

lockerer jedenfalls als im Alkylhalogenid selbst, gebunden sein. Dies Halogen muß daher besonders leicht mit dem Magnesium reagieren, es verbindet sich mit dem Magnesium, und die dann noch freie zweite Valenz des Magnesiums reißt sofort die Alkylgruppe, natürlich ebenfalls (wie das Halogen) als negativ geladenen Substituenten, an sich, ehe diese noch Zeit hat, mit dem Zentralatom eine festere Bindung einzugehen. Da das Magnesium große Neigung hat, koordinativ vierwertig aufzutreten, werden dann weiterhin noch Äther- oder Amin-Molekeln zu den bekannten Komplexverbindungen angelagert.

Ebenso wie im obigen die Grignardschen Reaktionen auf die Bildung von Koordinationsverbindungen des Magnesiums zurückgeführt sind, findet auch die Reaktion von Friedel und Crafts ihre beste Erklärung in der Annahme, daß dabei komplexe Verbindungen des Aluminiums, in welchen dem Aluminium die Koordinationszahl 4 zukommt, als Zwischenprodukte auftreten. Davon soll in einer späteren Mitteilung die Rede sein.

#### 194. J. Halberkann: Umlagerung und Verseifung des Toluol-*p*-sulfonsäure-*p'*-anisidids und seines *N'*-Methyl-Derivates.

(Eingegangen am 26. April 1921.)

Das zu den folgenden Untersuchungen benötigte Toluol-*p*-sulfonsäure-*N*-methyl-*p*-anisidid, Schmp. 68—69°, wurde aus dem bereits bekannten Toluol *p*-sulfonsäure-*p*-anisidid<sup>1)</sup> mittels Dimethylsulfats<sup>2)</sup> oder Toluol *p*-sulfonsäure-methylesters<sup>2)</sup> dargestellt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure-Eisessig bei 100—150° wird es nicht verseift, vielmehr entsteht in berechneter Menge eine etwas basischere Verbindung, die auch in Substanz blau fluoresciert, bei 150° schmilzt und mit der Ausgangssubstanz isomer ist; weder 24-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge noch längeres Erhitzen wenig über den Schmelzpunkt verändert sie weiterhin. Mit Rücksicht auf andere Befunde wurde deshalb eine Umlagerung in Betracht gezogen, wobei zuerst an eine Wanderung des Methyls in den Kern gedacht wurde, die beim Erhitzen halogenwasserstoffsaurer Salze sekundärer, tertiärer und quaternärer Basen oder bei gleicher

<sup>1)</sup> O. N. Witt und G. Schmitt, B. 27, 2370 [1894]; Fr. Reverdin, B. 42, 1523 [1909]; das hier beschriebene *O*-Toluolsulfonyl-*N*-*p*-monomethyl-amino-phenol dürfte wohl die *N*-Toluolsulfonyl-Verbindung sein.

<sup>2)</sup> Fr. Ullmann, A. 327, 110 [1903]; Fr. Ullmann und K. Wenner, A. 327, 120 [1903].

