

moniak oder mit Anilin war kein reines Umsetzungsprodukt zu fassen; die zu erwartenden Amine hätten interessiert. Dagegen gelang es, zu methylieren.

5-Methoxy-1.3-dimethyl-hydantoin.

Ätherische Diazo-methan-Lösung wirkte auf Oxy-dimethyl-hydantoin lebhaft ein. In einigen Stunden löste sich 1 g in 50 ccm ätherischer Diazo-methan-Lösung. Der Abdampfungsrückstand dieser Lösung wurde mit neuer Diazo-methan-Lösung 2 Tage stehen gelassen; dann wurde die noch gelbe Lösung eingedunstet. Einmal glückte es, das Rohprodukt durch Aufnehmen in wenig Alkohol, starkes Kühlen und Verreiben mit etwas Äther in Krystallform überzuführen; es entstanden Nadelbüschel. Später wurden die Bedingungen nicht wieder gefunden. Deshalb wurde ein Rohprodukt analysiert.

0.1148 g Sbst.: 0.1872 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1130 g Sbst. 17.2 ccm N (17°, 757 mm).

C₆H₁₀O₃N₂. Ber. C 45.5, H 6.4, N 17.7.

Gef. » 44.5, » 5.3, » 17.6.

Methoxyl-Bestimmung: 0.1084 g Sbst.: 0.1507 g AgJ.

C₆H₁₀O₃N₂. Ber. OCH₃ 19.6. Gef. OCH₃ 18.4.

Aus dem Rückstande von der Methoxyl-Bestimmung wurde in der eben beschriebenen Weise 1.3-Dimethyl-hydantoin herausgearbeitet.

Oxydation: 0.3 g wurde mit 0.5 g Kaliumpyrochromat, 0.5 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser etwa 10 Min. gekocht und dann 15 Min. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen krystallisierte 0.1 g 1.3-Dimethyl-parabansäure, die durch Krystallform, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt leicht erkannt wurde.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.

210. J. Halberkann: Umlagerung oder (und) Verseifung der Toluol-*p*-sulfonsäure-Verbindungen einiger *p*-substituierter Aniline und ihrer *N*-Alkyl-Derivate.

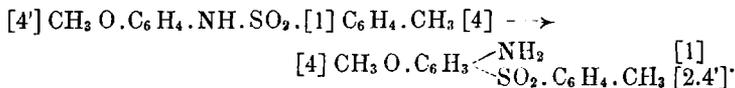
(Eingegangen am 6. Juni 1921.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ war festgestellt worden, daß Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(methoxy-4'-phenyl)-amid] durch Einwirkung von Schwefelsäure (D. 1.62—1.84) bei Temperaturen von 100—150° sich infolge Wanderung des Toluol-*p*-sulfonsäure-Restes in das Sulfon umlagert, wie dies Witt²⁾ an ähnlichen Verbindungen ge-

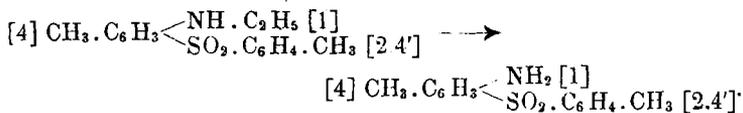
¹⁾ J. Halberkann, B. 54, 1665 [1921].

²⁾ O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 296 [1913]; O. N. Witt und H. Truttwin, B. 47, 2786 [1914].

zeigt hatte. Nach Witt sollen dieser Umlagerung nur am Stickstoff alkylierte Sulfamide, also Derivate sekundärer Basen fähig sein, wogegen die Sulfamide primärer Basen nur eine Aufspaltung erleiden sollen. Es wurde jedoch gefunden, daß auch Methyl-4-benzolsulfonsäure-1-[methoxy-4'-anilid] einer solchen Umlagerung unterliegen kann:



Es war deshalb von Interesse, nachzuforschen, ob diese Beobachtung eine Ausnahme von der von Witt aufgestellten Regel ist, oder ob ähnliche Verbindungen, in denen die Methoxygruppe durch andere Radikale ersetzt ist, gleichartig umwandlungsfähig sind, wodurch dann die Regel erschüttert und hinfällig würde. Ersteres trifft in der Tat zu; ob die Substituenten negativer oder positiver Natur sind, stets erfolgt eine Verseifung, und bei Anwendung konz. Schwefelsäure kann dann noch Sulfonierung eintreten, was bereits Witt berichtet. Eine Umlagerung erfolgt höchstens in ganz untergeordnetem Maße, wofür das Auftreten einer blauen Fluoreszenz, die den Sulfonen eigen zu sein scheint, sprechen könnte. Bei dem Toluol-*p*-sulfonsäure-*p'*-toluidid betrug, trotz zahlreicher Änderungen der Temperatur und der Säurekonzentration unter Anwendung größerer Mengen Materials die Ausbeute an Sulfon ungefähr 1.5 %. Das hierbei gewonnene Sulfon reichte eben zur Charakterisierung aus, dessen Schmelzpunkt (infolge ungenügenden Reinigens) bei 166° lag, während Witt 169° angibt. Dieser erhielt es auf einem Umwege, indem er das durch Umlagerung des *N*-Äthyl-toluol-*p*-sulfonsäure-*p'*-toluidids gewonnene Sulfon bei 275° mit Chlorwasserstoff entäthylierte, ein Verfahren, das sich auf entsprechende Alkoxy-Derivate natürlich nicht übertragen ließe:

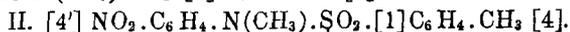
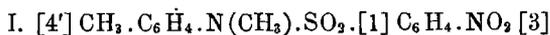


