

Atoms, der Atomkern, nur einen verschwindend kleinen Bruchteil des Volumens einnimmt und daß der übrige Teil des Atoms von Elektronen, einer Art elektrischem Schutzring des Atomkerns, eingenommen wird. Der Kern trägt eine gewisse Zahl positiver elektrischer Ladungseinheiten, die Elektronen zusammengenommen gleich viele negative. Diese Ladungszahl stellt sich immer mehr als eine fundamentale physikochemische Größe heraus, die in vielen Fällen an Stelle des Atomgewichts tritt. Die neuen Entdeckungen auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen gestatten, die Kernladungszahl der meisten Elemente zu bestimmen; es zeigte sich, daß sie stets um eine Einheit zunimmt, wenn man im Mendelejeffschen System von einem Element zum nächst höheren fortschreitet<sup>1)</sup>, und ferner, daß die sogenannten isotopen Elemente wie Radium D und Blei dieselbe Kernladungszahl haben<sup>2)</sup>. Da nach unsrer Untersuchung isotope Elemente als chemisch vertretbar, also trotz ihrer Verschiedenheit im Atomgewicht und im radioaktiven Verhalten als derselbe Stoff angesehen werden müssen, ergibt sich, daß nicht die Gleichheit aller Eigenschaften erforderlich ist, sondern die der Kernladungszahl genügt, um zwei Atome chemisch als ein und dasselbe Element erscheinen zu lassen.

#### Zusammenfassung.

Es ist gelungen, eines der Zerfallsprodukte der Radium-Emanation, das Radium D, in sichtbaren und elektromotorisch wirksamen Mengen darzustellen. Es erwies sich als elektrochemisch völlig gleichartig mit inaktivem Blei; sind beide gleichzeitig in einer Lösung vorhanden, so ist in der Formel des Massenwirkungsgesetzes als Bleikonzentration die Summe der Blei- und Radium-D-Konzentrationen einzusetzen.

#### 402. Otto N. Witt und H. Truttwin: Über Umlagerungen bei Aryl-amiden der *m*-Nitro-benzolsulfonsäure.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. Okt. 1914; vorgetr. in d. Sitz. von Hrn. Otto N. Witt.)

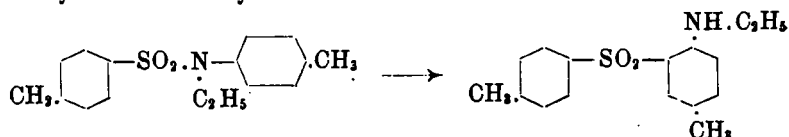
Gelegentlich einer Untersuchung über die Reindarstellung aromatischer Sekundärbasen machte der eine von uns<sup>3)</sup> die Beobachtung, daß bei der Verseifung des Äthyl-*p*-tolyl-toluol-*p*-sulfamids mit einer etwa 80-prozentigen Schwefelsäure ein beträchtlicher Teil zu einer

<sup>1)</sup> H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024 [1913]; **27**, 705 [1914].

<sup>2)</sup> E. Rutherford und C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854 [1914].

<sup>3)</sup> Otto N. Witt und D. Uermenyi, B. **46**, 296 [1913].

Nebenreaktion verbraucht worden war: aus dem Sulfamid war ein Äthylamino-ditolylsulfon entstanden. Die durch das Formelbild:

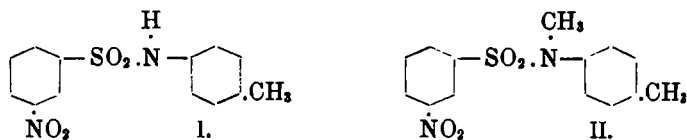


veranschaulichte intramolekulare Umlagerung, welche bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure schon bei Wasserbadtemperatur erfolgt, erstreckt sich jedoch nur auf alkylierte Sulfamide, also Derivate sekundärer Basen; Sulfamide primärer Basen erleiden nur eine Aufspaltung, wobei oft gleichzeitig eine Sulfierung des abgespaltenen Amins erfolgt.

