

30 ccm betrug. Der Versuch dauerte 388 Stunden. Unter Tags wurde, zum Teil unter schwachem Druck und Wärme, geschüttelt. Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Nach Abzug von 90 ccm für das vom Alkohol gelöste Gas ergaben sich als vom Palladium adsorbiert 284.63 ccm (0°, 760 mm) = 0.3328 g Acetylen.

Der Inhalt des Schüttelrohres wurde dann herausgespült, vom Palladium abfiltriert, das Palladium auf dem Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das gesamte Filtrat vorsichtig verdunstet. Es blieb nur ein Rückstand von 0.015 g, entsprechend 12.8 ccm Acetylen. Das Palladiumschwarz, bei Zimmertemperatur und dann bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gab beim Glühen 7.1 % Gewichtsverlust, der größtenteils auf aus dem Acetylen gebildete Kondensationsprodukte, zum kleineren Teil auf anhängende Feuchtigkeit, die vom Palladiumschwarz erst bei hoher Temperatur vollständig abgegeben wird, zurückzuführen ist.

In der folgenden Tabelle sind die aus den 3 Versuchen abgeleiteten Werte für die Adsorption des Acetylen durch Palladiumschwarz zusammengestellt.

Nr.	Ver- suchs- dauer	Gewicht des ange- wandten Pd g	adsor- birtes C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des ad- sorbierten C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> g	adsor- birtes C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> auf 100 Teile Pd	Moleküle C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> auf 1 Atom Pd	Volumina C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> auf 1 Volu- men Pd
I.	27h 30'	0.1	32	0.03742	37.42	1.53 : 1	3774 : 1
II.	112h 37'	0.15	45.5	0.0532	35.47	1.45 : 1	3580 : 1
III.	388h	1.0	284.63	0.3328	33.28	1.36 : 1	3357 : 1

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 433. Fritz Ullmann und Christian Groß: Über Biphenylen-sultam.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

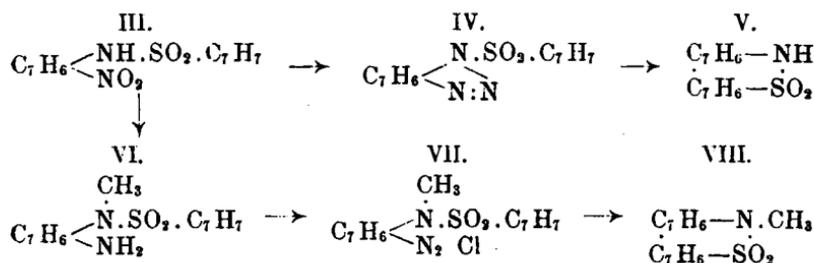
Im Laufe von Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wollten wir Farbstoffe vergleichen, die einerseits aus Benzolsulfanilid (I.) und andererseits aus Biphenylen-sultam (II.)



aufgebaut waren, um den chromogenen Charakter letzterer Verbindung festzustellen. Da aber weder die Muttersubstanz, noch Abkömmlinge

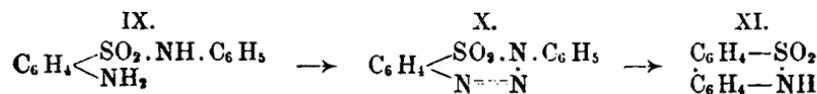
dieser Substanz bekannt waren, so mußten wir erst Methoden zur Gewinnung dieser Verbindungen auffinden. In der nachstehenden Arbeit sollen die verschiedenen Verfahren geschildert werden, die wir zum Aufbau dieser Biphenylderivate angewandt haben.

In erster Linie versuchten wir, von Arylsulfodiaminen auszugehen, und zwar benutzten wir das durch Nitrieren von *p*-Toluolsulf-*p*-toluidin entstehende Toluolsulf-3-nitro-4-toluid (III.), das durch Reduktion und Behandeln mit salpetriger Säure in Toluolsulf-aziminotoluol (IV.) umgewandelt wurde. Diese Verbindung sollte dann durch Elimination von Stickstoff in Bitolylsultam (V.) übergeführt werden, was uns aber nicht gelang.



