monomethyl-benzidin.

Zur Darstellung des Nitrils geht man am besten unmittelbar vom Benzidin aus, da das mono- ω -sulfonsaure Natrium sich an der Luft leicht oxydirt. Zu einer frisch bereiteten Lösung desselben wurde $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Cyankalium, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben. Beim Erwärmen auf 80° scheidet sich das Nitril als zähe Masse ab, die etwas Dinitril enthält; Schmp. 142°. Das Dinitril kann man am leichtesten durch Lösen des Mononitrils in verdünnter, kalter Salzsäure entfernen. Nach dem Abfiltriren des ungelösten Dinitrils fällt man das Mononitril aus der salzsauren Lösung mit Alkali in glänzenden Blättchen aus. Auch nach längerem Umkrystallisiren aus Alkohol veränderte sich der Schmp. 142—144° nicht. Die Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich und giebt, mit R-Salz gekuppelt, einen rein rothen, aber schwer löslichen Farbstoff. Das Nitril löst sich sehr leicht in Pyridin, leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie Benzol.

0.1037 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₁₄H₁₃N₃. Ber. C 75.34, H 5.83.

Gef. » 74.92, » 5.37.

20. *ω*-Cyan-Methyl-anthranilsäure.

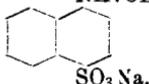
Ein besonderes Interesse beansprucht neben dem Anilidoacetonitril die *ω*-Cyan-Methyl-anthranilsäure. Die Darstellung geschah auf folgende Weise:

5 g Anthranilsäure wurden mit Natronlauge genau neutralisirt und mit der berechneten Menge Formaldehyd-Bisulfittlösung 8 Stunden bei 40° durchgeführt. Nach dieser Zeit konnten nur noch Spuren von Anthranilsäure nachgewiesen werden. Geprüft wurde durch Diazotirung, da die Beständigkeit der *ω*-Sulfonsäure gegen salpetrige Säure, in Folge der Anwesenheit der *ω*-ständigen Carboxylgruppe im Benzolkern, gross genug ist, wie sich durch einen besonderen Nebenversuch hatte feststellen lassen. Nach Zugabe der molekularen Menge Cyankalium, in Wasser gelöst, wurde noch auf 70° während 10 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Nitril durch Einfliessenlassen der Salzlösung in Eisessig als hellgelbe, zähe Masse ausgefällt, die auf dem Thonteller bald erstarrte.

Ausbeute 6 g = 99.8 pCt. der Theorie. Schmelzpunkt des Rohproductes bei 175°, der gereinigten Substanz bei 184°.

21. Methyl- α -Naphthylamin-*p*,*ω*-disulfonsaures Natrium,

NH·CH₂·SO₃Na



Nach 10-stündigem Rühren (bei 60°) äquimolekularer Mengen Naphthionat und Formaldehyd-Bisulfit war die Naphthionsäure vollkommen verschwunden. Die *ω*-Sulfonsäure fällt auf Zusatz von Eisessig oder selbst concentrirter Salzsäure aus einer gesättigten Lösung des Natriumsalzes nicht aus. Erst nach einigen Stunden scheidet sich aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten Lösung Naphthionsäure in kleinen Mengen ab. Das Natriumsalz der *ω*-Sulfonsäure wurde aus der Lösung durch Alkohol in derben Prismen ausgefällt. Gereinigt wurde es durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich.

0.308 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 9.4 ccm N (19°, 758 mm).

C₁₁H₉O₆NS₂Na₂. Ber. N 3.88. Gef. N 3.57.

22. *ω*-Cyan-Methyl-naphthionsaures Natrium.

Versuch der Condensation mit Cyankalium zunächst bei 60°. Eine mit Chlorcalcium versetzte Probe gab nur eine geringe Fällung von Calciumsulfit, das jedoch aus einer zweiten Probe, nach kurzem Erwärmen der Reactionsflüssigkeit auf 100°, reichlich ausfiel. Nach dem Erkalten wurde zunächst mit wenig Alkohol das entstandene Sulfit und das noch nicht umgesetzte *ω*-sulfonsaure Salz ausgefällt und abfiltrirt, während auf weiteren Zusatz von Alkohol das Nitril in Tafeln auskrystallisirte.

Ausbeute 9 g = 63 pCt. Aus der Mutterlauge wurde noch 1 g gewonnen, also insgesamt 10 g = 70 pCt. der Theorie. Das Rohproduct wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. In Wasser ist das ω -cyanmethylnaphtionsaure Natrium sehr leicht löslich; aus 80-procentigem Alkohol krystallisirt es in wohlausgebildeten Tafeln, die bei ca. 258° unter Bräunung schmelzen. Die freie Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich; mit Natronlauge gekocht, tritt eine äusserst lebhaft Ammoniakentwicklung auf.