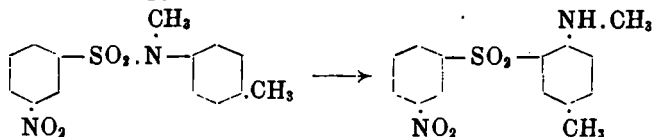
Es schien nun von Interesse, auch Nitroderivate von Sulfamiden auf ihre Umlagerungsfähigkeit hin zu untersuchen.

Im Nachstehenden beehren wir uns die Beobachtungen mitzuteilen, welche an dem aus *m*-Nitrobenzol-sulfochlorid und *p*-Toluidin erhältlichen Sulfamid gemacht wurden.

Das aus *m*-nitrobenzol-sulfosaurem Kalium durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid gewonnene Sulfochlorid wurde nach der von Otto N. Witt und Georg Schmidt angegebenen Methode<sup>1)</sup> mit *p*-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat in Wechselwirkung gebracht, wobei die entstehende Essigsäure als Verdünnungs- und Verflüssigungsmittel gute Dienste leistet. Das sich bildende *p*-Tolyl-nitrobenzol-sulfamid:



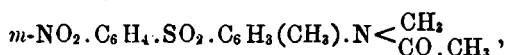
besitzt ein leichtbewegliches Wasserstoffatom am Stickstoff und löst sich infolgedessen in wäßrigen Alkalien und zwar mit orangeroter Farbe. Das aus diesem *p*-Tolyl-*m*-nitrobenzol-sulfamid mittels Dimethylsulfats erhältliche Methylderivat ist zu der eingangs erörterten Umlagerung befähigt und geht unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure bei der Temperatur des Wasserbades in das entsprechende Sulfon über, bei welchem die Sulfongruppe in der *ortho*-Stellung neben der Methylamino-Gruppe sich befindet:



<sup>1)</sup> B. 27, 2370 [1894].

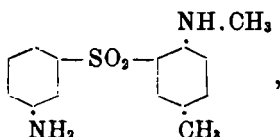
Dieses Sulfon ist wohl in Säuren, nicht aber in Alkalien löslich. Neben dieser Wanderung des am Stickstoff sitzenden Sulfosäure-Restes in den Toluidinkern findet der dazu parallel verlaufende Verseifungsvorgang statt. Aber derselbe erstreckt sich nur auf etwa 17% des angewandten Sulfamids, während 83% sich in das Sulfon verwandeln.

Das letztere ist in reinem Zustand ein schön krystallisierter Körper, der durch den Einfluß der stark chromophoren Nitrogruppe und der auxochromen  $\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ -Gruppe intensiv gelb gefärbt ist. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure wurde das Acetylderivat,



dargestellt, welches nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte.

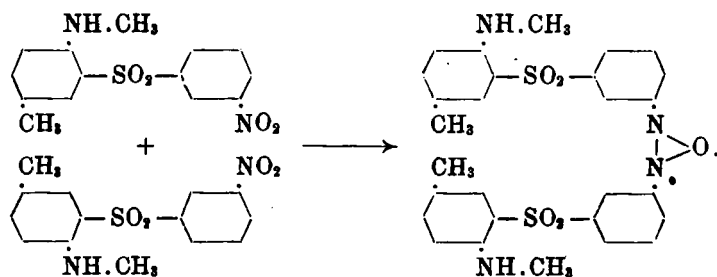
Die in dem Sulfon enthaltene Nitrogruppe wird durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung mit Leichtigkeit reduziert und es entsteht das entsprechende Amin:



vom Schmp. 150°, welches diazotiert und mit R-Salz (2.3.6-naphtholdisulfosaures Natron) gekuppelt, einen orangeroten Azofarbstoff lieferte. Durch Analysen und Herstellung der Acetyl-Verbindung,  $m\text{-CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , wurde das Amin identifiziert.