Hierauf wurde aus dem Toluol-sulf-nitrotoluid durch Alkylierung und darauffolgende Reduktion das Toluolsulfaminomethyltoluid (VI.) gewonnen, dessen Diazoniumverbindung (VII.) beim Verkochen mit Wasser ein Bitolylderivat (VIII.) liefern sollte. Jedoch auch dieser Weg erwies sich als nicht durchführbar. Ersetzt man im Toluolsulfnitrotoluid, das am Aminstickstoff haftende Wasserstoffatom, anstatt durch die Methylgruppe, durch den Toluolsulfrest, so entsteht das Ditoluol-sulf-nitrotoluid, das reduziert und diazotiert wurde. Beim Verkochen der Diazoniumlösung fand aber auch hier der gewünschte Ringschluß nicht statt.

Die nachfolgende Methode endlich führte zur Darstellung der gesuchten Verbindungen. Als Ausgangsmaterial diente das aus *o*-Nitrobenzolsulfchlorid und Anilin entstehende *o*-Nitrobenzol-sulfanilid, dessen Reduktionsprodukt (IX.) sich glatt diazotieren ließ. Auf Zusatz von Natriumacetat zur Diazoniumlösung schied sich das *N*-Phenyl-benzulfontriazin (X.) aus, das durch Behandeln mit Natronlauge und Kupfer in das gesuchte Biphenylensultam (XI.) verwandelt wurde.



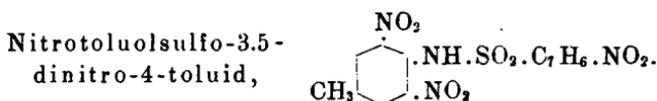
Man kann aber auch derart verfahren, daß man direkt die saure wäßrige Diazoniumlösung des *o*-Aminobenzol-sulfanilids zum Sieden erhitzt, wobei neben dem Biphenylen-sultam geringe Mengen *o*-Oxybenzol-sulfanilid entstehen.

Diese Methode, welche vorzügliche Ausbeuten liefert, ist allgemeiner Anwendung fähig, und nach dem gleichen Verfahren wurde auch das Naphthylen-phenylen-sultam hergestellt.

Die Sultame sind farblose, gut krystallisierende Verbindungen von stark saurem Charakter. Sie werden selbst durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht aufgespalten zum Unterschied vom Benzol-sulfanilid.

#### Experimenteller Teil.

In erster Linie haben wir die Nitrierung von *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid untersucht, das je nach den Bedingungen Mono-, Di- und Trinitroderivate liefert, deren Konstitution wir festgestellt haben.



Als Ausgangsmaterial dient *p*-Toluolsulfo-*p*-toluid, das zweckmäßig wie folgt hergestellt wird.

Zu einer Lösung von 10.7 g *p*-Toluidin in 18.6 g Diäthylanilin wurden in kleinen Anteilen 19 g *p*-Toluolsulfochlorid eingetragen; nach beendeter Reaktion wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf durch verdünnte Salzsäure das Toluid abgeschieden. Die Ausbeute betrug 25.6 g, d. s. 98 % der Theorie. Ersetzt man das Diäthylanilin durch eine Lösung von 11.2 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser, so sinkt die Ausbeute auf 23 g.

Trägt man 2.6 g Toluid in 7 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) bei 0° ein, fügt zur braunen Lösung unter Kühlung 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure, gießt dann auf Eis und krystallisiert den gelblichen Niederschlag aus Aceton-Alkohol um, so erhält man das Trinitroderivat in farblosen Prismen (3.7 g = 94 % der Theorie), die bei 184° schmelzen, sehr schwer in Ligroin, schwer in Alkohol und Äther, gut in Amylalkohol und leicht in Aceton in der Siedehitze löslich sind. Von Alkalien werden sie mit gelber Farbe aufgenommen.

0.1033 g Subst.: 12.3 ccm N (14.4°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}N_4O_8S$  (396). Ber. N 14.14. Gef. N 14.01.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 158, 341 [1871].