Die Wittsche Regel konnte also mit einem umfangreichen Material, wenn von der einen Ausnahme abgesehen wird, insofern bestätigt werden, als Sulfamide primärer Basen nur eine Verseifung erleiden; dagegen erwies sich der erste Teil, daß Sulfamide sekundärer Basen eine Umlagerung erfahren können, in dieser Allgemeinheit als nicht richtig. Einer Umlagerung fähig sind die am Stickstoff alkylierten Sulfamide des Anilins, des *p*-Toluidins, des *p*-Anisidins und in geringem Maße des *p*-Chlor-

anilins, nicht aber die entsprechenden Verbindungen der *p*-Sulfanilsäure, des *p*-Nitro-anilins und des *p*-Phenylendiamins, die nur eine Verseifung erfahren, wodurch die sekundären Basen meist in sofortiger Reinheit entstehen. Da aber auch die ersteren Verbindungen durch Schwefelsäure geringerer Stärke völlig verseift werden, bietet diese Methode den einfachsten Weg zur Darstellung monoalkylierter aromatischer Amine. Obwohl der Verlauf dieser Reaktion bekannt ist, findet man in der Literatur bei den entsprechenden sekundären Aminen wohl weitläufigere und weniger ergiebige Bereitungsweisen, aber nirgendwo diese einfache Art angewandt. Witt¹⁾, der zu anderen Arbeiten reine sekundäre Basen benötigte, stellte diese durch Kondensation der technischen Basen mit Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid und nachfolgende Verseifung der reinen Sulfamide dar. Über *N*-Methyl-*p*-toluidin konnte er aber keine Erfahrung sammeln, da er sich diese Base in größerer Menge nicht verschaffen konnte. Und doch hätte er dieses leicht durch Kondensation von *p*-Toluidin mit dem Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid, Methylierung des Sulfamids und anschließende Verseifung, wie ich mich überzeugen konnte, gewinnen können.

Witt¹⁾ bereitete mittels *N*-Äthyl-*p*-toluidins das *N*-Äthyl-*N*-*p*'-tolyl[toluol-*p*-sulfamid], dessen Schmelzpunkt er zu 71–72° angibt. Das Methyl-Homologe erhielt ich auf oben genannte Art und fand den Schmp. 60°. Da aber Methylverbindungen einen höheren Schmelzpunkt aufzuweisen pflegen, bestand hier eine Unstimmigkeit, deren Nachprüfung ergab, daß die Äthylverbindung tatsächlich bei 50–51° schmilzt. Bei Witt dürfte es sich wohl um einen Schreib- oder Druckfehler handeln, besonders, da die Schmelzpunkte des Umlagerungsproduktes (113°) und dessen Acetylverbindung (143°) mit meinen Befunden übereinstimmen.

Bemerkenswert ist es, daß, während Witt²⁾ das Nitro-3-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-*p*-tolyl-amid] (I.) zu 83 % umlagern konnte, bei dem isomeren Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(nitro 4'-phenyl)-amid] (II.) keine Spur des Sulfons entsteht. Die zum tertiären Stickstoff in *para*-Stellung befindliche Nitrogruppe verhindert die Wanderung, ebenso wie dies durch den Amino- und den Sulfonsäure-Rest geschieht, wohingegen das reaktionsträgere Chlor eine geringe Umwandlung zuläßt, die Methyl- und die Methoxygruppe aber kein Hindernis in diesem Sinne darstellen.



¹⁾ O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 300 und 304 [1913].

²⁾ O. N. Witt und H. Truttwin, B. 47, 2787 ff. [1914].

Smyth¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *N*-Acetyl-*N*-methyl-anilin bei 140–150° eine wasserfreie *N*-Methyl-sulfanilsäure, die sich bei 182° ohne zu schmelzen zersetzt und mit der von Claaß²⁾ durch Methylierung der *o*-Sulfanilsäure erhaltenen, bei 182° schmelzenden, wasserfreien Verbindung identisch ist. Limpricht³⁾ bekommt, ähnlich wie Smyth, durch Erhitzen äthylschwefelsauren *N*-Methyl-anilins auf 210° eine Methyl-sulfanilsäure, die in Wasser schwer löslich ist und mit 1 H₂O krystallisiert. Ein Schmelzpunkt ist nicht angegeben. Wenn auch bei der höheren Temperatur an eine Wanderung des Sulfonsäure-Restes aus der *ortho*- in die *para*-Stellung gedacht werden kann⁴⁾, dürfte doch wahrscheinlich sein, daß auch hier die *ortho*-Verbindung vorliegt, wozu auch die Angabe paßt, daß analoges Arbeiten mit Schwefelsäure, wie bei Smyth, äußerlich vollkommen die gleiche wasserhaltige Säure lieferte. Limprichts Säure ist in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, III. Aufl., 2, 575, als 1,4-Verbindung mit Fragezeichen aufgeführt, dagegen bezeichnet sie Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 1, 763 [1910], als 1-Methylamidobenzol-4-sulfonsäure. Dies ist jedoch falsch. Die von mir durch Verseifung bereitete *N*-Methyl-*p*-sulfanilsäure schmilzt bei 244–245° unter Zersetzung, ohne Verfärbung, so daß die Bildung des Anhydrids angenommen werden darf, was wohl auch bei der *ortho*-Verbindung zutreffen dürfte. Ferner krystallisiert meine Säure aus Alkohol ohne Wasser, zieht an der Luft kein Wasser an und löst sich spielend in Wasser. Limprichts Säure ist darnach keinesfalls die *p*-, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach die *o*-Säure. Dagegen ist die bei Richter als isomere 1-Methylamido-benzol-3-sulfonsäure bezeichnete Verbindung, wie die Hersteller bereits vermuteten⁵⁾, in der Tat die *p*-Säure. Sie bildet sich bei der Behandlung des Methyl-anilins mit anhydridhaltiger Schwefelsäure unterhalb 50° neben der hauptsächlich entstehenden nadligen, bei 285–290° sich zersetzenden *m*-Säure, die in Wasser schwerer löslich ist, und aus deren Mutterlauge die »tafelige« Methyl-sulfanilsäure (weiße, große Tafeln, ohne Krystallwasser, bis 200° ohne sichtbare Änderung, bei 244° sich zersetzend) krystallisiert. 100 Tle. Wasser lösen 28.4 Tle. der *p*-Säure. Wird bei der Darstellung die Temperatur über 50° gesteigert, so nimmt die Ausbeute an *m*-Säure ab und oberhalb 150° wird nichts mehr davon gebildet. Ob dann die *o*-Säure entsteht, wird nicht gesagt, dies geht aber aus Smyths Versuchen hervor, der allerdings nicht Anhydrid-haltige Schwefelsäure verwandte.

¹⁾ G. A. Smyth, B. 7, 1241 [1874].

²⁾ M. Claaß, A. 380, 312 [1911].

³⁾ H. Limpricht, B. 7, 1350 [1874].

⁴⁾ Phenyl-sulfaminsäure und *o*-Anilin-sulfonsäure lagern sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180–190° in *p*-Sulfanilsäure um. E. Bamberger und E. Hindermann, B. 30, 654 [1897]; E. Bamberger und J. Kunz, B. 30, 2274 [1897].