Ganz anders als saure wirken alkalische Reduktionsmittel auf das Nitrosulfon ein. Schon durch mit Alkohol versetzte, wäßrige Kalilauge, noch glatter durch eine Lösung von Natriummethylat wird das Sulfon zunächst unter Mißfärbung gelöst und dann in einen intensiv gelb gefärbten Körper verwandelt, der sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnet. Er läßt sich indessen aus Nitrobenzol umkrystallisieren, scheidet sich aber aus demselben in orangeroten Krystallen aus, welche 2 Mol. Nitrobenzol enthalten. Diese Molekular-Verbindung löst sich mit gelber Farbe in Chloroform unter Abspaltung des Nitrobenzols.

Die Annahme lag nahe und durch die Analyse wurde bewiesen, daß aus 2 Molekülen des Umlagerungsproduktes ein Molekül der entsprechenden Azoxy-Verbindung entstanden war:



Dieser Azoxykörper löst sich leicht auch in Anilin, scheidet sich aber aus dieser Lösung beim Erkalten nicht aus. Er schmilzt bei  $330^\circ$  und löst sich mit schön blauer Farbe in Schwefelsäure. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird ein dunkelroter Körper ausgeschieden.

Das ursprüngliche, noch nicht zum Sulfon umgelagerte *p*-Tolyl-nitrobenzol-sulfamid liefert bei der Behandlung mit Natriummethylat nur geringe Mengen eines unlöslichen, gelblichweißen, bei  $180^\circ$  schmelzenden Körpers, welcher ebenfalls ein Azoxyderivat sein dürfte, dessen nähere Untersuchung aber unterblieb.

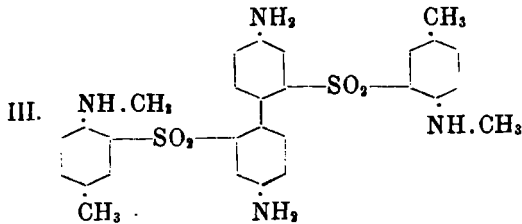
Es war anzunehmen, daß aus dem beschriebenen, bei  $330^\circ$  schmelzenden Azoxyderivat des Sulfons bei weitergehender Reduktion dieselbe Base sich bilden würde, welche aus dem Sulfon selbst mit Hilfe von Zinnchlorür erhalten worden war. Der Versuch hat indessen diese Annahme nicht bestätigt.

Gegen wäßrige Lösungen von Zinnchlorür erwies sich der Azoxykörper als recht beständig, dagegen wird er in essigsaurer Lösung leicht von diesem Reduktionsmittel angegriffen. Auch Zinkstaub in alkoholischer Suspension, mit und ohne Zusatz von Essigsäure oder auch Ammoniak, ferner Natriumamalgam bewirken Reduktion. Für die Bearbeitung größerer Mengen erwies sich indessen überschüssiges Zinnchlorür, unter Zusatz der theoretischen Menge Salzsäure in Eisessig gelöst, als das bequemste Hilfsmittel. Eine derartige Lösung nimmt bei längerem Kochen den Azoxykörper vollständig auf, und aus der klaren, farblosen oder blaß rosa gefärbten Lösung scheidet sich das in Salzsäure nahezu unlösliche Zinndoppelsalz einer Base aus, welche in üblicher Weise abgeschieden und durch Krystallisation aus Xylol und Alkohol gereinigt den Schmp.  $213^\circ$  besitzt.