Erwärmt man 2 g mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure während kurzer Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser 0.95 g (95%) reines, bei 171° schmelzendes 3.5-Dinitro-4-toluidin aus, wodurch bewiesen ist, daß die dritte Nitrogruppe im Toluolsulfrest sich befindet.

0.0704 g Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 767 mm).

$C_7H_7N_3O_4$  (197). Ber. N 21.32. Gef. N 21.26.

Erwärmt man dagegen 13 g Toluid mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.18) unter Rühren rückfließend zum Sieden, so färbt sich die Masse erst gelb und verflüssigt sich dann, um alsbald wieder zu erstarren. Nach Ablauf einer Stunde ist die Nitrierung beendet. Das Rohprodukt (15.7 g = 92% der Theorie) schmilzt bei 206° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210°. Es ist in der Siedehitze sehr leicht in Aceton und Amylalkohol, gut in Benzol, schwer in Alkohol und Äther löslich.

0.0781 g Sbst.: 8 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_6S$  (351). Ber. N 11.97. Gef. N 12.16.

Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht das bekannte 3.5-Dinitro-4-toluidin.

Fügt man zu einer Lösung von 7 g Toluolsulf-dinitrotoluid in 12 g 10-proz. Natronlauge 3.2 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen unter Schütteln hinzu, so scheidet sich das Toluolsulf-3.5-dinitro-4-methyltoluid (7.1 g = 97% der Theorie) in schwach gelben Krystallen aus, die bei 195° und nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 199° schmelzen. Sie sind unlöslich in Äther und werden sehr schwer von Alkohol und leicht von Aceton gelöst.

0.1020 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O_6S$  (365). Ber. N 11.51. Gef. N 11.38.

Beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht das bei 129° schmelzende 3.5-Dinitro-4-methyltoluidin<sup>1)</sup>.

0.1283 g Sbst.: 0.2137 g  $CO_2$ , 0.0534 g  $H_2O$ .

$C_9H_9N_3O_4$  (211). Ber. C 45.50, H 4.27.

Gef. C 45.43, H 4.65.

Toluolsulf-3-nitro-4-toluid,  $CH_3$    $.NH.SO_2.C_7H_7$ .

26.1 g Toluolsulf-toluid wurden in einem mit Rührer, Thermometer und Steigrohr versehenen Kolben mit 53 ccm (1½ Mol) 18-prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Rühren ¾ Stunden auf 60–70° erwärmt und die Temperatur langsam innerhalb zwei Stun-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1487 [1885].

den auf 90—95° gesteigert. Das Robprodukt (30 g = 98 % der Theorie) schmilzt bei 96—100° und nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 101°.

0.1710 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_4S$  (306). Ber. N 9.15. Gef. N 9.07.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird auch etwas von siedendem Wasser aufgenommen, woraus sie sich in gelben Prismen abscheidet. Die Lösung in Alkalien und Ammoniak ist orangegelb.

Beim Verseifen entsteht daraus das bekannte bei 114° schmelzende 3-Nitro-4-toluidin<sup>1)</sup>.

0.1713 g Sbst.: 0.3456 g  $CO_2$ , 0.0816 g  $H_2O$ . — 0.1137 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 779 mm).

$C_7H_8N_2O_2$  (152). Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.02, » 5.33, » 18.36.

Reverdin und Crépieux<sup>2)</sup> geben an, daß beim Nitrieren von Toluolsulfotoluid in essigsaurer Lösung ein bei 146° schmelzendes Nitroderivat entsteht, das nicht analysiert wurde. Diese Substanz haben wir aber nicht erhalten.

Fügt man zu einer Lösung von 30 g Stannochlorid in 60 ccm Alkohol 12.2 g Toluolsulf-nitrotoluid und 30 ccm rauchende Salzsäure abwechselnd in kleinen Anteilen hinzu und destilliert nach beendeter Reaktion aus der Lösung den Alkohol auf dem Wasserbade ab, so scheidet sich aus dem Rückstand auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Toluolsulf-toluylen-3.4-diamin in farblosen, seidenglänzenden Nadeln ab, die durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wurden (10.4 g, d. s. 95 % der Theorie). Sie sind in Wasser gut löslich und zersetzen sich gegen 170°.

