

und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene Doppelsalz beginnt bei 186° zu sintern und ist gegen 218° geschmolzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 115° getrocknet.

0.3810 g Sbst.: 0.2530 g AgBr.

$C_{21}H_{21}O_3TeBr, H_4Br_2$. Ber. Br 27.01. Gef. Br. 28.04.

Prag, 11 Oktober 1920.

272. J. Houben und G. Schreiber: Über Dimethylamino benzol-sulfosäureester und die Kern Nitrosierung von N-Methyl anilin-sulfosäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1920.)

Im Hinblick auf die Untersuchung der *p*-Nitroso-anilin-carbonsäure und ihrer Chinoide schien es wünschenswert, auch die im Kern nitrosierten Alkyl-anilin-sulfosäuren kennen zu lernen.

Über die drei isomeren Monomethyl-anilin-sulfosäuren finden sich in der Literatur nur wenige Angaben von A. Smith¹⁾, H. Limpricht und Mandelius²⁾ und Gnehm und Scheutz³⁾.

o-Methylamino-benzol-sulfosäure, (2) $CH_3.NH.C_6H_4.SO_3H$ (1).

15 g *o*-Amino-benzol-sulfosäure werden in 35 ccm Wasser mittels 4.7 g Soda auf dem Wasserbade gelöst und mit 11 g Dimethylsulfat geschüttelt; der ausfallende Krystallbrei, abgesaugt und im Dampfschrank getrocknet, wiegt 7.6 g. Durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man noch 3.2 g eines unreineren Produkts. Man krystallisiert die Säure aus viel siedendem Methylalkohol um. Sie zersetzt sich in der Capillare bei 220° ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sie sich stark auf unter Bildung einer schwer verbrennlichen Kohle, weshalb die Kohlenstoff-Bestimmung leicht ungenau wird.

0.2046 g Sbst.: 0.2557 g SO_3Ba .

$C_7H_9O_3NS$ (187.2). Ber. S 17.13. Gef. S 17.17.

Auch das im Handel befindliche *o*-amino-benzol-sulfosäure Natrium ist ohne weiteres zur Methylierung geeignet: 30 g Na-Salz in 60 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 19.5 g Dimethylsulfat geschüttelt, gaben 12 g ziemlich reine Methylamino-säure, außerdem beim Einengen der Mutterlauge noch erhebliche Mengen unreinerer Säure.

¹⁾ A. Smith, B. 7, 1239 [1874].

²⁾ H. Limpricht und Mandelius; B. 7, 1350 [1874].

³⁾ Gnehm und Scheutz, J. pr. [2] 63, 411 [1901].

0.2154 g umkrystallisierte Substanz verbrauchten statt der berechneten 11.51 ccm $\frac{1}{10}$ NaOH 11.60 ccm. Für die nicht-methylierte Säure berechnet sich 12.45 ccm.

Ein Versuch, die käufliche *o*-Amino-säure in Eisessig zu methylieren, mißglückte; die *o*-Anilin-sulfosäure zeigte sich in Eisessig nur unvollständig löslich.

o-Dimethylamino-benzol-sulfosäure-methylester,
(2) $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{CH}_3$ (1).

Weder durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf in Methylalkohol suspendierte Anilin-*o*-sulfosäure, noch durch Erhitzen einer Lösung der Sulfosäure in konz. Schwefelsäure mit wenig absol. Methylalkohol wurde eine Veresterung erzielt. Als nun die *o*-Amino-sulfosäure mit siedendem Dimethylsulfat behandelt wurde, trat zwar eine Veresterung, gleichzeitig aber auch eine zweifache Methylierung der Aminogruppe ein.