Auch diese Base läßt sich mit Leichtigkeit diazotieren, aber die entstehende Diazoverbindung liefert, mit R-Salz gekuppelt, keinen orangeroten, sondern einen violetten Farbstoff, welcher in seiner Nüance und seinem ganzen Verhalten eine auffallende Ähnlichkeit

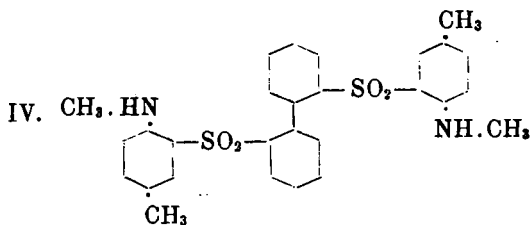
mit demjenigen Azofarbstoff aufweist, der in bekannter Weise aus R-Salz und Tetrazo-diphenylchlorid erhalten wird.

Hieraus ergibt sich, daß der von uns hergestellte Azoxykörper trotz der Größe und Schwerfälligkeit seines Moleküls derselben Umlagerung anheimgefallen war, welche auch das Azoxybenzol unter gleichen Umständen erleidet: Aus dem ohne Zweifel intermediär entstandenen Hydrazokörper war ein Derivat des Diphenyls gebildet worden, dem nur die Konstitution III. zukommen konnte. Bemerkens-



kenswert ist der verhältnismäßig geringe Einfluß, den die beiden schweren, dem Benzidin eingefügten Komplexe auf die Nüance des bei der Kupplung mit R-Salz entstehenden Azofarbstoffs ausüben.

Aus dem durch die Diazotierung dieser Base entstehenden Tetrazokörper lassen sich die beiden Diazogruppen nach der von dem einen von uns angegebenen Methode durch Verkochen mit Alkohol bei Gegenwart von Kupfersulfat glatt eliminieren. Dabei entsteht ein neuer, aus Alkohol, Eisessig oder Benzin krystallisierender Körper von schwach basischen Eigenschaften, der den Schmp. 154° besitzt. Diesem Körper muß die Konstitution eines Dimethyl-di-*p*-tolyl-diphenyl-disulfons (IV.) zukommen:



Es war nun anzunehmen, daß dieser selbe Körper sich würde erhalten lassen, wenn man das Chlorid der Diphenyl-*o*-disulfosäure, welches schon von Limpricht<sup>1)</sup> dargestellt worden ist, auf *p*-Toluidin einwirken lassen und das Methylierungsprodukt des er-

<sup>1)</sup> A. 261, 329 [1891].

haltenen Sulfamids der Umlagerungswirkung starker Schwefelsäure aussetzen würde. Die erfolgreiche Durchführung dieser Reaktionen wäre eine willkommene Bestätigung der für die von uns erhaltenen Substanzen angenommenen Konstitutionsformeln gewesen.

Obleich sich nun der geplante Konstitutionsbeweis auf diesem Wege nicht hat erbringen lassen, mögen doch die bei den angestellten Versuchen erzielten Resultate kurz mitgeteilt sein.

Aus *m*-nitrobenzol-sulfosaurem Kalium wurde nach einer von dem einen von uns <sup>1)</sup> angegebenen Methode mit Hilfe von Kaliumstannit-Lösung das Kaliumsalz der Azobenzol-*m*-disulfosäure und aus diesem durch Reduktion mit Zinnchlorür-Lösung die Benzinidin-*m*-disulfosäure gewonnen. Beide Substanzen sind schon vor langer Zeit von Limpricht und seinen Schülern dargestellt und beschrieben <sup>2)</sup> worden. Aus der Tetrazoverbindung der letzteren wurde nach einer ebenfalls von Limpricht stammenden Vorschrift durch Behandlung mit Alkohol und Kupferpulver die Diphenyl-disulfosäure und aus ihrem Bariumsalz das Chlorid dargestellt, welches nach der Angabe von Limpricht bei 138° schmelzen soll, während wir an unserem Präparat nach mehrfacher Krystallisation aus Äther den Schmp. 142° beobachteten.