⁵⁾ R. Gnehm und Th. Scheutz, J. pr. [2] 63, 412 [1901].

Versuche.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-4'-anilid],
 $[4] \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot [1] \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [4].

Dargestellt durch längeres Kochen von 10.7 g *p*-Toluidin, 30 g essigsaurem Natrium, 19.1 g Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid und 150 ccm 70-proz. Alkohol, Abdestillieren des letzteren und Eingießen des Restes in Wasser. Das ausgefallene Öl erstarrt beim Umrühren alsbald, die Krystallmasse wird zerrieben und mit Wasser gewaschen. Schmp. 116—117° (statt 118—119°)¹⁾.

Umlagerung und Verseifung. 1. 5 g Subst., mit 15 g Schwefelsäure (D. 1.84) erhitzt, gehen gegen 70° unter Steigerung der Temperatur auf 100° in Lösung. Nach einstündigem Erhitzen auf 130° wird in Eiswasser gegossen und die geringe Trübung mit Äther beseitigt. Aus der filtrierten schwefelsauren Lösung scheiden sich allmählich farblose Kryställchen ab, die aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiert werden. Glänzende, prismatische, vierkantige Nadelchen, in Soda leicht löslich, die, ohne eine Farbenänderung zu erleiden, bis 300° noch nicht schmelzen. Die wäßrige Lösung, mit etwas Eisenchlorid und einem Tropfen Salzsäure erhitzt, färbt sich braunrot, eine Kontrolle dagegen nicht. Mit Bleisuperoxyd gekocht, nimmt die wäßrige Lösung eine rote Farbe an.

0.3653 g Subst.: bei 105° Verlust 0.0193 g.

$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. 4.59. Gef. 5.28.

0.1126 g wasserfreie Subst.: 0.1837 g CO_2 , 0.0480 g H_2O . — 0.1238 g Subst.: 0.1566 g SO_4Ba .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NS}$ (187.2). Ber. C 44.89, H 4.85, S 17.17.

Gef. » 44.48, » 4.77, » 17.37.

Es handelt sich demnach um die bereits bekannte²⁾ *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure, ($\text{CH}_3:\text{SO}_2\text{H}:\text{NH}_2=1:3:4$), wofür auch der Wassergehalt spricht.

2. Durch Einwirkung konz. Schwefelsäure bei 9° während zweier Tage blieb die Substanz unverändert, bei 20° und bei 35° erfolgte jedoch, mehr oder weniger, bei 60° völlige Verseifung und gleichzeitig Sulfonierung. Wurde die bei 55° bereitete Lösung schnell abgekühlt und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so konnte in sehr geringer Menge eine in verd. Säuren und in Alkalien

¹⁾ F. H. S. Müller und F. Wiesinger, B. 12, 1348 [1879]; Fr. Reverdin und P. Crépieux, B. 35, 1441 [1902]; Fr. Reverdin und A. de Luc, B. 43, 3463 [1910]; O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 301 [1913].

²⁾ H. v. Peßmann, A. 173, 195 [1874]; R. H. C. Neville und A. Winther, B. 13, 1947 [1880]; J. V. Janovsky, B. 21, 1804 [1888]; O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 301 [1913].

unlösliche Substanz isoliert werden, die sich diazotieren und in sodaalkalischer Lösung mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff kuppeln ließ. Aus der Lösung der Substanz in wenig Alkohol sondern sich zuerst fast farblose, blau fluoreszierende, einzeln liegende Krystalle aus, alsbald aber auch bräunliche Krystalldrusen, deren Schmelzpunkte nach Waschen mit verdünntem Alkohol und Auslesen bei 141—142° resp. bei 164° lagen. Letztere Krystalle, nochmals aus Alkohol gereinigt, schmelzen nun bei 166° und kuppeln nach Diazotierung mit β -Naphthol. Ausbeute aus 20 g ungefähr 0.27 g.

0.1856 g Sbst.: 8.65 ccm N (19°, 776 mm).

$C_{14}H_{15}O_2NS$ (261.3). Ber. N 5.36. Gef. N 5.56.

Die Substanz ist das Umlagerungsprodukt, das *o*-Amino-di-*p,p'*-tolylsulfon, Schmp. 169° und ist auf anderem Wege und in besserer Ausbeute bereits dargestellt worden¹⁾.

3. Beim einstündigen Erhitzen von 5 g Sbst. mit 15 g Schwefelsäure (D. 1.74) auf 130° wurden 88% *p*-Toluidin vom Schmp. 45° erhalten neben Spuren des Sulfons. Der Rest war, entgegen den Angaben Witts, der 5 Min. auf 150° erhitze, in Toluidin-sulfonsäure übergegangen.

4. Beim Erhitzen mit 70-proz. Schwefelsäure wird *p*-Toluidin quantitativ abgespalten.

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

Aus vorgenannter Verbindung mittels Dimethylsulfats in natronalkalischer Lösung bereitet. Große, farblose, vierkantige, teils an den Kanten abgeschrägte Säulen, Schmp. 60°. Leicht löslich in Äther, Petroläther; mäßig, heiß sehr leicht, in Alkohol; in den sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ferner in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Kochendes Wasser löst sehr schwer, verd. Säuren und Alkalien nicht.

0.0977 g Sbst.: 0.2400 g CO₂, 0.0559 g H₂O.

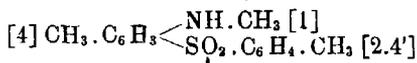
$C_{15}H_{17}O_2NS$ (275.3). Ber. C 65.41, H 6.23.

Gef. » 65.67, » 6.27.

Umlagerung und Verseifung. 1. Beim Erwärmen der Substanz mit der dreifachen Menge Schwefelsäure (D. 1.84) auf 100° erfolgt fast völlige Umlagerung in das Sulfon:

¹⁾ O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 306 [1913].

p-Tolyl-[(methyl-amino)-2-methyl-5-phenyl]-sulfon =
[Methyl]-[methyl-4-(methyl-4'-benzol-1'-sulfonyl)-2-phenyl]-
amin,



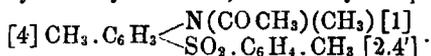
Aus Alkohol farblose, blau fluoreszierende, rhomboedrische oder sechseckige prismatische Tafeln, Schmp. 138°. In Petroläther kaum, in Äther und Alkohol mäßig, in letzterem heiß reichlich, in den anderen organischen Flüssigkeiten meist sehr leicht löslich. Die Lösungen, besonders in Äther und Essigester fluorescieren schön blau. Wasser, verd. Säuren und Alkalien lösen nicht.