Behandlung salzsaurer primärer Amine mit Methyl- oder Äthylalkohol<sup>1)</sup> des öfteren beobachtet worden ist. Hierbei sind allerdings Temperaturen erforderlich, die bei obiger Behandlung bei weitem nicht erreicht werden, die aber auch bei Anwendung von Schwefelsäure-Eisessig nicht nötig zu sein brauchen. Längeres Erhitzen des Sulfonsäure-imides mit Salzsäure (D. 1.125) unter Druck bei 150° führte neben einer Verseifung des Äthers zu weitgehender Zersetzung, während bei 100—120° keine Einwirkung erfolgte. Wahrscheinlicher schien jedoch nicht eine Wanderung der Methylgruppe, sondern des Toluolsulfonsäure-Restes vor sich gegangen zu sein, wie solche von O. N. Witt und seinen Schülern<sup>2)</sup> beschrieben wurden. In diesem Falle mußte das Umlagerungsprodukt sich sowohl acetylieren lassen wie auch eine Nitrosoverbindung liefern, und in der Tat lassen sich beide Gedanken verwirklichen. Das Acetylderivat schmilzt bei 138°, das Nitrosoderivat bei 86—87°. Letzteres zeigt auch in festem Zustande eine geringe blaue Fluorescenz und gibt die Liebermannsche Reaktion sehr schön, erst mit grüner, dann mit blauer Farbe. Es hat also eine Umlagerung im Wittschen Sinne stattgefunden. Eine Verseifung, die wie Witt bereits bemerkt, ein Gemisch von Schwefelsäure-Eisessig zu bewirken wenig geeignet erscheint, soll beim kürzeren Erhitzen mit einer 80-proz. Schwefelsäure auf 135—150°<sup>3)</sup> erfolgen, wobei sich nach dem Erkalten die Toluolsulfonsäure fast restlos abscheidet. Versuche ergaben jedoch, daß bei Einhaltung dieser Bedingungen alles wieder umgelagert, aber keine Spur *N*-Methyl-*p*-anisidin entstanden war; dagegen zeigte ein Vorversuch mit 50-proz. Schwefelsäure bei 140°, daß die mit Wasserdampf flüchtige Base entstanden war. Es wurden deshalb systematische Versuche im Einschlußrohr bei 150° angestellt, mit 10-proz. Schwefelsäure beginnend. Bei Verwendung bis zu 40-proz. Säure war die Verseifung nur gering, da sich die Hauptmenge des Sulfonsäure-imides wegen der Unlöslichkeit der Einwirkung entzog, besser wirkte schon 50-proz. Schwefelsäure; die höchsten Ausbeuten an sekundärer Base, nämlich 60 %, erbrachte die Verwendung einer 60-proz. Säure, während der übrige Teil der Substanz, abgesehen von einer geringen Zersetzung, teils unverändert, teils umgelagert war. Schwefelsäure

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann und C. A. Martius, B. 4, 742 [1871]; B. 5, 704, 720 [1872]; B. 7, 526 [1874]; B. 18, 1821 [1885]; E. Nölting und Th. Baumann, B. 18, 1149 [1885]; E. Nölting und S. Forel, B. 18, 2680 [1885]; L. Limpach, B. 21, 640 [1888].

<sup>2)</sup> O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 298 [1913]; O. N. Witt und H. Truttwin, B. 47, 2786 [1914].

<sup>3)</sup> l. c.

(D. 1.62) (70-proz.) bewirkte, bei 120°, bereits eine völlige Umlagerung. — Die wäßrige Lösung des *N*-Methyl-*p*-anisidins, das aus Petroläther in farblosen Blättchen vom Schmp. 35—36°<sup>1)</sup> krystallisiert, wird durch Eisenchlorid über grün und grünblau schnell dichroitisch rot-blau gefärbt; nach längerem Stehen geht die Farbe in tiefrot über.

Nach O. N. Witt<sup>2)</sup> erstreckt sich die Umlagerung 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. Nachdem in Unkenntnis der Wittschen Arbeiten die Umlagerung des methylierten Sulfonsäure-amides durchgeführt war, wurden auch Versuche angestellt, die nicht-methylierte Verbindung der gleichen Umwandlung zu unterwerfen, was in der Tat auch gelang. Bei Anwendung einer Schwefelsäure (D. 1.84) bildet sich das Produkt nur in geringem Maße, während in der Hauptsache Doppelverseifung, sowohl des Säure-amides als auch des Äthers, und gleichzeitige Sulfonierung erfolgt. Diese *p*-Amino-phenol-sulfonsäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach, da die Doppelverseifung der primäre, die Sulfonierung der sekundäre Vorgang ist, im Einklang mit den Substitutionsregeln<sup>3)</sup>, die NH<sub>2</sub>-1, SO<sub>3</sub>H-3, OH-4-Verbindung, die wenig genau charakterisiert ist<sup>4)</sup>. Als Krystallform sind meist Nadeln angegeben, nur Cohn spricht von kleinen Krystallaggregaten, und Bamberger, dessen Säure im »Literatur-Register der Organischen Chemie« 1912—1913, 2. Band, S. 440 irrtümlich als Amino-2-oxy-5-benzol-sulfonsäure-1 aufgeführt ist, sagt, daß sie dimorph, in Nadeln und in Blättchen krystallisiert. Post allein weist auf einen Wassergehalt der Nadeln hin, findet aber die Bestimmung schwer ausführbar, da beim Erwärmen Zersetzung erfolge, dem ich widersprechen muß, da die Zersetzung erst weit über 200° ansetzt. Ich erhielt die Säure gleichfalls in zwei Formen, in der Hitze fallen aus der konzentrierten Lösung kleine Würfel oder derbe Täfelchen; aus der verdünnten Lösung scheiden sich in der Kälte lange Nadeln aus, die mit wenig Wasser gekocht, ohne gelöst zu werden, sich in Nadelchen oder Täfelchen umbilden. Letztere enthalten kein, die Nadeln dagegen 1 Mol. Krystallwasser, das nach dem Austreiben bei 105°, wobei man