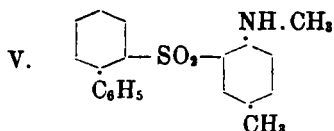
Durch die Wechselwirkung dieses Chlorids mit *p*-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat erhielten wir das entsprechende Sulfamid, welches amorph ist und bei 87° unscharf schmilzt. Es ließ sich durch die Überführung in sein Kaliumsalz reinigen. Bei seiner Methylierung mit Dimethylsulfat erwies sich ein Zusatz von Aceton als Lösungsmittel als zweckmäßig. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Methylderivat zunächst ölig aus; es erstarrt aber bald zu Krystallen, welche, durch Umkrystallisieren aus Benzin vom Schmp. 100—140° gereinigt, bei 145.5° schmelzen.

Als nun dieses Methylderivat zum Zwecke der Umlagerung mit Schwefelsäure erhitzt wurde, zeigte sich, daß bei niedriger Temperatur und Konzentration der Schwefelsäure und nur kurzer Dauer der Einwirkung der größte Teil des Sulfamids unverändert bleibt, bei gesteigerter Wirkung dieser Faktoren aber weitgehende Zersetzung stattfindet. Bei einstündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge 66-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde nach dem Eingießen in Wasser eine schmutzig-violette Fällung erhalten, aus der sich durch

<sup>1)</sup> Otto N. Witt, B. 18, 2912 [1885]. In dieser Abhandlung wird neben dem Kalium- auch das Natriumstannit für den beabsichtigten Zweck empfohlen. Das erstere aber arbeitet unter allen Umständen wesentlich günstiger.

<sup>2)</sup> A. 202, 331—371 [1880].

Krystallisation aus Benzin von dem angegebenen Siedepunkt eine in schönen, weißen Krystallen vom Schmp. 215.5° anschließende Base erhalten ließ, deren Analyse zu der Zusammensetzung  $C_{20}H_{19}NO_2S$  führt, deren Konstitution die folgende sein könnte:



Die Bildung einer derartigen Substanz ist denkbar, wenn die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf das Sulfamid nicht nur die beabsichtigte umlagernde Wirkung ausübt, sondern außerdem noch aus dem intermediär gebildeten Sulfon ein Molekül Methyl-*p*-toluidin-sulfosäure abspaltet.

In der Tat zeigte es sich, daß das oben beschriebene, durch Verkochen der Tetrazoverbindung mit Alkohol erhaltene Sulfon gegen konzentrierte Schwefelsäure sehr unbeständig ist und durch sie unter Bildung von Farbstoffen und wasserlöslichen Substanzen zersetzt wird. Doch gelang es bei diesen Versuchen, für welche nur wenig Material zur Verfügung stand, nicht, die Base vom Schmp. 215.5° zu fassen.

Wir haben auch nicht den Versuch machen können, diese Base synthetisch durch Umlagerung des Methyl-*p*-tolyl-sulfamids der Diphenyl-*o*-monosulfosäure herzustellen, weil diese bis jetzt unbekannte Säure sich auf einfache Weise nicht beschaffen läßt.

### Experimentelles.

#### *p*-Tolyl-*m*-nitrobenzol-sulfamid.

Große, schön ausgebildete, rhomboedrische Krystalle, welche in einer Ausbeute von 98–99% d. Th. durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Nitrobenzol-sulfochlorid, *p*-Toluidin und Natriumacetat auf dem Wasserbade und nachfolgende Krystallisation aus Benzol erhalten wurden und den Schmp. 130.5° (korr.) zeigen.

0.1541 g Sbst.: 0.3006 g  $CO_2$ , 0.0578 g  $H_2O$ . — 0.2264 g Sbst.: 19.1 ccm N (18.5°, 759 mm).

$C_{13}H_{11}N_2O_4S$  (292). Ber. C 53.43, H 4.11, N 9.59.  
Gef. » 53.20, » 4.20, » 9.65.

