

**$\beta$ -Cholesterin-oxyd.**

Aus den Mutterlaugen des  $\alpha$ -Cholesterinoxyds krystallisieren allmählich Produkte aus, die nicht ganz einheitlich aussehen und einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 100–110° besitzen. Daß in diesem Material hauptsächlich ein isomeres ( $\beta$ )-Cholesterin-oxyd enthalten ist, geht daraus hervor, daß man beim Acetylieren leicht ein isomeres  $\beta$ -Cholesterin-oxyd-acetat erhält, das bei 114° schmilzt, also um 15° höher als das  $\alpha$ -Acetat. Dieses  $\beta$ -Oxydacetat krystallisiert in ganz einheitlich aussehenden Nadeln, hat einen scharfen Schmelzpunkt und gibt mit dem ebenfalls bei 114° schmelzenden Cholesterylacetat eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Die Analyse beweist, daß das  $\beta$ -Oxydacetat die erwartete Zusammensetzung besitzt.

4.190 mg Sbst.: 12.005 mg CO<sub>2</sub>, 3.98 mg H<sub>2</sub>O. — 4.379 mg Sbst.: 12.595 mg CO<sub>2</sub>, 4.30 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.31, H 10.88.  
Gef. » 78.14, 78.44, » 10.63, 10.99.

Das aus dem reinen  $\beta$ -Acetat durch Verseifung zurückgewonnene  $\beta$ -Cholesterinoxyd unterscheidet sich von der  $\alpha$ -Form besonders dadurch, daß es die Liebermann-Burchardsche Probe mit derselben Farbenskala liefert wie Cholesterin, während beim  $\alpha$ -Oxyd die Farbe bei rotviolett stehen bleibt.

Das  $\beta$ -Oxyd liefert ein unlösliches Digitonin-Additionsprodukt wie das  $\alpha$ -Oxyd; die Aufspaltung ist nicht mehr studiert worden.

Die Mikroanalysen nach Pregl hat Hr. Dr. Hans Lieb in Graz ausgeführt, wofür ich ihm herzlich danke.

**181. A. Binz, O. Limpach und W. Janssen<sup>1)</sup>:****Über Sulfone aus Rongalit.**

[9. Mitteilung<sup>2)</sup> zur Kenntnis der Sulfoxyilverbindungen, aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1915.)

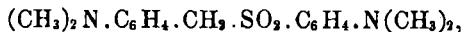
In der 5. und in der 7. Mitteilung wurde gezeigt, daß Chlorhydrate von Aminen, zum Teil unter Zusatz von Formaldehyd, mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium, CH<sub>2</sub>(OH).OSONa.2H<sub>2</sub>O (dem Rongalit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik), Reaktionen

<sup>1)</sup> Der sehr befähigte Diplomingenieur Walter Janssen, der auf Grund seines Anteiles an dieser Arbeit promovieren wollte, fiel am 11. November 1914 beim Sturmangriff auf die Russen.

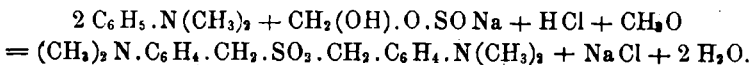
<sup>2)</sup> Die 8. Mitteilung s. B. 43, 2350 [1910].

eingehen, welche für die genannte Substanz, ganz abgesehen von ihrem Reduktionsvermögen, kennzeichnend sind und sie scharf vom formaldehyd-schwelligsauren Natrium,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , unterscheiden. Es entstehen einerseits echte Sulfoxylderivate, d. h. stark reduzierende Produkte, andererseits auch solche Substanzen, bei denen das Reduktionsvermögen der Muttersubstanz verloren gegangen ist. Nach den bisherigen Erfahrungen sind das Sulfone. Im übrigen war die Konstitution sämtlicher Reaktionsprodukte zweifelhaft. In dieser Beziehung ist inzwischen größtenteils eine Klärung eingetreten und zwar sowohl für die Sulfoxylderivate als auch für ein besonders charakteristisches, mit Hilfe des Dimethylanilinsalzes erhaltenes Sulfon. Da indessen die Untersuchung der Sulfoxylderivate noch nicht in allen Punkten abgeschlossen ist, so soll in dieser Arbeit nur von dem Sulfon, seinen Homologen und Analogon die Rede sein.