<sup>1)</sup> E. Fröhlich und E. Wedekind, B. 40, 1010 [1907]: Schmp. 37°.

<sup>2)</sup> O. N. Witt und H. Truttwin, B. 47, 2787 [1914].

<sup>3)</sup> Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, 470; D. Vorländer, B. 52, 281 [1919].

<sup>4)</sup> J. Post A. 205, 49, 63 [1880]; H. Brunner und Chr. Krämer, B. 17, 1870 [1884]; G. Cohn, A. 309, 235 [1899]; E. Bamberger, A. 390, 145, 149 [1912].

doch eine Umwandlung in die andere Krystallform voraussetzen sollte, beim Stehen an der Luft merkwürdigerweise wieder aufgenommen wird. Die Sulfonsäure liefert ebenfalls das von Brunner und Krämer beobachtete violette Sublimat, das von Alkalien mit tiefblauer Farbe gelöst wird; das gleiche Verhalten zeigt auch der Methyläther<sup>1)</sup>. Das Umlagerungsprodukt entsteht bei Verwendung von Schwefelsäure (D. 1.84) bei 100—120° nur in untergeordnetem Maße, zu 3—4 %; die besten Bedingungen, Erhitzen von 1 g Substanz mit 3 ccm Schwefelsäure (D. 1.73) während 1 Stde. auf 110°, ergaben 35 %. Der Satz von O. N. Witt, daß Sulfamide primärer Basen nur eine Aufspaltung erleiden, erfährt also durch diese Ergebnisse eine Einschränkung. Das Sulfon besitzt trotz freier Aminogruppe nur geringe Basizität, die beim Erwärmen mit konzentrierten Säuren entstehenden Salze werden auf Zusatz von Wasser dissoziiert. Der Schmelzpunkt des Sulfons liegt bei 148°, der seines Acetylderivates bei 134°. Die Aminogruppe läßt sich normalerweise diazotieren und dann mit Phenolen und Aminen kuppeln. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure (D. 1.25) bei 150° wird der Äther verseift zum *p*-Aminophenol-*o*-*p'*-tolylsulfon, das bei 150° schmilzt und sowohl in Substanz als auch in Lösung blau fluoresciert. Es kuppelt sowohl mit Diazolösungen als auch nach Diazotierung mit Phenolen.

### Versuche.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amid], [*N*-Methyl-*N*-*p*-toluolsulfonyl-*p*-anisidin],  
 $[4]CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 [1] \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 [4']$ .

Die nicht-methylierte Verbindung wurde dargestellt durch 4-stündiges Kochen von 2.65 g *p*-Anisidin, 4.1 g Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid, 8 g Natriumacetat in 30 ccm 65-proz. Alkohol, Verjagen des letzteren auf dem Wasserbade, Versetzen mit Wasser und Auskochen des Ungelösten mit Benzin (Sdp. 100—150°). Lange, farblose, vierkantige, prismatische Nadeln, ebenso aus verdünntem Alkohol, Schmp. 113—114°. In Natronlauge (D. 1.17) in der Hitze löslich, scheidet sich erkaltend das Natriumsalz als Krystallbrei ab, der sich in Wasser leicht löst. Die bereits bekannte Acetylverbindung<sup>2)</sup> bildet lange, farblose, vierkantige, an den Enden abgeschrägte Nadeln, die sich in Schwefelsäure anfangs farblos lösen; die Farbe geht bald in rot, allmählich in schwach blaugrün, schließlich in violettrot über. Schmp. 148°, wie angegeben.