#### Methyl-*p*-tolyl-*m*-nitrobenzol-sulfamid.

Die Methylierung geschah durch Versetzen einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung des Sulfamids mit Dimethylsulfat in

kleinen Portionen und Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion der Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von Natronlauge. Das Methyl-derivat scheidet sich geschmolzen aus und erstarrt beim Erkalten. Die Ausbeute ist, bei Verwendung überschüssigen Dimethylsulfats, quantitativ. Das Produkt krystallisiert sehr schön aus Alkohol und zeigt den Schmp. 104°.

0.1566 g Subst.: 0.3146 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O. — 0.1535 g Subst.: 0.3107 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.2001 g Subst.: 15.5 ccm N (12°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (306.1). Ber. C 54.89, H 4.58, N 9.05.  
Gef. » 54.79, 55.20, » 4.77, 4.71, » 9.15.

#### Methylamino-*p*-tolyl-nitrophenyl-sulfon.

Die Umlagerung des Sulfamids in das Sulfon vollzieht sich bei der Verwendung von 100-proz. Schwefelsäure (sog. Monohydrat) schon in der Kälte in 2 Stunden, mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure in 12 Stunden, auf dem Wasserbade in einer halben Stunde, wobei zweckmäßig die dreifache Menge Schwefelsäure angewandt wird. Das in einer Ausbeute von 83% d. Th. gebildete Sulfon fällt beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser in grünlich-gelben Flocken aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 148.5° zeigen.

0.1514 g Subst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.2044 g Subst.: 16.1 ccm N (17°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (306.1). Ber. C 54.89, H 4.58, N 9.08.  
Gef. » 55.12, » 5.01, » 9.15.

#### Methylamino-*p*-tolyl-aminophenyl-*m*-sulfon.

Die Reduktion des nitrierten Sulfons geschah auf dem Wasserbade mit Hilfe einer salzsauren Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Zinnchlorür. Sie ist beendet, sobald auf Zusatz von Wasser zu einer kleinen Probe keine Trübung mehr entsteht. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzint und aus der etwas eingedampften Lösung die gebildete Base mit Ammoniak gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt sie bei 150°.

0.1221 g Subst.: 0.2718 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Subst.: 15.9 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (276). Ber. C 60.87, H 5.80, N 10.14.  
Gef. » 60.71, » 5.84, » 10.05.

Die Acetylverbindung der vorstehenden Base, in welcher nur die primäre, nicht aber die sekundäre Aminogruppe acetyliert ist, wurde mit einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie erhalten, als eine eisessigsäure Lösung der Base mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid versetzt



und so lange auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis eine kleine Probe, mit Wasser verdünnt und mit Natriumnitrit versetzt, keine Diazotierung mehr erkennen ließ. Auf Zusatz von wenig Wasser zu dem Reaktionsgemisch schied sich das Acetylderivat krystallisiert aus und wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 170° erhalten.

0.1104 g Sbst.: 0.2448 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.1204 g Sbst.: 0.2656 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (318). Ber. C 60.38, H 5.66.  
Gef. » 60.47, 60.16, » 5.72, 5.65.

#### Methylaminotolyl-azoxyphenyl-*m*-disulfon.

(Formel S. 2789.)

Der Azoxykörper bildet sich leicht beim Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung des *m*-Nitrobenzol-methyl-tolyl-sulfons mit einer Natriummethylatlösung auf dem Wasserbade. Seine Eigenschaften wurden bereits in der Einleitung geschildert.

0.1019 g Sbst.: 0.2227 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3318 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O. — 0.1640 g Sbst.: 14.16 ccm N (17°, 767 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (564). Ber. C 59.57, H 4.96, N 9.93.  
Gef. » 59.60, 59.53, » 4.83, 4.77, » 10.05.

#### Benzidin-methylamino-*p*-tolyl-*o*-disulfon.

(Formel III S. 2790.)