0.1789 g Subst. (bei 110° getrocknet): 15 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{12}H_9O_3N_2SN_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.64.

23. Methyl- α -Naphtylamin- ω -sulfonsaures Natrium.

36 g α -Naphtylamin = $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. wurden in 50-procentigem Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfitlösung 16 Stunden bei Zimmertemperatur, dann bei 50° weitere 8 Stunden durchgeführt, wodurch die Menge des Naphtylamins auf 4.7 g herabging. Hierbei schieden sich aber schon einzelne gelbliche Klümpchen ab, die, wie ein Nebenversuch zeigte, Naphtacridin waren, sodass von einer weiteren Temperatursteigerung abgesehen werden musste. Es waren also 12 pCt. des angewandten Naphtylamins noch nicht umgesetzt.

Mit Alkohol fällt das ω -sulfonsaure Natrium als weisses Krystallpulver aus. In Wasser löst es sich mit einer milchigen Trübung, wohl in Folge Dissociation in Anhydroformaldehyd- α -naphtylamin und Bisulfit, da ein Ueberschuss von Bisulfit den Zerfall verhindert.

Zur Reinigung fällt man am besten mit 96-proc. Alkohol und wäscht mit Aether aus. Das Product färbt sich sehr leicht beim Liegen an der Luft rothviolett.

0.2077 g Subst. (48 Stdn. im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet): 9 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{11}H_{10}O_3NSNa$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.05.

24. ω -Cyan- α -Methyl-naphtylamin.

Umsetzung mit Cyankalium bei 50°. Es schied sich ein Oel ab, das auch beim Erkalten nicht erstarrte. Es wurde in Benzol gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des abgehobenen Lösungsmittels bleibt das Nitril in derben Krystallkrusten zurück. Aus Benzol krystallisirt es auf Zusatz von Ligroin in langen Nadeln. Durch Wiederholen dieser Reinigungs- und Krystallisations-Methode wurde der constante Schmp. 92° erhalten (Knoevenagel¹⁾ 44—45°).

Ausbeute 75 pCt. der Theorie. Leicht löslich in Benzol und Aether, zersetzt sich nach kurzem Kochen mit Alkohol.

0.1468 g Subst.: 0.424 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79.12, H 5.49.

Gef. » 78.77, » 5.25.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4082 [1904].

25. Methyl- β -Naphthylamin- ω -sulfonsaures Natrium.

$\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. β -Naphthylamin = 36 g wurden fein zerrieben, mit wenig Wasser angerührt und mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Formaldehyd-Bisulfitlösung versetzt. Bei lebhaftem Rühren waren nach 56 Stdn. noch 14.5 g β -Naphthylamin vorhanden. Bei Steigerung der Temperatur auf 50° waren nach 24 Stdn. noch 19 g, also ca. 5 pCt. des angewandten Naphthylamins, nicht umgesetzt.

Das ω -sulfonsaure Natrium löst sich am leichtesten in ca. 30-proc. Alkohol; es löst sich ohne Trübung in Wasser und kann auch ohne Zersetzung in wässriger Lösung bis auf ca. 90° erwärmt werden; kocht man es dagegen, so tritt auch hier Zersetzung ein.

0.3548 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{11}H_{10}O_3NSNa$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.10.

26. ω -Cyan-Methyl- β -naphthylamin.

Umsetzung mit Cyankalium bei 50°. Das Nitril schied sich sofort als Oel ab. Die Reinigung wurde in der beim α -Naphthylaminoacetonitril beschriebenen Weise vorgenommen. Ausbeute 83 pCt. der Theorie. E. Knoevenagel giebt 85° als Schmelzpunkt des von ihm als nicht sicher rein bezeichneten Productes an. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der von H. Bucherer¹⁾ angegebene Schmp. 102–104° gefunden.

Bei der Verbrennung scheidet das Nitril leicht eine schwer verbrennbare Kohle ab, sodass die Substanz innig mit Bleichromat gemischt und langsam verbrannt werden muss.

0.0951 g Sbst.: 0.2761 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79.12, H 5.49.

Gef. » 79.18, » 5.34.