Die Darstellung erfolgt, wie in der 5. Mitteilung<sup>1)</sup> angegeben, in einfacher Weise durch Mischen von Rongalit, salzsaurem Dimethylanilin und Formaldehyd in wäßriger Lösung. Es bilden sich in guter Ausbeute schöne Krystalle einer Base, deren Zusammensetzung sich durch Analyse allein nicht mit Sicherheit hatte ermitteln lassen, um so mehr als die Substanz schwer verbrennlich ist, und analytische Ungenauigkeiten nicht auszuschließen waren. Binz und Isaac hatten darum unter Vorbehalt die Formel eines Tetramethyldiaminobenzylphenylsulfons,



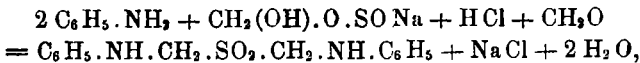
aufgestellt. Es hat sich nun durch die unten beschriebene Aufspaltung der Base zeigen lassen, daß sie die Gruppe,  $(\text{CH}_3)_2 \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$ , nicht einmal, sondern zweimal enthält, daß demnach ein Tetramethyldiaminodibenzylsulfon vorliegt, das nach folgender Gleichung entsteht:



Da die neue Formel sich von der alten nur um eine Methylengruppe unterscheidet, so würden zur endgültigen Aufklärung des Sachverhaltes eine größere Anzahl von Substitutionsprodukten der genannten Substanz und das entsprechende Äthylprodukt dargestellt.

<sup>1)</sup> Binz und Isaac, B. 41, 3381 [1908]. Die Formel für das Nitrosierungsprodukt,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{SO}_5$  (B. 42, 385 [1909]), läßt sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht aufrecht erhalten. Eine neue Untersuchung der Substanz hat nicht stattgefunden.

Nimmt man Anilin an Stelle des Dimethylanilins, so findet wahrscheinlich zunächst ein Eingriff in die Aminogruppen statt:



es tritt aber bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure sofort eine Art Benzidin-Umlagerung zum Sulfon,  $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ , ein.

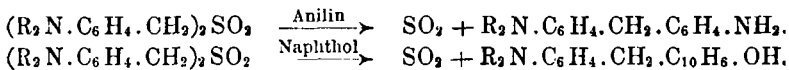
Alle diese Sulfone können als Abkömmlinge des hypothetischen Dioxy-dimethylensulfons,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aufgefaßt werden. Ihr Entstehen ist also ein Gegenstück zur Bildung des Dimethylsulfons,  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ , aus Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat<sup>1)</sup>. Dabei geht die Sulfoxygruppe  $-\text{OSO}-$ , deren Schwefel als zwei- oder als vierwertig anzunehmen ist, in die Gruppe  $-\text{SO}_2-$  mit sechswertigem Schwefel über.

Unter den in dieser Arbeit behandelten Sulfonen erhält man das Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon am leichtesten. Die Reaktionen dieser Substanz wurden darum eingehend untersucht.

Der Vergleich der Formeln von

Tetramethyl- <i>p</i> -2-diamino-diphenylmethan,	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,
Tetramethyl- <i>p</i> -2-diamino-diphenyläthan,	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,
Tetramethyl- <i>p</i> -2-diamino-dibenzylsulfon,	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,

legt die Frage nahe, ob die Reaktionsfähigkeit des Tetramethyldiamino-diphenylmethans, insbesondere in Bezug auf Oxydation und Farbstoffbildung auch den beiden anderen ähnlich gebauten Produkten zukommt. Diese Frage ist für das Tetramethyldiamino-diphenyläthan bereits von Heumann und Wiernik geprüft und verneint worden<sup>2)</sup> und ließ sich auch für unser Sulfon negativ erledigen. Die  $\text{SO}_2$ -Gruppe verleiht dem benachbarten Wasserstoff keine Beweglichkeit. Dagegen zeigt das Sulfon in anderer Weise eine große Reaktionsfähigkeit: Behandelt man die Substanz in der Siedehitze mit Aminen oder Phenolen, so wird Schwefeldioxyd abgespalten, und die freiwerdenden Reste,  $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$ , treten unter Bildung von Diphenylmethan-Derivaten in die Amine und Phenole ein:



<sup>1)</sup> A. Binz, B. 37, 3549 [1904].