Über diese durch Reduktion der Azoxyverbindung entstehende Base ist ebenfalls in der Einleitung alles Wissenswerte mitgeteilt worden. Als Tetraamin, welches zwei primäre Amino- und zwei sekundäre Methylamino-Gruppen enthält, erweist sie sich empfindlich gegen die Oxydation sowohl in festem Zustande als auch namentlich in ihren Lösungen und färbt sich dabei rosa. Doch ist sie beständiger als manche einfacher gebauten Amine.

0.1673 g Sbst.: 0.3751 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O. — 0.0797 g Sbst.: 0.1796 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O. — 0.1287 g Sbst.: 11.23 ccm N (15°, 758 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (550). Ber. C 61.09, H 5.45, N 10.19.  
Gef. » 61.13, 61.45, » 5.41, 5.46, » 10.14.

#### Dimethylamino-di-*p*-tolyl-diphenyl-disulfon.

(Formel IV S. 2790.)

Dieser Körper wird aus dem vorhergehenden erhalten, wenn man ihn in salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, dann Alkohol und eine wäßrige Lösung von Kupfervitriol hinzufügt und das Gemisch langsam auf dem Wasserbade anwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Der Alkohol wird dann abdestilliert und die Flüssigkeit abgekühlt, wobei sich das erhaltene Produkt in seiner Gesamtheit krystallinisch ausscheidet. Als Lösungs-

mittel sind Alkohol, Eisessig und Benzin geeignet, der Schmelzpunkt wurde bei 154° gefunden.

0.0966 g Sbst.: 0.2279 g CO<sub>2</sub>, 0.0456 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.3652 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (520). Ber. C 64.61, H 5.38.  
Gef. » 64.85, 64.59, » 5.28, 5.43.

#### Di-*p*-tolyl-diphenyl-*o*-disulfamid.

Das nach den zitierten Angaben von Limpricht hergestellte, bei 142° schmelzende Chlorid der Diphenyl-*o*-disulfosäure wurde mit *p*-Toluidin in Gegenwart von trockenem Natriumacetat kondensiert und lieferte dabei ein Sulfamid, welches nur amorph und bei etwa 87° unscharf schmelzend erhalten werden konnte. Aus seiner Auflösung in mäßig konzentrierter Kalilauge scheidet sich ein gut kristallisiertes Kaliumsalz ab, welches zur Reinigung benutzt wurde. Dieses Salz wird durch viel Wasser hydrolytisch gespalten, wobei sich das Sulfamid rein weiß, aber immer noch amorph als Pulver ausscheidet.

0.1514 g Sbst.: 0.3509 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O. — 0.1131 g Sbst.: 0.2622 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Sbst.: 6.04 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (492). Ber. C 63.42, H 4.88, N 5.69.  
Gef. » 63.21, 63.23, » 4.79, 5.06, » 5.61.

#### Dimethyl-di-*p*-tolyl-diphenyl-*o*-disulfamid.

Dieser Körper wurde aus dem vorhergehenden in der bereits angedeuteten Weise durch Methylierung mit Dimethylsulfat in acetonhaltiger, alkalischer Lösung erhalten. Er schmilzt bei 145.5°.

0.1710 g Sbst.: 0.4057 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 0.3061 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1541 g Sbst.: 7.19 ccm N (15°, 758 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (520). Ber. C 64.61, H 5.38, N 5.38.  
Gef. » 64.70, 64.41, » 5.33, 5.43, » 5.42.

#### Monomethylamino-*p*-tolyl-diphenyl-*o*-sulfon.

(Formel V, S. 2792.)

Dieses Produkt wurde bei dem Versuch, das vorhergehende mit Hilfe von Schwefelsäure umzulagern, an Stelle des erwarteten Disulfons erhalten. Seine Bildung erklärt sich durch die Annahme einer Abspaltung von Methyl-*p*-toluidinsulfosäure aus dem zunächst entstandenen normalen Umlagerungsprodukt.

0.1086 g Sbst.: 0.2820 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst.: 0.3124 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S (337). Ber. C 71.20, H 5.64.  
Gef. » 70.82, 71.00, » 5.82, 5.73.