Wie in dem vorhergehenden Theil gezeigt wurde, condensirt sich das Formaldehyd-Bisulfit mehr oder minder leicht mit allen bisher untersuchten primären Aminen. Bei secundären Aminen tritt die Reaction nicht mehr so leicht ein, da räumliche Hinderungen den Eintritt des Formaldehyd-Bisulfits zu erschweren scheinen. Beim Methylanilin verläuft die Reaction noch glatt, schwerer schon beim Methyl-*o*-toluidin, nur mit einem Ueberschuss von Formaldehyd-Bisulfit bei dem Aethylanilin, während eine Bildung des methyl-äthyl-*o*-toluidin- ω -sulfonsauren Natriums aus Aethyl-*o*-toluidin überhaupt nicht beobachtet werden konnte.

27. Dimethylanilin- ω -sulfonsaures Natrium.

Beim Rühren molekularer Mengen Methylanilin und Formaldehyd-Bisulfitlösung war nach 8 Stdn. ein dicker Brei glänzender Blättchen entstanden. An freiem Methylanilin wurden 0.2 g bestimmt. Der Krystallbrei wurde abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

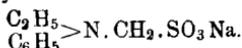
¹⁾ D. R.-P. 157840.

0.1178 g Sbst.: 0.0364 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NSNa}$. Ber. Na 10.31. Gef. Na 10.00.

Weiteres über das Nitril siehe diese Berichte 37, 2825 [1904].

28. Aethyl-Methylanilin- ω -sulfonsaures Natrium,



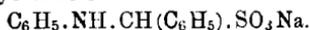
Zur Darstellung desselben musste ein Ueberschuss von ca. 20 pCt. Formaldehyd-Bisulfit angewendet werden, da ohne ihn 20 pCt. Aethylanilin nicht in Reaction getreten waren. Nach 48-stündigem Rühren bei 50° war kein Aethylanilin mehr vorhanden. In Wasser löst das Condensationsproduct sich sehr leicht und krystallisirt auf Zusatz von Alkohol in dichten Blättern aus. Erwärmt man die wässrige Lösung auf 90° , so scheidet sich wieder in reichlichen Mengen Aethylanilin ab.

0.1426 g Sbst.: 0.044 g NaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NSNa}$. Ber. Na 9.70. Gef. Na 9.99.

Umsetzung mit Cyankalium bei 60° . Ausbeute an Nitril 75 pCt.

29. Benzyl-Anilin- ω -sulfonsaures Natrium,



Verwendet man molekulare Mengen von Anilin und Benzaldehydbisulfit, so geht die Bildung des benzylanilin- ω -sulfonsauren Natriums glatt von statten (vergl. E. Knoevenagel¹⁾ und A. Eibner²⁾).

Es wurden $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. Benzaldehydbisulfit und 9.3 g Anilin mit 100 ccm Wasser 2 Stunden unter Rühren auf 40° erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich dichte, krystallinische Massen des ω -sulfonsauren Natriums ab. Nach 8-stündigem Rühren bei obengenannter Temperatur wurden 0.2 g unveränderten Anilins colorimetrisch bestimmt. Verdünnte Alkalien und Säuren zersetzten das ω -sulfonsaure Natrium schon bei mässigem Erwärmen. Kocht man das Natriumsalz am Rückflusskühler, so scheiden sich im oberen Theil des Kühlers weisse Blättchen ab; die Substanz ist also mit Wasserdampf flüchtig. Um sie in grösserer Menge zu erhalten, wurden 28.5 g benzylanilin- ω -sulfonsaures Natrium mit Wasserdampf behandelt, wobei 9 g übergingen, die im absteigenden Kühler und in der Vorlage in dichten, weissen Blättchen auskrystallisirt waren. Sie schmolzen bei 133° unter Zersetzung und waren frei von Natrium. Der Schmelzpunkt änderte sich auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden reichliche Mengen schweflige Säure entwickelt, beim Erwärmen mit Natronlauge werden Benzylidenanilin und Anilin abgeschieden.

Gegen Jodlösung ist der Schwefeligsäurerest in der Kälte sehr beständig. Der gefundene Schmelzpunkt 133° liess vermuthen, dass der von Eibner³⁾ beschriebene, von ihm beim Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Benzalanilin und Bisulfit erhaltene Körper vorlag. Die nachstehende Analyse bestätigte dies.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4073 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 316, 108 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 316, 159 [1901].

0.1540 g Subst.: 0.368 g CO₂, 0.077 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₂N₂S + 1/2 H₂O. Ber. C 65.70, H 5.47.

Gef. » 65.18, » 5.55.

Die von uns beobachtete grosse Flüchtigkeit der Verbindung spricht nicht für die Knoevenagel'sche Annahme, dass sie das Anilinsalz der Benzylanilin-*ω*-sulfonsäure darstelle.