<sup>1)</sup> R. Bauer, B. 42, 2109, 2110, 2113 [1909].

<sup>2)</sup> Fr. Reverdin und A. de Luc, B. 43, 3460 [1913].

Zur Methylierung ist Dimethylsulfat wie auch der Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester in gleicher Weise geeignet. 1 g Substanz, gelöst in 3.65 ccm *n*-Natronlauge und 6.5 ccm Wasser, werden einige Zeit mit 0.46 g Dimethylsulfat geschüttelt. Langsam beginnt ein dickes, fast farbloses, etwas violettstichiges Öl auszufallen, das nach längerem Stehen im Eisschrank oder beim Impfen erstarrt, sofort aber beim Anreiben mit wenig Alkohol krystallinisch wird. Bei Anwendung des Toluolsulfonsäure-esters (0.68 g) erwärmt man mit 5 ccm Methylalkohol einige Stunden auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol und verdünnt mit Wasser. Das erstarrte Produkt wird mit Natronlauge verrieben und nach dem Auswaschen mit Wasser aus 75-proz. Alkohol krystallisiert. Derbe, meist vierkantige, prismatische Säulen, Schmp. 68–69°. In Benzin schwer, in Alkohol mäßig, in den sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Heißes Wasser löst leicht, kaltes Wasser wie auch verdünnte Säuren und Alkalien sehr schwer. Die farblose Lösung in Schwefelsäure (D. 1.84) nimmt beim Stehen an der Luft eine tief-blauviolette Farbe an, die durch wenig Wasserstoffsuperoxyd in rot, beim Verdünnen mit Wasser in ziegelrot übergeht.

0.0930 g Sbst.: 0.2130 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O. — 0.1518 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 769 mm). — 0.2179 g Sbst.: 0.1694 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS (291.3). Ber. C 61.82, H 5.88, N 4.81, S 11.01.

Gef. » 62.48, » 5.93, » 5.36, » 10.68.

Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Stärke:

Spaltung oder Umlagerung in

*p*-Tolyl-[(methyl-amino)-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon,

(*p*-Toluolsulfonyl-3-[*N*-methyl-*p*-anisidin]),

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>)[2](OCH<sub>3</sub>)[5].SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>[4].

Zum ersten Versuche der Abspaltung der Toluolsulfonsäure wurden 16 g voriger Verbindung in 22 ccm Schwefelsäure (D. 1.84) und 8.5 ccm Eisessig<sup>1)</sup> gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Da auch nach 3 Stdn. eine Probe in Wasser eine Trübung hervorrief, wurde nach und nach bis auf 150° erhitzt, ohne eine größere Wasserlöslichkeit zu erreichen. Nach dem Erkalten wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und 1 Stde. lang gekocht, aber ohne sichtbare Einwirkung. Deshalb wurde in Wasser gegossen, wobei das ausfallende Öl alsbald erstarrte, die zerriebene Krystallmasse abgesaugt, mit verd. Soda-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus 500 ccm kochendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle

<sup>1)</sup> F. Ullmann, A. 327, 111 [1903].

umkrystallisiert. Aus dem Filtrat schied sich die Hauptmenge im Eischrank ab, der Rest aus der eingeengten Mutterlauge. Große, farblose, schiefwinklige Prismen, Schmp. 150°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton, kalt schwer, heiß leicht in Benzol, Essigsäure, Essigester und Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Alkalien, kalten verd. Säuren, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Die farblosen Krystalle besitzen eine blaue Fluorescenz, ebenfalls die Lösungen in obigen organischen Flüssigkeiten außer Essigsäure. Schwefelsäure löst leicht, ohne Fluorescenz und bleibend farblos.

0.0923 g Sbst.: 0.2079 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.1599 g Sbst.: 7.25 cem N (17°, 769 mm). — 0.2065 g Sbst.: 0.1665 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.2244 g Sbst.: 0.1748 g SO<sub>4</sub>Ba.