<sup>2)</sup> B. 20, 909 [1887].

Ein Teil der so erhaltenen Substanzen ist neu, ein anderer ist identisch mit den nach dem D. R.-P. 107718<sup>1)</sup> der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning mit Hilfe von *p*-Aminobenzylanilin erhältlich und von P. Cohn und A. Fischer untersuchten<sup>2)</sup>.

### Experimentelles.

#### I. Darstellung der Sulfone.

##### 1. *p*<sub>2</sub>-Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

70 g Rongalit, 32 ccm techn. Formaldehyd, 100 g Dimethylanilin, 42 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm Wasser wurden 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es schieden sich 45 g Sulfon in schönen Nadeln aus. Der Rest ist aus dem Filtrat mit Soda fällbar. Aus Alkohol oder aus Aceton umkrystallisierbar. Schmp. 198°.

0.2127 g Sbst.: 0.5078 g CO<sub>2</sub>, 0.1406 g H<sub>2</sub>O. — 0.2887 g Sbst.: 0.6886 g CO<sub>2</sub>, 0.1868 g H<sub>2</sub>O. — 0.3125 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2502 g Sbst. (nach Dennstedt, wie auch alle übrigen Schwefelbestimmungen in dieser Arbeit): 0.1737 g BaSO<sub>4</sub>.

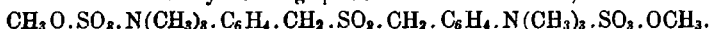
C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 65.05, H 7.24, N 8.45, S 9.65.  
Gef. » 65.00, 65.11, » 7.27, 7.24, » 8.49, » 9.53.

Pikrat des Sulfons, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Das Sulfon wurde in warmer Acetonlösung mit einer warmen Lösung von Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Gelbe Krystalle, aus Alkohol umgelöst. Schmp. 170°.

0.1736 g Sbst.: 22.2 ccm N (26°, 755 mm). — 0.2265 g Sbst.: 0.0663 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>8</sub>O<sub>16</sub>S. Ber. N 14.14, S 4.03.  
Gef. » 14.48, » 4.02.

##### Methylierungsprodukt des Sulfons,



10 g Sulfon wurden 6 Stunden mit 42 g Dimethylsulfat in 120 ccm Chloroform erwärmt. Ausscheidung einer zähen, gelblichen Masse, die mit Chloroform gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Glänzende Schuppen. Schmp. 259°.

0.3001 g Sbst.: 0.4967 g CO<sub>2</sub>, 0.1682 g H<sub>2</sub>O. — 0.2684 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 45.17, H 6.21, N 4.80.  
Gef. » 45.14, » 6.27, » 5.06.

<sup>1)</sup> Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. 5, 78 [1897—1900].

<sup>2)</sup> B. 33, 2590 [1900].

2. *p*<sub>2</sub>-Tetramethyldiamino-dinitro-dibenzylsulfon,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

33.2 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden durch portionenweises Eintragen in 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und innerhalb 25 Minuten zu einer unter 0° abgekühlten Mischung von 36 g konzentrierter Salpetersäure und 55 g konzentrierter Schwefelsäure getropft. Nach 12-stündigem Stehenlassen und Fällern mit Soda ergab sich, wie die Analyse zeigte, ein Gemisch von Mono- und Dinisroprodukt. Ausbeute 34 g. Durch Auskochen zuerst mit 200 ccm Alkohol, dann mit 500 ccm Alkohol wurde ein Rückstand erhalten, der aus Eisessig in einheitlichen, gelbbraunen Nadeln anschoß. Ausbeute 3 g. Schmp. 191°.

0.2230 g Sbst.: 0.4172 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O. — 0.2313 g Sbst.: 27.0 ccm N (18.5°, 758 mm). — 0.2117 g Sbst. (mit Quarzpulver gemischt, nach Denny stedt verbrannt): 0.1113 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 51.18, H 5.25, N 13.31, S 7.60.

Gef. » 51.02, » 5.24, » 13.35, » 7.22.