0.0929 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 0.1308 g SO₄Ba.

C₁₅H₁₇O₂NS (275.3). Ber. C 65.41, H 6.23, S 11.65.

Gef. » 65.13, » 6.32, » 11.56.

p-Tolyl-[(methyl-acetyl-amino)-2-methyl-5-phenyl]-sulfon



Beim Erhitzen des Sulfons mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure. Aus Alkohol farblose, prismatische Nadelchen, Schmp. 149—150°, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, außer in Petroläther.

0.0984 g Sbst.: 0.2334 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₂NS (317.3). Ber. C 64.32, H 6.04.

Gef. » 64.71, » 5.99.

2. Beim 1-stündigem Erhitzen mit der 3-fachen Menge Schwefelsäure (D. 1.74) auf 120° bildet sich nur wenig Sulfon, in der Hauptsache tritt Spaltung ein. Das *N*-Methyl-*p*-toluidin ging restlos bei 205—206° über¹⁾.

0.1461 g Sbst.: 14.50 ccm N (18°, 765 mm).

C₉H₁₁N (121.1). Ber. N 11.57. Gef. N 11.72.

3. Bei Verwendung von Schwefelsäure (D. 1.67) ist die Verseifung vollständig; die sekundäre Base, die sofort rein ist, ist nach dieser Methode leicht zugänglich²⁾.

¹⁾ E. Bamberger und P. Wulz, B. 24, 2081 [1891]: Sdp.₇₁₅ 207—209°; H. Decker und P. Becker, A. 395, 370 [1913]: Sdp.₇₁₅ 209—211°; ältere Angaben: Sdp. 206—208°.

²⁾ Zur Darstellung kleiner Mengen wird man sich zweckmäßig dieser Bereitungsart bedienen, wenn auch technisch vielleicht die katalytische Darstellung aus *p*-Toluidin und Methylalkohol nach A. Mailhe und F. de Godon, C. r. 166, 564 (C. 1918, II 530) vorzuziehen ist.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[äthyl-*p*-tolyl-amid],
 [4']CH₃.C₆H₄.N(C₂H₅).SO₂.[1]C₆H₄.CH₃[4']

wurde analog der Methylverbindung mittels Diäthylsulfats hergestellt. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, derbe Prismen, Schmp. 51—52°. Löslichkeit wie die der Methylverbindung.

0.0972 g Sbst.: 0.2356 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.2234 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 775 mm). — 0.1778 g Sbst.: 0.1456 g SO₄Ba (Carius).

C₁₆H₁₉O₂NS (289.3). Ber. C 66.39, H 6.62, N 4.84, S 11.08.

Gef. » 66.13, » 6.62, » 5.18, » 11.25.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure unterschiedlicher Stärke verhält sich dieses Sulfamid wie das Methylhomologe. Das daraus quantitativ erhältliche *N*-Äthyl-*p*-toluidin ist ohne weiteres rein.

Die gleiche Verbindung ist bereits von Witt¹⁾ durch Kondensation von *N*-Äthyl-*p*-toluidin und Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid hergestellt, der Schmelzpunkt aber mit 71—72° angegeben worden. Beim Sulfon, farblose, blau fluoreszierende, prismatische Krystalle, Schmp. 113°, und dessen Acetylverbindung, farblose, in Drusen angeordnete Nadelchen, Schmp. 143°, stimmen die Schmelzpunkte mit den Angaben Witts wieder überein.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[nitro-4'-anilid],
 [4']NO₂.C₆H₄.NH.SO₂[1]C₆H₄.CH₃[4].

p-Nitro-anilin und Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid ließen sich weder in alkoholischer Natrium-acetat-Lösung noch in alkoholischer Alkalilauge kondensieren, mit quantitativer Ausbeute jedoch beim Kochen molekularer Mengen in Pyridin während einer Stunde. In Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, Schmp. 188—189°, aus Alkohol derbe, etwas gelbliche, rhomboedrische Prismen, Schmp. 191^{0 2)}).

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D. 1.84, 1.74 oder 1.6) tritt keine Umlagerung, sondern nur Verseifung ein. Das regenerierte, durch Ausäthern isolierte *p*-Nitro-anilin zeigt ohne weiteres den richtigen Schmp. 146—148°.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(nitro-4'-phenyl)-amid], [4']NO₂.C₆H₄.N(CH₃).SO₂.[1]C₆H₄.CH₃[4],

wurde in üblicher Weise mittels Dimethylsulfats bereitet. Aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, derbe gelbliche Prismen oder prismatische Nadeln, Schmp. 176^{0 3)}).

¹⁾ O. N. Witt u. D. Uerményi, B. 46, 304 [1913].

²⁾ D. R. P. 157859 (C. 1905, I 416); G. F. Morgan u. Fr. M. G. Micklethwait, C. 1905, II 1334.

³⁾ D. R. P. 224499 (C 1910, II 611): Schmp. 175—176°; G. F. Morgan u. Fr. M. G. Micklethwait, C. 1912, I 903; Schmp. 182°.

Die Verbindung war nicht in ein Sulfon umzulagern. Einwirkung von 3 Proz. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure in der Kälte (9°) oder von Schwefelsäure (D. 1.84) bei 60° und 100° oder der Säure (D. 1.74) bei 110° zeitigte nur eine Verseifung, die, abgesehen vom Erhitzen mit Schwefelsäure (D. 1.84) auf 100°, quantitativ verläuft. Das durch Methylierung erhaltene *N*-Methyl-*p*-nitro-anilin schmilzt ohne fernere Reinigung bei 146–150°, meist bei 149–150°, anstatt bei 151°. Aus Alkohol rötlichbraune, violett-metallisch schimmernde, aus Äther eigelbe Krystalle¹⁾.

0.1531 g Sbst.: 24.25 ccm N (19°, 768 mm).

$C_7H_8O_2N_2$ (152.1). Ber. N 18.42. Gef. N 18.71.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[amino-4'-anilid],
 $[4']NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2[1]C_6H_4 \cdot CH_3[4]$.