Gef. C 61.45, H 5.52, N 5.40, S 11.07, 10.70.

Demnach besitzt diese Verbindung die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangssubstanz, unterscheidet sich aber von dieser außer durch obige äußere Eigenschaften durch eine Zunahme der Basizität, wodurch sie in heißer Salzsäure (D. 1.06—1.125) leicht löslich ist, die aber nicht zur Stabilisierung von Salzen genügend groß ist, weshalb sie durch Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert auskrystallisiert.

Beide isomere Verbindungen werden beim 24-stündigen Kochen mit alkoholischer Kalilauge weder verseift noch sonstwie verändert, auch ruft ein-tägiges Erhitzen der Substanzen auf 160° keine Änderung der Schmelzpunkte hervor.

*p*-Tolyl-[(methyl-nitroso amino)-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(N[NO].CH<sub>3</sub>)[2](OCH<sub>3</sub>)[5].SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>[4].

Eine Lösung von 1 g des Sulfons in 5 cem Salzsäure (D. 1.125) und 30 cem Alkohol wurde eiskalt mit einer Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit versetzt, längere Zeit stehen gelassen und die Substanz mit Wasser ausgefällt. Das erstarrte Öl wurde wiederholt aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Derbe, farblose, rhomboedrische, teils fast kubische Krystalle, die bei 86—87° schmelzen und nach Liebermann erst grüne, dann beständige blaue Farbe zeigen. In Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester und Essigsäure leicht, in Alkohol mäßig, in Äther und Schwefelkohlenstoff schwer, in kochendem Wasser sehr schwer löslich; unlöslich in Petroläther, Alkalien und verd. Säuren. Zerrieben, weisen die Krystalle eine geringe blaue Fluorescenz auf.

0.1060 g Sbst.: 0.2191 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O.. — 0.1535 g Sbst.: 11.9 cem N (22°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (320.3). Ber. C 56.22, H 5.04, N 8.75.

Gef. » 56.39, » 5.24, » 8.97.

*p*-Tolyl-[(methyl-acetyl-amino)-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon,  $C_6H_5(N[CO \cdot CH_3] \cdot CH_3)[2](OCH_3)[5] \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3[4']$ .

2 g des Umlagerungsproduktes werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht und nach dem Abkühlen mit 10 ccm Alkohol vermischt, die in Eiskälte ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol und Äther gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Farblose, in Drusen angeordnete, vierkantige Nadelchen, Schmp. 138°. Spielend leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther, Essigester, leicht bis mäßig in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasser löst in der Siedehitze reichlich, wobei der ungelöste Teil ölig zusammenschmilzt.

0.0967 g Sbst.: 0.2175 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ . — 0.1804 g Sbst.: 0.1246 g  $SO_4Ba$ .

$C_{17}H_{19}O_4NS$  (333.3). Ber. C 61.23, H 5.75, S 9.62.

Gef. » 61.36, » 5.79, » 9.49.

Das, wie in der Einleitung ausführlicher bemerkt ist, durch Verseifung des Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amids] mit verd. Schwefelsäure dargestellte *N*-Methyl-*p*-anisidin scheint durch seinen Schmelzpunkt und durch die beobachteten eigenartigen Farbenübergänge, die in der wäßrigen Lösung durch Eisenchlorid entstehen: grün, grünblau, dichroitisch rotblau, rot, genügend gekennzeichnet.

*p*-Tolyl-[amino-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon, (*p*-Toluol-sulfonyl-3-*p*-anisidin),

$C_6H_5(NH_2)[2](OCH_3)[5] \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3[4']$ .