Die Verteilung der beiden Nitrogruppen auf die beiden aromatischen Kerne ist willkürlich angenommen, desgleichen in dem folgenden Produkt die der Aminogruppen.

3. Tetramethyl-tetraamino-dibenzylsulfon,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

3.8 g der bei 2 beschriebenen Substanz wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 6.5 g Zinnspänen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abfiltrieren von einer geringen Menge eines sich ausscheidenden zähen Öls wurde das mit Natronlauge ausgefällte weiße Reaktionsprodukt in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint. Die mit Soda ausgefällte Base betrug 1 g und wurde mit Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Nadeln. Schmp. 184°.

0.1768 g Sbst.: 24.0 ccm N (17.5°, 764 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. N 15.50. Gef. N 15.65.

4. Monochlor-*p*<sub>2</sub>-tetramethyldiamino-dibenzylsulfon,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

4.8 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 4.2 ccm Salzsäure und 3 ccm 30-prozentigem Perhydrol über Nacht stehen gelassen. Die Base wurde mit Sodalösung ausgefällt und mit 3 ccm 25-prozentiger Essigsäure gewaschen, wobei noch unangegriffenes Sulfon in Lösung ging. Der Rückstand bildete aus Alkohol kleine glänzende Nadeln vom Schmp. 162—164°.

0.1682 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCl. Ber. Cl 9.70. Gef. Cl 9.55.

5. *p*<sub>2</sub>-Tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon,  
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ .

Die Substanz entsteht weniger leicht als das entsprechende Tetramethylprodukt. Nach achtstündigem Erwärmen von 36 g Rongalit, 16 ccm technischem Formaldehyd, 45 g Diäthylanilin, 31.5 ccm konzentrierter Salzsäure und 48 ccm Wasser hatten sich 5.5 g Sulfon ausgeschieden. Weitere 6 g fielen auf Zusatz von Soda aus. Aus Alkohol kleine, glänzende Blättchen. Schmp. 162—163°.

0.2201 g Sbst.: 0.5503 g CO<sub>2</sub>, 0.1626 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 0.3902 g CO<sub>2</sub>, 0.1173 g H<sub>2</sub>O. — 0.2066 g Sbst.: 0.5157 g CO<sub>2</sub>, 0.1534 g H<sub>2</sub>O. — 0.2923 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1900 g Sbst.: 0.1185 g BaSO<sub>4</sub>.



Ber. C 67.97,                    II 8.30,                    N 7.23, S 8.25.  
 Gef. » 68.19, 67.87, 68.08, » 8.27, 8.37, 8.31, » 7.59, » 8.57.

6. Dichlor-*p*<sub>2</sub>-tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon,  
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot N(C_2H_5)_2$ .

3.4 g Tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure und 2.4 ccm 30-prozentigem Perhydrol über Nacht stehen gelassen und wie bei 4. aufgearbeitet. Es bildet sich dabei nicht, wie in jenem Fall, ein Mono-, sondern ein Dichlorsubstitutionsprodukt. Über die Stellung der Chloratome kann nichts ausgesagt werden. Aus Alkohol glänzende Nadeln. Schmp. 97—98°. Ausbeute 2 g.

0.1890 g Sbst.: 0.3995 g CO<sub>2</sub>, 0.1142 g H<sub>2</sub>O. — 0.2430 g Sbst.: 13.6 ccm N (25°, 757 mm). — 0.1796 g Sbst.: 0.1123 g AgCl. — 0.2228 g Sbst.: 0.1116 g BaSO<sub>4</sub>.

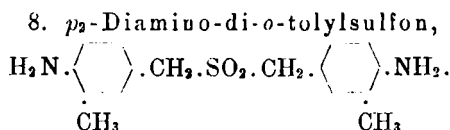
$C_{22}H_{30}N_2O_2Cl_2S$ . Ber. C 57.73, II 6.61, N 6.14, Cl 15.50, S 7.01.  
 Gef. » 57.65, » 6.62, » 6.36, » 15.46, » 6.88.