30. *ω*-Cyan-Benzyl-anilin.

Umsetzung mit Cyankalium bei 60° in wenigen Minuten. Ausbeute 89 pCt.

31. *ω*-Cyan-Benzyl-*p*-toluidin.

28 g *p*-Toluidin = 1/4 Mol.-Gew. wurden fein zerrieben, mit 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit der molekularen Menge Benzaldehyd-Bisulfittlösung verrührt. Schon nach kurzer Zeit erstarrte die Masse zu einem festen Kuchen, der aber noch uncondensirtes *p*-Toluidin enthielt. Nach Zugabe von 200 ccm Wasser wurde noch 8 Stunden gerührt, nach deren Verlauf noch 0.25 g unverändertes *p*-Toluidin vorhanden waren.

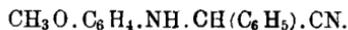
Umsetzung mit Cyankalium bei 50°. Ausbeute an Nitril (vom Schmp. 105–106°) 70 pCt. Nach der Reinigung Schmp. 109°¹⁾.

32. *ω*-Cyan-Benzyl-*o*-toluidin.

Molekulare Mengen *o* Toluidin und Benzaldehyd-Bisulfittlösung (1/4 Mol.-Gew.) wurden mit 200 ccm Wasser 24 Stunden durchgerührt. Nach dieser Zeit ergab eine Bestimmung 3.7 g *o*-Toluidin; nach weiterem 8 stündigem Rühren bei 45° waren noch 1.8 g *o* Toluidin vorhanden. Eine Probe wurde im Wasserbade auf 60° erwärmt, wobei sich jedoch ein in Wasser unlöslicher Körper abschied, sodass von einer weiteren Temperaturerhöhung abgesehen werden musste.

Umsetzung mit Cyankalium daher bei niedriger Temperatur. Ausbeute 60 pCt., bezogen auf das angewandte *o*-Toluidin. Schmp. 71°²⁾.

33. *ω*-Cyan-Benzyl-*o*-anisidin,



(1) (2)

12.3 g *o*-Anisidin = 1/10 Mol.-Gew. wurden mit 1/10 Mol.-Gew. Benzaldehyd-Bisulfittlösung bei 50° verrührt. Nach 10 Stunden hatte sich 0.1 g *o*-Anisidin nicht umgesetzt. Das entstandene *ω*-sulfonsaure Natrium setzt sich mit der molekularen Menge Cyankalium bei 70° glatt um, indem das Nitril als zähflüssiges Oel ausfällt; Ausbeute 20 g = 84 pCt. der Theorie. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 73°. Es stellt kleine, glänzende Prismen dar, die sich leicht in Chloroform, Aether und Benzol, schwer in Ligroin und Alkohol lösen.

¹⁾ Vergl. Sachs und Goldmann, diese Berichte 35, 3352 [1902].

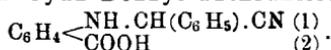
²⁾ Sachs, diese Berichte 34, 502 [1901].

0.0995 g Sbst.: 0.2764 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₁₅H₁₄ON₂. Ber. C 75.63, H 5.88.

Gef. » 75.76, » 6.37.

34. ω -Cyan-Benzyl-anthranilsäure,



Anthranilsäure (6.8 g = $\frac{1}{20}$ Mol.-Gew., mit verdünnter Natronlauge genau neutralisirt) und $\frac{1}{20}$ Mol.-Gew. Benzaldehyd-Bisulfittlösung wurden auf 65° erwärmt. Bei dieser Temperatur war nach 6-stündigem Rühren keine Anthranilsäure mehr vorhanden, da eine Diazotirungsprobe keine Farbstoffbildung ergab.

Umsetzung mit Cyankalium bei 80°. Nach 10 Minuten gab eine Probe mit Calciumchlorid-Lösung einen reichlichen Niederschlag von Calciumsulfid; die Umsetzung mit Cyankalium war zum grössten Theil, wie auch die Ausbeute ergab, beendet.

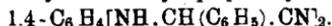
Ausbeute 11.5 g = 91 pCt. der theoretischen Menge; Schmelzpunkt des Rohproductes 166° (vergl. v. Walther und Raetze¹⁾, sowie Sachs und Goldmann²⁾).

35. ω -Cyan-Benzyl- β -naphthylamin.