10 g Toluol-*p*-sulfonsäure-*p*-anisidid wurden mit 40 ccm Schwefelsäure (D. 1.84) 1 Stde. auf 150° erhitzt. Die Substanz geht gegen 50° mit rötlichbrauner Farbe in Lösung, die Farbe allmählich in tiefviolettblau über. Nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen, wobei 3.5 g eines Krystallmehles ausfielen, das, mit eiskaltem Wasser gewaschen, in Alkohol als äußerst schwer, in Soda aber sich als spielend löslich erwies. Diese Lösung wurde kochend mit Salzsäure versetzt und kurze Zeit mit Tierkohle behandelt. Aus dem verdünnten Filtrat schieden sich in der Kälte fast farblose Nadeln ab, die sich gegen 270° schwach violett, höher erhitzt, dunkler färben und oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, allmählich verkohlen. Die wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat in der Kälte, Fehlingsche Lösung sofort in der Hitze, kuppelt nach der Diazotierung mit soda-alkalischer  $\beta$ -Naphthol-Lösung und färbt sich mit Eisenchlorid über rötlichbraun und violett sehr schnell tiefblau, dann langsam violettrot. Ähnlich verhält

sich *p*-Anisidin-sulfonsäure ( $\text{NH}_2$ -1,  $\text{SO}_2\text{H}$ -3,  $\text{OCH}_3$ -4)<sup>1)</sup>, die aber in Wasser leichter löslich ist, auch in der Hitze nur in Nadeln krystallisiert und mit Eisenchlorid eine violette, violettrote, schließlich tiefrote Farbe liefert. Werden die erhaltenen Nadeln in der eben hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst, dann scheiden sich alsbald farblose Würfel oder quadratische und rechteckige Täfelchen teils mit abgeschweiften Ecken ab, nach längerem Stehen in der Kälte noch zahlreiche Nadeldrusen, von denen haarfeine, lange, gekrümmte Nadeln ausstrahlen. Die Sulfonsäure krystallisiert in diesen beiden Formen und zwar in der Hitze in Würfeln bezw. in Täfelchen, in der Kälte in Nadeln; denn als letztere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser, worin sie sich an sich leichter lösen, gekocht wurden, verwandelten sie sich in ein schweres Krystallmehl, das unter dem Mikroskop die beschriebenen Formen zeigte, und umgekehrt scheiden sich aus der verdünnten Lösung der Täfelchen in der Kälte Nadeln aus. Die Substanz löst sich sehr leicht in kohlen-sauren und ätzenden Alkalien (bald Braunfärbung), sehr schwer in Wasser (heiß reichlich), Alkohol, Benzol und ist in den sonst benutzten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Täfelchen enthalten kein Krystallwasser, die Nadeln 1 Mol., weshalb sie sich leichter in Wasser zu lösen vermögen.

0.1003 g Subst. (Täfelchen): 0.1405 g  $\text{CO}_2$ , 0.0352 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1753 g Subst. (Täfelchen): 0.2143 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1025 g Subst. (wasserfreie Nadeln) 0.1443 g  $\text{CO}_2$ , 0.0360 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$  (189.2). Ber. C 38.08, H 3.73, S 16.95.  
Gef. » 38.22, 38.41, » 3.93, 3.93, » 16.79.

0.3052 g Subst. (Nadeln): Verlust bei 105°, 0.0247 g.  
 $1\text{H}_2\text{O}$  (207.2). Ber. 6.91. Gef. 8.09.

Das abgegebene Krystallwasser wird an der Luft wieder aufgenommen.

Die von der Amino-4-phenol-sulfonsäure-2 abfiltrierte schwefelsaure Flüssigkeit wurde mit reichlich Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gereinigt und nach dem Entwässern und Kochen mit Kohle zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde wiederholt unter Verwendung von Tierkohle aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Fast farblose, wenig rötlichgelbe, derbe, flächenreiche Prismen, die bei schneller Abscheidung sägezahnartig in prismatischen Nadeln nebeneinander wachsen, Schmp. 148°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Essigsäure, schwer in Äther, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Petroläther, Alkalien und verdünnten Säuren. Salzsäure (D. 1.06) löst heiß reichlich, auf Zusatz von Wasser fällt

<sup>1)</sup> R. Bauer, B. 42, 2109, 2110 2113 [1909].



das *p*-Tolyl-[amino-2-methoxy-5-phenyl]-sulfon als solches wieder aus. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung olivbräunlich.