0.3172 g Sbst.: 0.1495 g AgCl.

$C_{14}H_{16}N_2O_2S, HCl$  (312.5). Ber. Cl 11.36. Gef. Cl 11.67.

Die farblose Base krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 140°, löst sich sehr schwer in Ligroin, gut in Alkohol und Äther.

Fügt man zu einer Lösung von 6.2 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser und 9 ccm verdünnter Salzsäure bei 15° eine wäßrige Lösung von 1.4 g Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich das Toluolsulf-3.4-aziminotoluol (5.1 g) in farblosen Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 159° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, schwer von Äther und leicht von Alkohol und Benzol in der Hitze gelöst werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **155**, 23 [1871].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1439 [1902].

0.1558 g Subst.: 19.3 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_2S$  (297). Ber. N 14.63. Gef. N 14.54.

Beim Erhitzen der Substanz tritt völlige Zersetzung ein.

Alkyliert man eine Lösung von 6.1 g Toluolsulf-nitrotoluid in 10 ccm 12-proz. Natronlauge mit 3.2 g Dimethylsulfat, so erhält man das bei 124° schmelzende, leicht in Aceton und Alkohol lösliche Toluolsulf-3-nitro-4-methyltoluid.

0.2086 g Subst.: 15.5 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O_4S$  (320). Ber. N 8.75. Gef. N 8.69.

Durch Verseifen mit Schwefelsäure entsteht das bei 84—85°<sup>1)</sup> schmelzende 3-Nitro-4-methyltoluidin.

0.1775 g Subst.: 0.3748 g  $CO_2$ , 0.0978 g  $H_2O$ .

$C_8H_{10}N_2O_2$  (166). Ber. C 57.83, H 6.02.

Gef. > 57.59, > 6.16.

Das Toluolsulf-3-amino-4-methyltoluid schmilzt bei 133°. Es bildet farblose, verfilzte Nadeln, die gut von Äther und sehr leicht von Alkohol und Benzol gelöst werden.

0.1569 g Subst.: 13.8 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O_2S$  (290). Ber. N 9.66. Gef. N 9.76.

Das Amin ließ sich glatt diazotieren; beim Verkochen der Diazolösung oder bei deren Zersetzung mit Kupferpulver entstanden harzige Produkte, welche die gesuchte Biphenylverbindung nicht enthielten.

Ditoluolsulf-3-nitro-4-toluid,  $CH_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_7H_7)_2 \cdot NO_2$ .

Zu einer Lösung von 6.1 g Toluol-sulfnitrotoluid in 5.4 g Pyridin wurden 7.2 g Toluolsulfchlorid hinzugefügt, während 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Alkohol versetzt und aufgeköcht. Das Rohprodukt (8 g, d. s. 88 % der Theorie) schmolz bei 225°, und nach dem Umlösen aus Amylalkohol erhält man farblose bei 228° schmelzende Nadeln, die in Wasser und Ligroin unlöslich sind, gut von Benzol und Amylalkohol, leicht von Aceton gelöst werden.

0.1613 g Subst.: 8.1 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_6S_2$  (460). Ber. N 6.09. Gef. N 5.85.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid in essigsaurer Lösung gewonnene Ditoluolsulfo-toluyldiamin bildet weiße, bei 192° schmelzende, schwer in Äther und Alkohol, leicht in Amylalkohol und sehr leicht in Aceton lösliche Nadeln.

0.1546 g Subst.: 9 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$  (430). Ber. N 6.51. Gef. N 6.77.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1487 [1885].

Das Amin läßt sich diazotieren, jedoch entstehen bei der Zersetzung der wäßrigen Diazoniumlösung nur harzige Produkte.



Als Ausgangsmaterial diente *o*-Nitrobenzolsulfosäure, die sich sehr gut durch Oxydation von Dinitrodiphenyldisulfid mit Salpetersäure nach den Angaben von Wohlfahrt<sup>1)</sup> herstellen ließ und wie folgt in das Chlorid übergeführt wurde.