Diese Verbindung ist bekannt und als Nebenprodukt der Darstellung des Disulfonsäure-amides²⁾ und durch Reduktion der Nitroverbindung³⁾ erhalten worden. Wie festgestellt wurde, erfolgt die Reduktion mittels Ferrohydroxyds rasch und quantitativ. 10 g Nitroverbindung werden in 600 ccm Wasser und 68 g Soda (7 Mol.) heiß gelöst und in der Siedehitze eine kalte Lösung von 66 g Ferrosulfat (7 Mol.) in 200 ccm Wasser unter Umrühren schnell eingetropft. Dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, der Rückstand mit Alkohol angeschlämmt, gekocht, heiß abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand des Filtrats wird in warmer, stark verd. Salzsäure mit Tierkohle behandelt, und aus dem Filtrat die Base durch Ammoniak abgeschieden. Farblose, vierkantige Nadelchen, Schmp. 185°. Leicht löslich in Aceton, Essigsäure, verd. Säuren und ätzenden Alkalien; mäßig in Alkohol, Essigester; wenig in Äther, Benzol, Chloroform; sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser; unlöslich in Petroläther. Heißes Wasser löst reichlich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. Die Substanz ist diazotierbar und kuppelt dann z. B. mit Phenolen in alkalischer Lösung.

¹⁾ Die sekundäre Base läßt sich so quantitativ und sofort rein darstellen. Meldola u. Salmon, Soc. 53, 775; E. Bamberger, B. 27, 368, 379 [1894]; R. Störmer u. P. Hoffmann, B. 31, 2528 [1898]; P. Pinnow u. P. R. Österreich, B. 31, 2926 [1898]; E. Bamberger u. J. Müller, B. 33, 112 [1900]; O. N. Witt u. E. Kopetschni, B. 45, 1145, 1149 [1912].

²⁾ R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, B. 33, 2247 [1905].

³⁾ D. R. P. 160710 (C. 1905, I 1678); G. F. Morgan u. Fr. M. G. Micklethwait, C. 1905, II 1334; D. R. P. 224499 (C. 1910, II 611).

Versuche zur Umlagerung ins Sulfon waren ohne Erfolg, gleichgültig, ob Schwefelsäure (D. 1.84) bei 100° oder (D. 1.74) bei 110° einwirkte; stets trat Hydrolyse ein, die, wie nur in letzterem Falle festgestellt wurde, quantitativ *p*-Phenylendiamin lieferte, das sich aus Äther in farblosen, harten, rhomboedrischen Platten sofort rein abschied, Schmp. 140°. Die wäßrigen Lösungen gaben die typische Färbung mit Eisenchlorid: tiefgrün, beim starken Verdünnen mit Wasser violettrot.

Aus den schwefelsauren Lösungen schieden sich allmählich glitzernde Blättchen ab, die aus Wasser nach Behandlung mit Tierkohle farblos kristallisierten, sich gegen 280° zu bräunen beginnen, aber bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün bzw. violett.

0.1601 g Sbst.: 0.1823 g SO₄Ba.

C₆H₈N₂, H₂SO₄ (206.3). Ber. H₂SO₄ 47.67. Gef. H₂SO₄ 47.84.

Es handelt sich danach um das neutrale Sulfat des *p*-Phenylendiamins, das in Wasser schwer löslich ist und nicht leicht, wie Nietzki¹⁾ sagt.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(amino-4'-phenyl)-amid], [4']NH₂.C₆H₄.N(CH₃).SO₂.[1]C₆H₄.CH₃[4],

ist bereits beschrieben und wurde durch Reduktion der Nitroverbindung mit Natriumsulfid oder in essigsaurer Lösung mit Eisen erhalten²⁾. Letztere Methode wurde angewandt, die Reaktionsflüssigkeit mit Soda gefällt, der abgesaugte Schlamm mit Alkohol ausgekocht, der Rückstand des Filtrats gepulvert und mit Wasser ausgewaschen. Schmp. 138—140°. Aus Wasser farblose, dünne, glänzende Blätter, die sich leicht bräunen und bei 141—142° schmelzen. Diazotierbar und kupplungsfähig.

Alle Umlagerungsversuche verliefen resultatlos; wie beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D. 1.74) auf 110° festgestellt wurde, liefert die Verseifung quantitativ *N*-Methyl-*p*-phenylendiamin. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig, und beim Eindampfen des angesäuerten Destillats tritt, mit einer Rotviolettfärbung beginnend, weitgehende Zersetzung ein. Besser entzieht man die Base der mit Soda alkalisierten ursprünglichen schwefelsauren Lösung mit Äther, engt den Auszug auf ein kleines Volumen ein und versetzt mit Petroläther bis zur Trübung. Das Filtrat scheidet in der Kälte glänzende, farblose Blätter ab, die bei 35—36° schmelzen, sich durch Oxydation schnell bräunen, schließlich schmierig und schwarz werden.

¹⁾ R. Nietzki, B. 11, 1098 [1878].

²⁾ D. R. P. 224499 (C. 1910, II 611); G. F. Morgan u. Fr. M. G. Micklethwait, C. 1912, I 903.

In allen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther leicht löslich. Konzentrierte wäßrige Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefgrün, alsbald rot gefärbt, verdünntere Lösungen nehmen sofort orangerote Färbung an, die allmählich verblaßt und verschwindet¹⁾.

0.1216 g Sbst.: 23.55 ccm N (18°, 773 mm).

$C_7H_{10}N_2$ (122.1). Ber. N 22.95. Gef. N 23.11.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-anilid-sulfonsäure-4',
[4']HO₂S.C₆H₄.NH.[1]SO₂.C₆H₄.CH₃[4'].

Diese Verbindung ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl dagegen ihr Natriumsalz, das in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich ist und durch konz. Schwefelsäure hydrolysiert wird²⁾. Die Säure wurde von mir als Pyridinsalz gewonnen.

Die hellgelbe Lösung von 10 g wasserfreier *p*-Sulfanilsäure in 20 g Pyridin und 4 ccm Wasser färbt sich auf Zusatz von 12 g (1.1 Mol.) Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid unter beträchtlicher Erwärmung eosinartig tief rot. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade besteht nur noch eine bräunliche Farbe. Die noch heiße Lösung wird in 50 ccm Alkohol gegossen, nach Eiskühlung werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, farblose, lange, vierkantige, prismatische Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten und bei 177° schmelzen. Die wäßrige Lösung bläut Kongopapier. In Alkalien und Schwefelsäure (D. 1.84) sehr leicht; in Essigsäure leicht; in Wasser mäßig; in Alkohol schwer, heiß sehr leicht löslich; in sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich oder unlöslich.

1.1126 g Sbst.: Verlust über Schwefelsäure 0.0457 g. — 0.6165 g Sbst.: Verlust bei 105° 0.0261 g.