20 g trockne, aus dem käuflichen Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure abgeschiedene Sulfosäure — aus je 15 g Na-Salz wurden 8.9 g Säure gewonnen —, die man durch Krystallisation aus Eisessig, verd. Essigsäure oder Methylalkohol reinigt, werden mit 75 ccm Dimethylsulfat am Steigrohr bis zur Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man Äther zu, der unverbrauchtes Dimethylsulfat aufnimmt und einen dicken sirupösen Rückstand hinterläßt. Die ätherische Schicht wird abgenommen und mit verd. Schwefelsäure extrahiert. Mit dieser schwefelsauren Lösung bringt man die die Hauptmenge des entstandenen Esters enthaltende sirupöse Flüssigkeit eventl. unter Zusatz von weiterer verd. Schwefelsäure in Lösung, aus der sich der Ester durch vorsichtiges Neutralisieren mit Sodalösung unter Kühlung in einer geräumigen Schale fällen läßt. Der abgeschiedene Ester wird mit Äther extrahiert und die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung bei gelindem Sieden verdampft; den Rest des Äthers entfernt man zweckmäßig vorsichtig im Vakuum-Exsiccator. Nach dem Erstarren wird der Ester sofort aus siedendem Petroläther umkrystallisiert oder mit heißem Benzol extrahiert; im Kältegemisch scheidet sich der Körper aus der Lösung in Benzol auf Zusatz von Petroläther in farblosen Nadeln ab. Auch aus siedendem Wasser konnte der Ester häufig in farblosen Nadeln gewonnen werden.

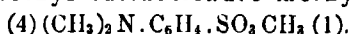
0.1219 g Sbst.: 0.2251 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — 0.1907 g Sbst.: 10.9 ccm N über 33-proz. Kalilauge (26°, 765 mm Hg, Hg; 24°). — 0.1069 g Sbst.: 0.1169 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ (215.19). Ber. C 50.19, H 6.09, N 6.53, S 14.90.

Gef. » 50.36, » 6.27, » 6.40, » 15.02.

Auffallend ist die große Veränderlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse der drei isomeren Dimethylanilin-sulfosäureester bei längerem Stehen oder geringer Temperatursteigerung. Diese Erscheinung ist auf eine partielle Verseifung der Ester, vielleicht auch auf eine Umlagerung der normal konstituierten Trimethylverbindungen in isomere, dem Betain analog konstituierte Körper zurückzuführen. Vielleicht entstehen bei der Methylierung neben den regulären Dimethylanilin-sulfosäureestern auch die isomeren, betainartig konstituierten Verbindungen und noch quaternäre Anlagerungsprodukte der Trimethyl-derivate mit Alkylsulfat, auf deren Bildung die geringe Ausbeute an Ester besonders bei der *ortho*-Verbindung zurückzuführen sein könnte.

N-Dimethyl-sulfanilsäure-methylester,



25 g wasserfreie Sulfanilsäure werden mit 42 ccm Dimethylsulfat im Kolben mit Steigrohr im Ölbad bei 170—180° unter fortwährendem Schütteln bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Die Weiterbehandlung des Esters erfolgt genau nach der für die *ortho*-Verbindung gegebenen Vorschrift. Der frisch erstarrte Ester wird im Exsiccator getrocknet und sofort aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser oder aus Ligroin umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung scheidet den Ester beim Erkalten in farblosen Blättchen aus; aus der Mutterlauge wird im Kältegemisch noch eine weitere Krystallmenge gewonnen. Aus Wasser oder Äther krystallisiert der Ester in farblosen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 6.5—7 g krystallisiertes Produkt.

0.1355 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0705 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 7 ccm N über 33-proz. Kalilauge (18°, 750 mm Hg; Hg: 18°). — 0.1458 g Sbst.: 8.6 ccm N über 33-proz. Kalilauge (18°, 735 mm Hg; Hg: 18°). — 0.1160 g Sbst.: 0.1243 g BaSO₄.

C₉H₁₃O₂NS (215.19). Ber. C 50.19, H 6.09, N 6.51, S 14.90.

Gef. » 49.88, » 5.82, » 6.74, 6.58, » 14.72.

Wasserfreie Sulfanilsäure läßt sich auch durch Erhitzen im Ölbad auf etwas höhere Temperatur, ca. 200°, nur mit der berechneten Menge Dimethylsulfat in Lösung bringen. Die beim Erkalten erstarrende Reaktionsflüssigkeit kann durch Wasser allein, ohne Zusatz von Schwefelsäure, gelöst werden.