20 g bei 120° getrocknete Nitrobenzolsulfosäure wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 50 g Phosphorpentachlorid durch Schütteln innig vermischt, nach beendigter Reaktion die flüssige Masse während einer Stunde auf 60° erwärmt, dann auf Eis gegossen, wobei das anfangs ölige Säurechlorid alsbald krystallinisch erstarrte. (20.6 g, d. s. 93 % der Theorie). Es schmilzt bei 68° und ist identisch mit der von Limpricht<sup>2)</sup> hergestellten Substanz.

Für die Herstellung des Anilids wurden 11 g Nitrobenzolsulfchlorid (in kleinen Portionen) in 14 g Anilin eingetragen, zur Beendigung der Reaktion die Masse noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit verdünnter Salzsäure das Anilid abgeschieden (13.6 g, d. s. 98 % der Theorie). Es schmilzt bei 115°, ist unlöslich in Ligroin, wird gut von Äther, leicht von Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme gelöst.

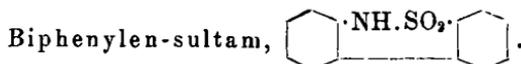
0.1009 g Stbst.: 8.5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_4S$  (278). Ber. N 10.07. Gef. N 9.92.

Beim Eintragen von 5.6 g Anilid in eine heiße Lösung von 15 g Stannochlorid in 30 ccm Alkohol unter gleichzeitiger Zugabe von 15 ccm Salzsäure erfolgt leicht die Reduktion und das salzsaure *o*-Aminobenzol-sulfanilid schied sich aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in farblosen Nadeln aus. Durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure wurde die Base in Form weißer, verfilzter, bei 122° schmelzender Nadeln gewonnen (4.6 g, d. s. 96 % der Theorie). Das Amin löst sich etwas in Wasser, gut in Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

0.1176 g Stbst.: 11.5 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$  (248). Ber. N 11.29. Gef. N 11.26.



Zu einer Lösung von 5 g Aminobenzol-sulfanilid in 10 ccm Eisessig wurden zuerst 30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) und bei

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 66, 553 [1902]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 177, 60 [1875].

20° eine Lösung von 1.4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser hinzugefügt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung schied sich ein rotbraunes Öl aus, das alsbald krystallinisch wurde. Nach Ablauf von 40 Minuten kuppelte die Lösung nicht mehr mit  $\beta$ -Naphthol. Das ausgeschiedene Biphenylsultam wog 3.5 g (76 % der Theorie). Es schmolz gegen 192° und nach dem Umlösen aus Benzol scharf bei 196°. Es bildet schöne, farblose, glänzende Nadeln, die etwas in heißem Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol löslich sind, aber von Ligroin kaum aufgenommen werden. Ammoniak und Alkalien lösen mit ganz schwach gelber Farbe und schwach bläulicher Fluoreszenz, die auch beim Kochen mit Tierkohle nicht verschwindet; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich wieder das Biphenylsultam aus.

0.1742 g Sbst.: 0.3981 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. — 0.1405 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1396 g Sbst.: 0.1422 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S (231). Ber. C 62.34, H 4.06, N 6.06, S 13.86.

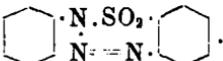
Gef. » 62.33, » 3.90, » 6.07, » 13.99.

Aus der vom Biphenylsultam herrührenden Mutterlauge konnte durch Eindampfen 0.7 g Oxybenzol-sulfanilid gewonnen werden. Es krystallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen, bei 123° schmelzenden Nadeln.

0.1379 g Sbst.: 0.2910 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1317 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 774 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS (249). Ber. C 57.83, H 4.72, N 5.62.

Gef. » 57.55, » 4.78, » 5.51.

N-Phenyl-benz-sulfontriazin, 

Für die Herstellung wurden 2.5 g Aminobenzol-sulfanilid in 25 ccm Wasser und 0.5 g Ätznatron gelöst, 0.7 g Natriumnitrit hinzugefügt und die Lösung unter Rühren langsam in ein Gemisch von 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) eingetragen, wobei sich Spuren einer braunen Verbindung ausschieden. Nach kurzer Zeit wurde Jodkaliumstärkepapiert nur noch schwach gebläut, und die filtrierte, auf 150 ccm verdünnte Flüssigkeit wurde mit 2.4 g Natriumacetat versetzt, wobei sich 2.5 g (96 % der Theorie) Phenyl-benz-sulfontriazin in Gestalt eines weißen Niederschlages ausschieden. Das Rohprodukt schmilzt bei 111° unter Zersetzung, und das Gleiche gilt auch von der aus Äther umgelösten Substanz.