1 H₂O. Ber. 4.25. Gef. 4.11, 4.23.

Das Krystallwasser wird an der Luft sehr schnell wieder aufgenommen.

0.1005 g Sbst.: 0.1968 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1562 g Sbst.: 9.25 ccm N (20°, 784 mm). — 0.1532 g Sbst.: 0.1756 g SO₄Ba.

$C_{13}H_{13}O_3NS_2, C_5H_5N$ (406.4). Ber. C 53.17, H 4.46, N 6.90, S 15.78.

Gef. » 53.42, » 4.88, » 7.12, » 15.74.

Die freie Säure ist eine starke Säure. Beim Versetzen der

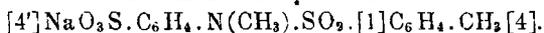
¹⁾ A. Bernthsen u. A. Goske, B. 20, 929 [1887]; J. Thiele u. L. H. Wheeler, B. 28, 1539 [1895]; E. Börnstein, B. 29, 1482 [1896]; R. Willstätter u. A. Pfanneustiel, B. 38, 2249 [1905].

²⁾ D. R. P. 229247 (C. 1911, I 180).

wäßrigen Lösung mit der berechneten Menge Salzsäure krystallisiert das Pyridin-Salz unverändert wieder aus.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D. 1.84) auf 95° und mit Schwefelsäure (D. 1.74) auf 110° erfolgt nur Verseifung, keine Umlagerung. Es entstand in beiden Fällen quantitativ *p*-Sulfanilsäure.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-phenyl-amid]-
sulfonsaures Natrium-4'.



Eine Lösung von 8.5 g obigen Pyridinsalzes in 60 ccm $\frac{1}{2}$ -Natronlauge wurde durch 8-maliges Ausschütteln mit je 50 ccm Äther von Pyridin befreit und nach Zusatz von 5.05 g Dimethylsulfat längere Zeit geschüttelt. Zusatz von Natronlauge und Dimethylsulfat und Schütteln wurde noch dreimal wiederholt. Noch während dieser Operationen scheiden sich farblose, glänzende, feine Nadelchen ab. Die noch alkalisch reagierende Flüssigkeit wird mit Kochsalz völlig gesättigt, die Krystallmasse mit Kochsalzlösung ausgewaschen und nach dem Trocknen mit der 25-fachen Menge absoluten Alkoholes ausgekocht. Es scheiden sich farblose, feine Nadelchen ab, die mit 70-proz. Alkohol ausgewaschen werden. Die chlorfreie Substanz gibt oberhalb 100° Wasser ab, beginnt sich gegen 275° dunkler zu färben und zersetzt sich gegen 295°, ohne bis 310° zu schmelzen. In Schwefelsäure (D. 1.84) und Eisessig leicht; in Wasser, daraus aus-salzbear, mäßig; in Alkohol schwer, heiß leicht löslich. Aceton und Essigester lösen sehr schwer, die übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmittel kaum oder nicht.

0.7671 g Subst.: Verlust über Schwefelsäure 0.0734 g — 1.1298 g Subst.:
Verlust bei 110° 0.1085 g.

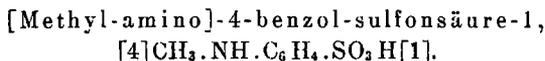
2H₂O. Ber. 9.02. Gef. 9.60, 9.57.

Das Krystallwasser wird an der Luft in kurzer Zeit wieder an-gezogen.

0.0954 g Subst.: 0.1609 g CO₂, 0.0355 g H₂O, 0.0181 g SO₄Na₂. — 0.2755 g Subst.: 9.00 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₄H₁₄O₅NS₂Na (363.3). Ber. C 46.26, H 3.88, N 3.86, S 17.65, Na 6.33.
Gef. > 46.01, > 4.16, > 3.87, > 17.12, > 6.14.

Die Substanz ist einer Umlagerung nicht fähig, durch heiße Schwefelsäure (D. 1.84 und 1.74) erfolgt lediglich Verseifung.



Die Trennung von der gleichzeitig gebildeten Toluol-*p*-sulfonsäure war nicht leicht und weder mittels der Natrium- noch der Barium-

salze zu erreichen; es wurde nur eine Anreicherung erzielt. Die Natriumsalze (aus 1 g Sbst.) wurden nach Absättigen der Säuren mit Natronlauge und Übersättigen mit Soda aus den getrockneten und gepulverten Salzen mit heißem absol. Alkohol ausgezogen, und dessen Rückstand dreimal mit 50 ccm abs. Alkohol je 2 Tage lang digeriert. Aus dem ersten Auszuge krystallisieren nach dem Einengen auf 10 ccm anscheinend einheitliche rhombische Täfelchen, deren Analyse 1.29% N ergab, während der ungelöste Teil 5.88% N (ber. für wasserfreies Natriumsalz 6.70% N) enthielt, also der Hauptsache nach aus der Methylbase bestand. Die nach Fällen der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd und nach Entfernung des Baryt-Überschusses durch Kohlensäure gewonnenen Bariumsalze wurden in 10 ccm Wasser und 50 ccm abs. Alkohol gelöst. Die nach 10 Tagen abgesehenen 0.14 g farbloser, feiner, in Rosetten angeordneter, glänzender Nadeln enthielten 4.37 statt 5.50% N, also 75% der gesuchten Substanz. Auf die Untersuchung des gelösten Anteiles wurde, da zwecklos, verzichtet.

Die Isolierung der *N*-Methyl-*p*-sulfanilsäure gelang schließlich durch fraktionierte Krystallisation aus abs. Alkohol. Die aus 5 g Substanz erhaltenen Natriumsalze wurden mit 1.8 l abs. Alkohols längere Zeit gekocht, Natriumsulfat und Soda heiß abfiltriert, das Filtrat nach Zusatz von 3 g Schwefelsäure (D. 1.84) 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, heiß vom Natriumsulfat getrennt, und das klare Filtrat sofort auf die Hälfte eingeeengt. Bei Zimmertemperatur scheiden sich allmählich farblose, glänzende, rhomboedrische, teils sechseckige Täfelchen ab, die bei 244—245° unter schaumiger Zersetzung, ohne Verfärbung schmelzen, wobei wahrscheinlich das Anhydrid entsteht. In konz. Schwefelsäure und Wasser spielend leicht löslich. Alkohol löst äußerst schwer, die sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmittel lösen gar nicht. Eisenchlorid erteilt der wäßrigen Lösung eine unansehnliche, violettbräunliche Farbe. Die Substanz ist wasserfrei und zieht an der Luft kein Wasser an.