0.0971 g Sbst.: 0.2151 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O. — 0.1518 g Sbst.: 6.8 ccm N (21°, 763 mm). — 0.1609 g Sbst.: 0.1365 g SO<sub>4</sub>Ba (Carius; Verschmelzen mit Pottasche-Soda ergab zu wenig Schwefel).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS (277.3). Ber. C 60.61, H 5.45, N 5.05, S 11.56.

Gef. » 60.43, » 5.38, » 5.22, » 11.76.

In systematischen Versuchen ergab sich die geeignetste Bedingung: Erhitzen von 1 g Sbst. mit 3 ccm Schwefelsäure (D. 1.73) (80-proz.) auf 110° während einer Stunde; Ausbeute 35 %. Bei Verwendung z. B. von Schwefelsäure (D. 1.84) bei 93° wurden bloß 3.5 % erhalten.

*Chlorwasserstoff-Salz*: Aus der kalten Lösung in Salzsäure (D. 1.06) scheiden sich allmählich farblose, lange, zugespitzte, vierkantige Nadelchen ab, die auf Ton gebracht, 48 Stdn. über Schwefelsäure aufbewahrt wurden. Infolge Dissoziation wurde etwas zu wenig Chlorwasserstoff gefunden.

0.2156 g Sbst.: 6 ccm <sup>10</sup>/<sub>10</sub>-Silbernitrat (Volhard).

1 HCl (313.8). Ber. 11.62. Gef. 10.17.

*Acetylverbindung*: 2 g Sbst., 5 ccm Essigsäure-anhydrid und eine Spur Schwefelsäure wurden 2 Stdn. gekocht, mit Alkohol zweimal auf dem Wasserbade eingedampft und das verbleibende Öl in wenig Alkohol gelöst. Die gewonnene Krystallmasse wurde einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, derbe, vierkantige, in Pyramiden endigende, drusig gruppierte Nadeln, Schmp. 134°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigsäure, mäßig in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Essigester, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

0.1026 g Sbst.: 0.2264 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1517 g Sbst.: 0.1103 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>NS (319.3). Ber. C 60.16, H 5.37, S 10.04.

Gef. » 60.20, » 5.28, » 9.99.

Als primäres Amin ist das Sulfon diazotierbar und kuppelungsfähig. Zur Bereitung nachfolgender Azokörper wurden die Diazolösungen in verdünntem Aceton hergestellt, die Kuppelung mit den Phenolen bei soda-alkalischer Reaktion, die mit *m*-Phenylendiamin in salzsaurer Lösung vorgenommen, und in letzterem Falle der Farbstoff durch Soda abgeschieden.

Bis-[methoxy-4'-*p*-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1.3-dioxy-4.6-benzol, (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[OCH<sub>3</sub>][4'] [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.SO<sub>2</sub>][2'] .N:N.)<sub>2</sub> [1.3]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[4.6], scheidet sich als Nebenprodukt aus der Lösung des Monoazofarbstoffes in kochender Essigsäure beim Erkalten in orangeroten, feinen, glitzernden Nadelchen ab, die sich oberhalb 250° dunkler färben und bei 272° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sonst schwer oder nicht löslich. Auch wäßrige Laugen lösen nicht, alkoholische leicht mit tieferer Farbe; aus

diesen Lösungen fällt Wasser den Farbstoff völlig aus. Schwefelsäure (D. 1.84) löst leicht mit violetter Farbe.

0.0977 g Sbst.: 0.2114 g CO<sub>2</sub>, 0.0403 g H<sub>2</sub>O. — 0.0998 g Sbst.: 0.0655 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (686.6). Ber. C 59.45, H 4.40, S 9.34.

Gef. » 59.06, » 4.62, » 9.01.

[Methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1-dioxy-2.4-benzol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>[OCH<sub>3</sub>][4'] [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.SO<sub>2</sub>][2'].N:N).[1]-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>[2.4].

Die Mutterlauge der Bis-azo-Verbindung wird mit Wasser verdünnt, die Fällung in Natronlauge gelöst, und der Farbstoff aus dem Filtrate durch verdünnte Säuren niedergeschlagen. Aus verdünnter Essigsäure glänzende, derbe, braunrote Nadeln, Schmp. 219°. Leicht löslich in Aceton und ätzenden Alkalien, mäßig in Essigsäure, Essigester, Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther, Alkohol, unlöslich in Wasser, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit tief braunroter Farbe.