7. *p*<sub>2</sub>-Diamino-dibenzylsulfon,  
 $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

35 g Rongalit, 16 ccm Formaldehyd und 16 ccm konzentrierter Salzsäure wurden bei 60° mit einer warmen Lösung von 37 g Anilin und 100 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich ein weißer, rasch gelb werdender Niederschlag aus, der beim Erwärmen mit weiteren 60 ccm verdünnter Salzsäure teilweise in Lösung geht. Nach dem Filtrieren läßt sich das Sulfon aus dem Filtrat mit Natronlauge ausfällen. Ausbeute 50 g. Das Sulfon ließ sich nicht krystallinisch erhalten und wurde zur Charakterisierung mit 125 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in das *p*<sub>2</sub>-Diacetyldiamino-dibenzylsulfon übergeführt. Aus Eisessig kleine Krystalle. Ausbeute 8 g. Schmp. 281°.

0.1881 g Sbst.: 0.4140 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O. — 0.1860 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1999 g Sbst.: 0.1306 g BaSO<sub>4</sub>.

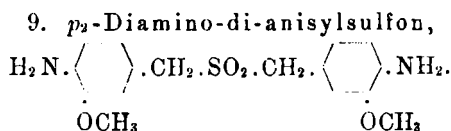
C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 59.95, H 5.59, N 7.79, S 8.90.  
Gef. » 60.00, » 5.85, » 8.14, » 8.97.



Darstellung analog der bei 7. mit 43 g *o*-Toluidin und 35 g Rongalit. Ausbeute 49 g Sulfon, das sich ebenfalls nicht umkrystallisieren ließ. 40 g gaben 37 g Diacetyl-*p*<sub>2</sub>-diamino-di-*o*-tolylsulfon. Aus Eisessig seidenglänzende Nadelchen. Schmp. 274°.

0.1623 g Sbst.: 0.3678 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O. — 0.2044 g Sbst.: 13.0 ccm N (15.5°, 754 mm). — 0.1971 g Sbst.: 0.1225 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 61.81, H 6.23, N 7.23, S 8.26.  
Gef. » 61.81, » 6.24, » 7.47, » 8.53.



7 g Rongalit, 3.2 ccm technischer Formaldehyd und 3.2 ccm konzentrierter Salzsäure wurden mit einer Lösung von 9.8 g *o*-Anisidin in 6 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser versetzt, wobei sofort eine starke, weiße Ausscheidung erfolgte, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade orangerot in Lösung ging. Mit Soda fielen 11 g Sulfon aus. Aus Benzol schwach gelbgrüne Prismen. Schmp. 184—185°. In verdünnter Säure leicht löslich.

0.2207 g Sbst.: 16.6 ccm N (22.5°, 765 mm). — 0.2346 g Sbst.: 0.1623 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. N 8.35, S 9.53.  
Gef. » 8.52, » 9.72.

## II. Aufspaltung der Sulfone durch Verkochen mit Aminen und Phenolen.

1. *Asymm.* Dimethyl-*p*<sub>2</sub>-diamino-diphenylmethan,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NH<sub>2</sub>.

15 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 27 g Anilinchlorhydrat und 30 g Anilin bis zum Aufhören der Schwefeldioxyd-Entwicklung zum Sieden erhitzt, was etwa 7 Minuten dauert. Längeres

Erhitzen gibt störende Nebenprodukte unter Auftreten von Schwefelwasserstoff. Mit Anilin ohne Anilinsalz gelingt die Reaktion auch, aber viel langsamer. Man entfernt den Anilinüberschuß mit Soda und Wasserdampf, nimmt den öligen Rückstand mit Äther auf, filtriert, trocknet mit Chlorcalcium und entfernt den Äther. Bei mehrtägigem Stehen 4.5 g Krystalle. Aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt. Schmp. 90—91°. Identisch mit dem von Cohn und Fischer (a. a. O.) beschriebenen Produkt.

0.1985 g Sbst.: 0.5802 g CO<sub>2</sub>, 0.1441 g H<sub>2</sub>O. — 0.2271 g Sbst.: 25.4 ccm N (20°, 743 mm).

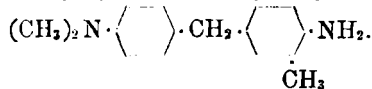
C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.58, H 8.04, N 12.41.  
Gef. » 79.72, » 8.12, » 12.45.

Durch Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol entsteht das Benzyliden-dimethyl-diamino-diphenylmethan. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln. Schmp. 90°.