0.0847 g Sbst.: 0.1392 g CO₂, 0.0367 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 8.15 ccm N (18°, 761 mm). — 0.1408 g Sbst. anderer Darstellung: 8.85 ccm N (21°, 775 mm).

C₇H₉O₃NS (187.2). Ber. C 44.89, H 4.85, N 7.48.

Gef. » 44.84, » 4.85, » 7.34, 7.44.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nur 0.63 g = 25%. Die nach Einengen der Mutterlauge auf 500 ccm im Eisschrank sich abscheidenden Krystalle schmolzen noch nicht bei 300° und enthielten nur 1.32% N.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[chlor-4'-anilid],
 $[4']\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot [1]\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [4].

Das benötigte *p*-Chlor-anilin (Kahlbaum) schmolz bei 70—71°. Die Kondensation kann sowohl in verdünnt-alkoholischer Lösung unter Benutzung von Natriumacetat als auch in Pyridin vorgenommen werden. Die farblose Lösung des Chlor-anilins (1 g) in Pyridin erwärmt sich auf Zusatz von Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid (1.5 g) sehr stark und ähnelt dann in Farbe und Fluorescenz einer Eosin-Lösung. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Fluorescenz verschwunden, die Farbe braun geworden. Die nach beiden Methoden hergestellte und wiederholt aus verdünntem Alkohol kristallisierte Substanz schmilzt bei 86—87°; eine Erhöhung des Schmelzpunktes war so nicht zu erzielen. Deshalb wurde das Produkt in Natronlauge gelöst, die Lösung dreimal mit Äther ausgeschüttelt, der nur wenig Rückstand hinterließ, dann die Substanz mit Schwefelsäure abgeschieden und in Äther aufgenommen. Die aus dem noch einigemal mit Säure-haltigem Wasser gereinigten Äther zurückbleibende Substanz wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol kristallisiert, Schmp. 95—96°¹⁾. Große, farblose, glasglänzende Prismen, in der Kälte derbe, lange, prismatische Säulen, aus Petroläther kubische, rechteckige oder rhombische Krystalle meist mit einer, bisweilen mit 2 gegenüberliegenden abgeschragten Kanten. In Petroläther, der zur Krystallisation sehr geeignet ist, in der Kälte sehr schwer, heiß reichlich löslich. Alkohol löst leicht, die sonst üblichen organischen Lösungsmittel, auch Schwefelkohlenstoff, Natronlauge und konz. Schwefelsäure lösen sehr leicht, Wasser löst nicht.

0.0998 g Sbst.: 0.2023 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1965 g Sbst.: 8.45 ccm N (19°, 772 mm).

C₁₃H₁₂O₂NCIS (281.7). Ber. C 55.40, H 4.30, N 4.97.
 Gef. » 55.30, » 4.52, » 5.11.

Acetyl-Verbindung: Große, farblose, prismatische Nadeln, Schmp. 154°. Löslichkeit ähnlich der Muttersubstanz, nur in Alkohol und Schwefelkohlenstoff schwerer löslich, in Natronlauge unlöslich.

0.1819 g Sbst.: 7.1 ccm N (28°, 760 mm).

C₁₅H₁₄O₃NCIS (323.7). Ber. N 4.33. Gef. N 4.42.

Die Sulfonsäure-Verbindung wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure nicht umgelagert, sondern bloß verseift. Die in der Hitze tiefrote

¹⁾ Fr. D. Chattaway, C. 1904, II 1115: Schmp. 95°; D. R. P. 164180 (C. 1905, II 1477): Schmp. 119°. Letzterer Schmelzpunkt konnte nicht erreicht werden und dürfte nicht richtig sein. Dafür spricht auch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte des durch Methylierung und des durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor erhaltenen Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(chlor 4'-phenyl)-amids].

Lösung von 1 g Substanz in 3 g Schwefelsäure (D. 1.84) nimmt nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade braune Farbe an, bei Verwendung der Säure (D. 1.74) (1 Stde. auf 145°) tritt nur Bräunung ein. Das quantitativ regenerierte *p*-Chlor-anilin schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 70–71°. Beim Vermischen der Reaktionsflüssigkeit mit nicht zuviel Wasser scheiden sich Krystalle aus, die in heißem Wasser gelöst, bei schneller Abkühlung in farblosen, kubischen oder rechteckigen Kryställchen, bei langsamer Abscheidung in langen, rechteckigen Tafeln oder vierkantigen Säulen herauskommen. Sintern gegen 207°, Schmp. 225–226°. In heißem Wasser und Alkohol leicht, kalt schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus der wäßrigen Lösung scheidet Natronlauge später erstarrende Öltröpfchen ab. Gemäß der Analyse und sonstigem Verhalten handelt es sich um das toluol-*p*-sulfonsaure Salz des *p*-Chlor-anilins.

0.0878 g Sbst.: 0.1694 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 8 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1581 g Sbst.: 0.1243 g SO₂ Ba.

C₆H₆NCl, C₇H₈O₂S = C₁₃H₁₄O₂NClS (299.7).

Ber. C 52.08, H 4.71, N 4.68, S 10.70.

Gef. » 52.64, » 4.96, » 4.67, » 10.80.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(chlor-4'-phenyl)-amid], [4']Cl. C₆H₄.N(CH₃).SO₂.[1]C₆H₄.CH₃[4].

Dargestellt mittels Dimethylsulfats in alkalischer Lösung, besser noch mittels Toluol-*p*-[sulfonsäure-methylesters] in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Wärme. Aus Alkohol farblose, große, vierkantige, an den Enden abgeschrägte Säulen, Schmp. 96–97°; mit der nicht-methylierten Verbindung gemischt, Depression auf 65°. In Alkohol und Petroläther schwer, in andern organischen Flüssigkeiten leicht löslich, auch in Schwefelkohlenstoff; in Wasser und Ätzalkalien unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst farblos, Eisenchlorid färbt eine alkoholisch-wäßrige Lösung nicht.

Die gleiche Verbindung entsteht auch aus Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-(amino-4'-phenyl)-amid] nach Diazotierung in salzsaurer Lösung und nach Zufügen von Salzsäure (D. 1.19) durch Zutropfen einer salzsauren Kupferchlorür-Lösung neben geringen Mengen des Phenols. Schmp. 96°, Misch-Schmp. ebenda.