0.0979 g Sbst.: 0.2167 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O. — 0.1526 g Sbst.: 0.0853 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (398.3). Ber. C 60.28, H 4.55, S 8.05.

Gef. » 60.39, » 4.73, » 7.68.

[Methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzolazo]-1-oxy-2-naphthalin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>[OCH<sub>3</sub>][4'] [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.SO<sub>2</sub>][2'].N:N).[1].C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)[2].

Aus kochendem Alkohol leuchtend rote, glänzende, vierkantige, an den Enden abgeschrägte Nadeln, in Drusen verwachsen. Schmp. 203°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff, mäßig in Benzol, Essigester, schwer in Äther, Alkohol, unlöslich in Petroläther, Wasser und ätzenden Alkalien. Schwefelsäure (D. 1.84) löst permanganatfarbig, die Farbe geht nach Zusatz einer Spur Eisenchlorid in rötlichblau über. Die Farbe der Lösungen in organischen Flüssigkeiten ist rotbraun; sie geht beim Schütteln mit Natronlauge in tiefrot über, wobei das gebildete Salz, das in Wasser fast unlöslich ist, in der organischen Flüssigkeit (außer bei Äther) gelöst wird.

0.0951 g Sbst.: 0.2323 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst.: 0.0823 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (432.4). Ber. C 66.63, H 4.66, S 7.41.

Gef. » 66.64, » 4.79, » 7.47.

[Methoxy-4'-p-toluolsulfonyl-2'-benzol-azo]-1-diamino-2.4-benzol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>[OCH<sub>3</sub>][4'] [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.SO<sub>2</sub>][2'].N:N).[1].C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[2.4], fiel als zähe, dunkle, grünschillernde Masse aus und wurde aus ver-

dünntem Alkohol als chlorwasserstoffsäures Salz krystallisiert. Tief violettrote, derbe Nadeln, ohne Krystallwasser (nach 48 Stdn. gef. 2.34 %). Alkohol löst reichlich, Aceton mäßig, sonst ganz oder fast nahezu unlöslich. Schwefelsäure löst violettstichig-bräunrot. Die gefällte Base bildet ein rotes Pulver, daß auch in verdünnten Säuren unlöslich ist.

0.1005 g Sbst.: 0.2029 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O. — 0.2020 g Sbst.: 0.0670 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, HCl (432.9). Ber. C 55.46, H 4.89, Cl 8.43.

Gef. » 55.08, » 4.77, » 8.64.

*p*-Tolyl-[amino-2-oxy-5-phenyl]-sulfon (*p*-Toluolsulfonyl-3-*p*-amino-phenol), C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)[2](OH)[5].SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>[4],<sup>1</sup>

wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen des Methyläthers mit der 10-fachen Menge Salzsäure (D. 1.125) bei 150° unter Druck. Die mit Wasser gelöste Reaktionsmasse wird nach Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Chloroform von unveränderter Substanz befreit, mit Salzsäure angesäuert, mit Soda alkalisiert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden mit verd. Salzsäure behandelt, der Äther nach zweckentsprechender Reinigung verjagt, und dessen Rückstand aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol unkrySTALLISIERT. Fast farblose, derbe, prismatische Säulen, Schmp. 150°. Leicht löslich in ätzenden Alkalien, Aceton, Essigsäure, Essigester, mäßig in Äther und Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in kochendem Wasser, verdünnten Säuren und Petroläther. Die Substanz fluoresciert sowohl in festem Zustande als auch in Wasser, Äther, Benzol u. a. schön blau und kuppelt mit diazotierten Aminen wie auch nach eigener Diazotierung mit Phenolen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid über grünlich olivbraun gefärbt.

0.1783 g Sbst.: 8.35 ccm N (21°, 763 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS (263.2). Ber. N 5.32. Gef. N 5.46.

Hamburg, Chemische Abteilung des Institutes für Schiffs- und Tropenkrankheiten.