0.1408 g Sbst.: 0.4314 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.67, H 7.02.  
Gef. » 83.56, » 7.06.

2. *Asymm.* Dimethyl-*p*<sub>2</sub>-diamino-phenyl-*o*-tolyl-methan,

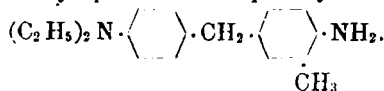


40 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 45 g salzsaurem *o*-Toluidin und 40 g fein gepulvertem Bleiacetat 15 Minuten erhitzt. Das Bleiacetat ist nicht unbedingt nötig, wirkt aber günstig durch Bindung des auftretenden Schwefels. Aufarbeitung wie bei 1. 57 g Robausbeute; aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 93—94°<sup>1)</sup>.

0.1736 g Sbst.: 0.5078 g CO<sub>2</sub>, 0.1308 g H<sub>2</sub>O. — 0.2002 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 759 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.00, H 8.40, N 11.70.  
Gef. » 79.78, » 8.43, » 12.12.

3. *Asymm.* Diäthyl-*p*<sub>2</sub>-diamino-phenyl-*o*-tolyl-methan,



8 g Tetraäthyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 6 g *o*-Toluidin-chlorhydrat, 40 ccm *o*-Toluidin und 1 g Bleiacetatpulver 10 Minuten zum Sieden erhitzt und wie bei den vorigen Produkten aufgearbeitet.

<sup>1)</sup> Vergl. Cohn und Fischer, a. a. O.



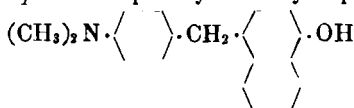
Nach einigen Tagen 4.5 g Krystalle. Aus Alkohol große Prismen. Schmp. 59—60°. Identisch mit dem im D. R.-P. 107718 genannten Produkt.

0.1763 g Sbst.: 0.5178 g CO<sub>2</sub>, 0.1421 g H<sub>2</sub>O. — 0.2242 g Sbst.: 19.0 ccm N (15°, 767 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.51, H 9.01, N 10.46.

Gef. » 80.10, » 9.02, » 10.44.

4. Dimethyl-*p*-aminophenyl- $\alpha$ -oxynaphthyl-methan,



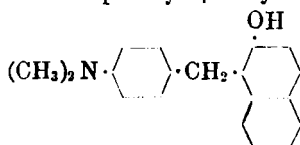
4 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 3.6 g  $\alpha$ -Naphthol in 50 ccm Cumol als Lösungsmittel 4½ Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren von ⅓ des Cumols hinterblieb ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Aus Benzol flache Nadeln. Schmp. 149°. Friedländer<sup>1)</sup> hat aus Anhydromonoamino-benzylalkohol und Naphthol die Monomethylverbindung dargestellt.

0.2706 g Sbst.: 0.8136 g CO<sub>2</sub>, 0.1654 g H<sub>2</sub>O. — 0.2379 g Sbst.: 0.7156 g CO<sub>2</sub>, 0.1464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1562 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 766 mm). — 0.1892 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 758 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 82.25, H 6.91, N 5.06.

Gef. » 82.00, 82.03, » 6.83, 6.88, » 5.73, 5.64.

5. Dimethyl-*p*-aminophenyl- $\beta$ -oxynaphthyl-methan,



15 g Tetramethyldiamino-dibenzylsulfon wurden mit 13.5 g  $\beta$ -Naphthol und 100 ccm Cumol 4½ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Aufarbeitung wie bei II 4. Bei längerem Stehen in der Kälte schossen Krystalle an. 8 g Ausbeute. Schmp. 144—145°. Das entsprechende Monomethylprodukt hat Friedländer (a. a. O.) dargestellt.

0.1775 g Sbst.: 0.5357 g CO<sub>2</sub>, 0.1140 g H<sub>2</sub>O. — 0.1876 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2442 g Sbst.: 0.7304 g CO<sub>2</sub>, 0.1477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1793 g Sbst.: 8.6 ccm N (19.5°, 760 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO. Ber. C 82.25, H 6.91, N 5.06.

Gef. » 82.29, 81.57, » 7.19, 6.72, » 5.12, 5.50.

<sup>1)</sup> M. 23, 996 [1902].