N-Dimethyl-metanilsäure-methylester,

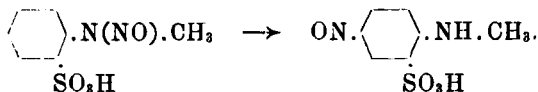


Die im Dampfschrank getrocknete Metanilsäure wird analog der *para*-Verbindung mit überschüssigem siedenden Dimethylsulfat in Lösung gebracht. Verd. Schwefelsäure löst die erstarrte Reaktions-

flüssigkeit nicht ganz auf; erst auf Zusatz von wäßriger Soda tritt vollständige Lösung ein. Nach dem Verdunsten des Äthers läßt sich der frisch erstarrte Ester aus gewöhnlichem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser umkrystallisieren. Wie die beiden vorher beschriebenen Ester zersetzt er sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Nitrosierung der *o*-Methylamino-benzol-sulfosäure.

A. Nitrosierung in verdünnt-salzsaurer Lösung: In eine Lösung von 4 g *o*-Methylamino-benzol-sulfosäure in je 50 ccm Wasser und verd. Salzsäure wird unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit (1.5 g), das in wenig Wasser gelöst ist, unter fortwährendem Schütteln eingetragen. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wird die Lösung im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Der mißfarbene Rückstand wird mit wenig rauchender Salzsäure behandelt, die im Vakuum-Exsiccator wieder entfernt wird. Unter dem Einfluß von konz. Salzsäure erfolgt augenscheinlich eine Umwandlung des wohl anfänglich gebildeten Nitrosamins der *o*-Methylamino-benzol-sulfosäure in das Chlorhydrat der im Kern nitrosierten Methyl-anilin-sulfosäure:



Der zurückbleibende gelbbraune Körper, wahrscheinlich das rohe Chlorhydrat, geht mit wäßriger Soda mit grüner Farbe in Lösung, die die typischen Farbstoffreaktionen der Nitrosokörper zeigt. Alle Versuche, die 2-Methylamino-5-Nitroso-benzol-sulfosäure aus der grünen Lösung zu isolieren, mißlingen.

B. Nitrosierung in konzentriert-salzsaurer Lösung: Man schüttelt 8 g rohe *o*-Methylamino-benzol-sulfosäure mit 65 ccm rauchender Salzsäure in der Stöpselflasche und trägt 4 g fein zerriebenes, trocknes Natriumnitrit unter sorgfältiger Kühlung allmählich ein. Die rotbraune Flüssigkeit scheidet bei häufigem Schütteln im Kältegemisch das gelbe Chlorhydrat der 2-Methylamino-5-nitroso-benzol-sulfosäure in rohem Zustand ab. Nach 3-tägigem Stehen im Kältegemisch oder Eisschrank wird der Körper auf einem säurefesten Nitro-cellulose-Filter abgesaugt und über gepulvertem Ätznatron im Vakuum-Exsiccator getrocknet. In trockenem Zustand ist das Chlorhydrat beständig. Die Ausbeute an rohem Chlorhydrat beträgt 8.4 g. Durch Nitrosierung von 8 g einer durch Einengen der Mutterlauge gewonnenen rohen Methylanilin-sulfosäure werden nur 5.8 g Rohprodukt

erhalten. Beim Verreiben mit Natriumacetat- und Soda-Lösung spaltet das Chlorhydrat die Salzsäure ab. Die Isolierung der freien 2-Methylamino-5-nitroso-benzol-sulfosäure scheiterte jedoch; nur in Form ihrer — gut krystallisierenden — Alkalisalze kann die grüne Nitroso-sulfosäure abgeschieden werden. Diese Nitroso-sulfosäure ist zum Unterschied von der entsprechenden Nitroso-carbonsäure in Wasser ungemein löslich, in Äther ist sie unlöslich; auch ihre Alkalisalze, vor allem das Natriumsalz, sind in Wasser beträchtlich löslich.

Ammoniumsalz der 2-Methylamino-5-nitroso-benzol-sulfosäure.

Man löst 3 g rohes Chlorhydrat in wenig verd. Ammoniak. Schüttelt man die grüne Lösung bei 0°, so scheidet sich das Ammoniumsalz in dunkelgrünen Blättern ab; auf Zusatz von verd. Schwefelsäure oder konz. Ammoniumsalz-Lösung wird noch eine weitere Krystallmenge gewonnen. Die Krystalle werden abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2 g getrocknetes Präparat. Aus absol. Methylalkohol scheidet sich der Körper in dunkelblauen bis stahlblauen Krystallen ab, in fein zerriebenen Zustand ist das Salz dunkelgrün. Der Körper zersetzt sich ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt er explosionsartig. Die grüne Farbe des Präparats geht mit konz. Natronlauge in braun über, mit konz. Ammoniak oder Sodalösung erfolgt dagegen kein Farbensschlag.