0.1537 g Sbst.: 0.3143 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O. — 0.1249 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (259). Ber. C 55.60, H 3.47, N 16.22.  
Gef. » 55.77, » 3.79, » 16.25.

Das Triazin färbt sich beim Liegen am Licht allmählich braun. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure; es wird von warmem Alkohol gut, leicht von Benzol, Äther und spielend von Aceton aufgenommen. Von verdünnten Mineralsäuren wird es aufgespalten, die entstandenen klaren Lösungen kuppeln sofort mit  $\beta$ -Naphthol unter Bildung eines roten Azofarbstoffes.

Fügt man zu einer Lösung von 1.2 g Natron in 30 ccm Wasser 2.6 g Phenylbensulfontriazin und 2 g scharf abgepreßte Kupferpaste, so erfolgt beim Umschütteln stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem solche nach einigen Minuten nachgelassen hatte, wurde noch 1 g Kupferpaste hinzugegeben und nach kurzer Zeit kuppelt die gelbe Lösung nicht mehr mit  $\beta$ -Naphthol. Aus der filtrierten Flüssigkeit konnten mit Säure 2.2 g Biphenylensultam, d. s. 96 % der Theorie, isoliert werden. Das Rohprodukt schmilzt bei 196°, ist bedeutend reiner, als das bei der direkten Verkochung der Diazoniumlösung erhaltene und das Auftreten von Oxybenzol-sulfanilid konnte nicht beobachtet werden.



Zur Gewinnung dieser Verbindung diente *o*-Nitrobenzol-sulfmethylanilid als Ausgangsmaterial. Dieses wurde durch Behandeln einer Lösung von 5.6 g Nitrobenzol-sulfanilid in 1.7 g Ätzkali mit 3.2 g Dimethylsulfat gewonnen. Das sehr leicht ölig bleibende Reaktionsprodukt wurde durch Aufgießen einiger Tropfen Äther zum Erstarren gebracht. Die Ausbeute betrug 5.6 g, d. s. 97 % der Theorie. Die Verbindung schmilzt bei 73°, ist unlöslich in Ligroin, wird gut von Alkohol und Benzol und sehr leicht von Aceton aufgenommen.

0.1579 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 751 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (292). Ber. N 9.59. Gef. N 9.58.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid gewonnene *o*-Aminobenzol-sulfmethylanilid schmilzt bei 63°. Es bildet farblose Krystalle, die kaum von Ligroin, gut von Äther, sehr leicht von Alkohol, Benzol und Aceton gelöst werden.

0.1059 g Sbst.: 9.5 ccm N (18°, 764 mm).

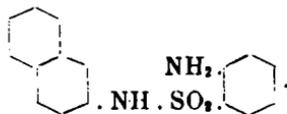
$C_{13}H_{11}N_2O_2S$  (262). Ber. N 10.69. Gef. N 10.56.

Fügt man zu einer Lösung von 5.2 g Aminobenzol-sulfmethyl-anilid in 15 ccm Eisessig 40 ccm verdünnte Salzsäure, diazotiert hierauf mit einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Natriumnitrit und erwärmt die mit Wasser verdünnte, filtrierte, schwach gelbe Diazoniumlösung auf dem Wasserbad, so scheid sich das Biphenylen-*N*-methylsulfan ölig aus, das aber durch Behandeln mit Lauge alsbald erstarrt. Es wurden 3.9 g, d. s. 80 % der Theorie, erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 107—110° und nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin bei 112°. Es bildet farblose Nadeln, die in Ligroin unlöslich, gut in Äther, Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aceton löslich sind.