14.3 g β -Naphthylamin = $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew., in wenig Alkohol gelöst, wurden mit der molekularen Menge Benzaldehyd Bisulfittlösung und 200 ccm Wasser unter Rühren auf 50° erwärmt. Nach 10 Stunden wurden 3.4 g, nach weiteren 12 Stunden bei 60° noch 0.5 g β -Naphthylamin bestimmt. Das ω -sulfonsaure Natrium bildete einen schwach gelbrothen, aus Blättchen bestehenden Krystallbrei und ist empfindlicher als die entsprechende Methylenverbindung gegen Luft, weshalb von einer Isolirung derselben abgesehen werden musste.

Auf Zugabe von 6.7 g Cyankalium, in Wasser gelöst, schied sich das Nitril bereits bei 40° als zähflüssige Masse ab. Ausbeute 33 g = 89 pCt. der Theorie; Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Productes 119°²⁾. Die Versuche, auf analogem Wege auch das ω -Cyan-Benzyl- α -naphthylamin zu gewinnen, misslangen, da auffallender Weise bei der Einwirkung von Benzaldehyd-Bisulfid auf α -Naphthylamin sich Bisulfid abspaltet und Benzyliden- α -naphthylamin gebildet wird (Schmp. 73° — krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen — Papasogli³⁾ und Lachowies⁴⁾)

36. Di- ω -Cyan-Benzyl- p -phenylendiamin,



p -Phenylendiamin ($\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) und Benzaldehyd-Bisulfittlösung wurden im molekularen Verhältniss 1:2 unter Zusatz von 200 ccm Wasser bei 40° durch-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 276 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3336 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. 171, 137 [1874].

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 9, 695 [1888].

gerührt. Nach 8 Stunden waren die letzten Spuren von freier Base verschwunden. Ob sich bei der Condensation auch mono- ω sulfonsaures Natrium gebildet hatte, wurde durch Zugabe von 0.1 g *p*-Phenylendiamin geprüft. Dieses konnte jedoch nach 10-stündigem Rühren bei 50° noch nachgewiesen werden, sodass sich also wohl quantitativ di- ω -sulfonsaures Natrium gebildet hatte. Auf Zusatz von Alkohol fällt dasselbe in Form schwach gelb gefärbter Nadeln aus. Aus Wasser, in welchem es sich leicht löst, wurde es umkrystallisirt.

0.3518 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{20}H_{18}O_6N_2S_2Na_2$. Ber. N 5.69. Gef. N 5.54.

Die Umsetzung mit Cyankalium trat bei 80° ein. Das Nitril schied sich hierbei als gelbes Pulver ab. Ausbeute 15 g = 88 pCt. der Theorie. Schmelzpunkt bei 162°, wie nach Sachs und Goldmann¹⁾. Ebensovienig wie diese Forscher, konnten wir die Derivate des monosubstituirten *p*-Phenylendiamins erhalten, da sich unter allen Umständen ein Di-Substitutionsproduct bildete. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass einerseits ein grosser Ueberschuss an *p*-Phenylendiamin angewandt, andererseits in alkoholischer oder ätherischer Lösung gearbeitet wurde, damit das monosubstituirte Amin ausfallen und so der weiteren Einwirkung des Benzaldehyd-Bisulfit entzogen werden sollte. Arbeitete man in ätherischer Lösung, so schied sich das Dibenzyliden-*p*-phenylendiamin ab, während sonst das di- ω -sulfonsaure Natrium auskrystallisirte.

37. Einwirkung von Benzaldehyd-Bisulfit auf Methyl-anilin.

10.7 g Monomethylanilin (= $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) wurden mit $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. Benzaldehyd-Bisulfitlösung und $\frac{1}{20}$ Mol.-Gew. Bisulfit 20 Stunden bei 40° erwärmt. Da immer noch der grösste Theil des Methylanilins als Oel ungelöst blieb, wurde bis zum Sieden erhitzt, wobei das Methylanilin in Lösung ging. Beim Erkalten schied sich jedoch das Methylanilin wieder ab. Es wurde durch Ausäthern und Titration der ätherischen Lösung mit *n*-Schwefelsäure bestimmt.

Aus dieser Bestimmung ergab sich, dass Benzaldehyd-Bisulfit auf Methylanilin nicht einwirkt, da das angewandte Methylanilin durch Aether vollkommen entfernt werden konnte. Somit dürfte die Darstellung des ω -Cyan-Benzyl-methylanilins von E. Knoevenagel (l. c.) nicht auf der Umsetzung von ω -sulfonsaurem Natrium mit Cyankalium beruhen, sondern erst Benzaldehydcyanhydrin entstehen, das, gemäss Sachs und Goldmann²⁾, unter Bildung der ω -Cyanverbindung sich mit Methylanilin condensirt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3352 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3352 [1902].