0.1396 g Sbst.: 0.1835 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 18.85 ccm N über 33-proz. Kalilauge (17°, 760 mm Hg, Hg: 18°). — 0.1228 g Sbst.: 0.1217 g BaSO₄.

C₇H₁₁O₄N₂S (233.19). Ber. C 36.02, H 4.76, N 18.06, S 13.75.
Gef. » 35.85, » 4.89, » 17.79, » 13.61.

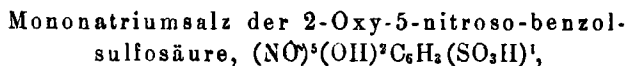
Die Gewinnung des Kaliumsalzes ist analog. Die grüne Lösung des Chlorhydrats in wenig gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung scheidet auf Zusatz von starker Chlorkalium-Lösung das Kaliumsalz der Nitroso-sulfosäure in grünen Blättchen ab, die sich aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisieren lassen. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes in wenig Wasser läßt sich durch Aussalzen mit konz. Kochsalzlösung bei 0° das Natriumsalz in grünen Nadeln gewinnen. Charakteristisch ist das Bariumsalz. Versetzt man die wäßrige Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium-Lösung, so fällt sofort das hellgrüne Bariumsalz aus, das sich beim Erwärmen löst und beim Abkühlen in hellgrünen Nadeln wieder abscheidet; besonders gut ausgebildete Krystalle werden aus verd. Lösungen erhalten. Silbernitrat fällt einen braunen Niederschlag, der sich in der Hitze mit grüner Farbe löst und beim Erkalten wieder braun abscheidet.

Das Ammoniumsalz kondensiert sich in verd. alkoholischer Lösung mit *p*-Nitro-benzylcyanid und Natriummethylat-Lösung zu einem orangefarbenen Azomethin. Mit Gallussäure liefert das Ammoniumsalz oder das Chlorhydrat bei Gegenwart von Eisessig und konz. Salzsäure einen rot-

violetten, mit *N*-Monoäthyl- α -naphthylamin einen roten Farbstoff, mit β -Naphthol entsteht eine rote Färbung. Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat reagiert mit dem Ammoniumsalz bei Gegenwart von etwas Wasser unter Bildung eines gelben Körpers.

Spaltung des Ammoniumsalzes der 2-Methylamino-
5-nitroso-benzol-sulfosäure.

4 g rohes Ammoniumsalz werden nach der Vorschrift zur Spaltung der entsprechenden Nitroso-carbonsäure in 20 ccm 30-proz. Natronlauge und 120 ccm Wasser gelöst. Sofort tritt ein intensiver Geruch nach Methylamin neben Ammoniak auf, und die rotgelbe Lösung wird allmählich tiefdunkelrot. Nach 2-tägigem Stehen läßt sich weder durch Füllen mit verd. Schwefelsäure, noch durch Aussalzen mit gesättigten Ammoniumsalz-Lösungen oder festen Ammoniumsalzen eine Abscheidung eines Reaktionsproduktes erzielen. Nur auf Zusatz von viel Alkohol wird aus der roten Lösung im Kältegemisch ein braungrüner, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in Eisessig leicht löst und durch Äther wieder in braunen Flocken abgeschieden wird. Eine Natriumbestimmung des mit absol. Alkohol ausgezogenen rohen Spaltungsproduktes deutet nicht auf einen einheitlichen Körper hin; vielleicht ist die Spaltung bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig. Die durch Reinigung des rohen Körpers erhaltene absolut-alkoholische Lösung scheidet nach einigem Stehen ein hellgrünes Produkt ab, das sich in Wasser spielend mit rotbrauner Farbe löst und auf Zusatz von absol. Alkohol wieder in grünen Flocken gefällt wird. Mit verd. Salzsäure geht die grüne, in Äther unlösliche Substanz nahezu farblos in Lösung. Wahrscheinlich liegt das



vor. Es konnte aber bis jetzt nicht analysenrein erhalten werden.