0.1609 g Sbst.: 0.3746 g  $CO_2$ , 0.0677 g  $H_2O$ . — 0.1421 g Sbst.: 7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{13}H_{11}NO_2S$  (245). Ber. C 63.68, H 4.49, N 5.71.  
Gef. » 63.50, » 4.71, » 5.74.

*o*-Aminobenzolsulf- $\beta$ -naphthalid,



Beim Übergießen eines Gemisches von 7.1 g  $\beta$ -Naphthylamin und 11.1 g *o*-Nitrobenzolsulfchlorid mit 12 g Pyridin trat unter starker Erwärmung Lösung ein, und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Kondensation beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, behufs Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug 15 g, d. s. 91 % der Theorie. Das *o*-Nitrobenzolsulf- $\beta$ -naphthalid bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose, bei 138° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Ligroin, schwer in Äther, gut in Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aceton löslich sind. Die Lösungen in Alkalien sind gelb gefärbt.

0.1106 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 757 mm).

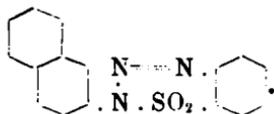
$C_{16}H_{13}N_2O_4S$  (328). Ber. N 8.54. Gef. N 8.24.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid gewonnene Aminobenzolsulf- $\beta$ -naphthalid schied sich leicht harzig ab. Es bildet nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin farblose bei 113° schmelzende Nadelchen, welche die gleichen Eigenschaften besitzen als die entsprechende Nitroverbindung.

0.1525 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2S$  (298). Ber. N 9.39. Gef. N 9.22.

*N*-β-Naphthyl-benz-sulfontriazin,



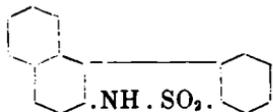
Es wurden 3.4 g salzsaures Aminobenzolsulfonaphthalid in 10 ccm Eisessig gelöst, noch warm mit 8 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) versetzt und mit 30 ccm Wasser verdünnt. Hierauf wurde ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene salzsaure Salz mit einer wäßrigen Lösung von 0.7 g Natriumnitrit bei 20° diazotiert, wobei nach halbstündigem Schütteln fast völlige Lösung eintrat. Aus der mit 100 ccm Wasser verdünnten, gelben, filtrierten Lösung schieden sich auf Zusatz von 8.2 g Natriumacetat weiße Nadeln von Naphthyl-benz-sulfontriazin (2.9 g, d. s. 93% der Theorie) aus. Die Verbindung zersetzt sich bei 107—108°, ist schwer in Äther, gut in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton löslich.

0.1467 g Subst.: 0.3336 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.1022 g Subst.: 11.9 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (309). Ber. C 62.14, H 3.56, N 13.59.

Gef. » 62.02, » 3.78, » 13.44.

Naphthylen-phenylen-sulfam,



In 25 ccm Wasser wurden 1.5 g Naphthyl-benz-sulfontriazin suspendiert, mit 0.6 g Ätznatron und 3 g abgepreßte Kupferpaste versetzt. Die Zersetzung erfolgte ziemlich langsam und war erst nach 18 Stdn. beendet. Aus der gelben filtrierten Lösung schieden sich auf Zusatz von Essigsäure schwach gefärbte Nadeln (1.35 g, d. s. 96% der Theorie) aus, die zwischen 240° und 250° schmelzen.

Zur Reinigung werden sie in stark verdünntem Alkali gelöst, die Flüssigkeit mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Essigsäure wieder ausgefällt, wodurch das Produkt völlig farblos wurde. Es ist gut in Äther und Alkohol, sehr leicht in Aceton löslich. Aus Benzol kristallisiert es in farblosen bei 254° schmelzenden Nadeln. Die Lösungen fluoreszieren alle schwach blau, während die sehr schwach gelb gefärbten Lösungen in Alkalien blaugrün fluorescieren.

0.1537 g Subst.: 0.3839 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1001 g Subst.: 4.2 ccm N (18°, 761 mm). — 0.1363 g Subst.: 0.1109 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S (281). Ber. C 68.32, H 3.92, N 4.98, S 11.39.

Gef. » 68.12, » 4.27, » 4.94, » 11.17.