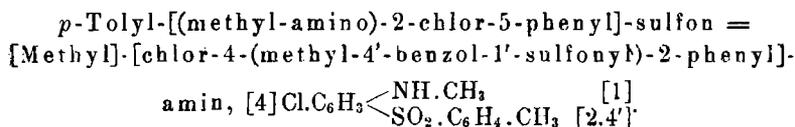
0.0963 g Sbst.: 0.2008 g CO₂, 0.0413 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 7.75 ccm N (22°, 775 mm).

C₁₄H₁₄O₂NClS (295.7). Ber. C 56.84, H 4.77, N 4.74.

Gef. » 56.88, » 4.80, » 4.83.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure (D. 1.84) bei 100°, wobei die anfangs tiefrote Farbe nach 1 Stde. in rotbraun übergeht, entsteht

N Methyl-*p*-chlor-anilin (90 %) neben einer säure-unlöslichen, ätherlöslichen Substanz (6 %); Schwefelsäure (D. 1.74) liefert nach kurzem Erhitzen auf 145°, wobei die Substanz in Lösung geht, und nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 130° nur 1 % des Nebenproduktes, im übrigen quantitativ Methyl-chlor-anilin, das unter 768 mm Druck restlos bei 242° farblos destilliert¹⁾. Die Base ist so bequem und quantitativ darstellbar, besonders wenn man noch Schwefelsäure von geringerer Dichte anwendet. Deren alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid nur bräunlich, die wäßrige Lösung dagegen anfangs ebenfalls bräunlich, dann schnell rotviolett und schließlich tiefblau gefärbt. Das Nitrosamin krystallisiert in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 51°²⁾.



Das Sulfon entsteht nur zu 6 % beim Erhitzen voriger Verbindung mit konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol große, farblose, flächenreiche Prismen mit blauer Fluorescenz, Schmp. 156°. In Petroläther sehr schwer; in Alkohol schwer; in Äther mäßig; in sonst gebrauchten Lösungsmitteln sehr leicht löslich; in Wasser, verd. Säuren und Alkalien unlöslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid

¹⁾ Bei dem von W. La Coste und J. Bodewig, B. 18, 430 [1885], aus der Methylformylchlor-*o*-amino-benzoesäure gewonnenen *N*-Methyl chlor-anilin ist in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, III. Auflage, 3, 325 die Stellung des Chlors offen gelassen, während Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen 1, 661 [1910] die Substanz unter 4-Chlor-1-methylamino-benzol aufführt, jedoch zu Unrecht. Da La Coste und Bodewig ursprünglich von *m*-Chlor-anilin ausgehen, handelt es sich um die *m*-Verbindung, wofür auch der Siedepunkt »in der Nähe von 240°« sprechen kann, der nach R. Störmer und P. Hoffmann, B. 31, 2531 [1898], bei 234.5—235.5° (764 mm) (korr.) liegt. Daß es sich nicht um die *p*-Verbindung (nach Störmer und Hoffmann: Sdp.₇₆₄ 239—240°, nach meinem Befunde 242° (bei 768 mm) handeln kann, geht auch aus dem Verhalten des chlorwasserstoffsäuren Salzes hervor. La Costes Base gibt ein Salz, das aus Wasser, besser aus verd. Salzsäure in großen, vierseitigen Tafeln oder in kleinen, sternförmig vereinigten Nadeln krystallisiert, bei 164° schmilzt und durch Wasser zerlegt wird. Das Salz der *p*-Verbindung zerfällt aber mit Wasser nicht, da sich andernfalls die Base mit Äther ausschütteln lassen müßte, ferner ist es in Wasser und verd. Salzsäure sehr leicht löslich.

²⁾ E. Koch, B. 20, 2460 [1887]; R. Störmer und P. Hoffmann, B. 31, 2532 [1898].

nicht gefärbt. Alle Lösungen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fluorescieren blau.

0.0963 g Sbst.: 0.2005 g CO₂, 0.0415 g H₂O. — 0.2034 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₄H₁₄O₂NCIS (295.7). Ber. C 56.84, H 4.77, N 4.74.

Gef. » 56.80, » 4.82, » 4.92.

Acetyl-Verbindung: Aus Alkohol farblose, prismatische Säulen, Schmp. 157—158°. Misch-Schmelzpunkt mit der Ausgangssubstanz 125°. Löslichkeit wie vorhin, nur in Alkohol löslicher.

0.1859 g Sbst.: 6.95 ccm N (24°, 772 mm).

C₁₆H₁₆O₂NCIS (337.7). Ber. N 4.15. Gef. N 4.36.

Die Substanz enthält wahrscheinlich 1 Mol. Wasser. Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft schnell blind; nach 24 Stdn. gef. 1.86, ber. 5.07 % H₂O für 1 Mol.

Hamburg, Chem. Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

211. Georg Sachs: Über die Zersetzung des Thiol-essigsäure-esters durch Quecksilbersalze, ein Beitrag zur Chemie der Mercaptide des Quecksilbers.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

W. Michler¹⁾ erwähnt, daß der Äthylester der Thiol-essigsäure durch konzentrierte Lauge erst bei längerem Erhitzen verseift wird. Dabei entstehen, wie ganz allgemein aus den Estern von Thiol-säuren, das Mercaptan und die Sauerstoffsäure, in diesem Falle Äthylmercaptan und Essigsäure. Um so bemerkenswerter ist es, daß Mercurisalze beinahe augenblicklich und ohne Erwärmen eine Spaltung des Esters in gleichem Sinne bewirken können. Wird eine alkoholische Quecksilberacetat-Lösung mit dem Thiolsäure-ester versetzt, so kann man sofort durch Zusatz von Wasser und Kochsalz-Lösung Ausscheidung des wohlbekanntes Äthylmercapto-quecksilberchlorids, C₂H₅.S.HgCl²⁾, erzielen.

Die Gegenwart von Acetat scheint für diese Reaktion förderlich, wenn auch nicht notwendig zu sein. Wird statt des Quecksilberacetats sogleich das Quecksilberchlorid in absolut-alkoholischer Lösung angewandt³⁾, so setzen sich auch bei längerem Stehen trotz der Schwerlöslichkeit des Mercapto-queck-

¹⁾ A. 176, 187 [1875].

²⁾ H. Debus, A. 72, 18 [1849].

³⁾ Der Versuch wurde mit äquimolekularen Mengen in 2¹/₂-proz. Sublimat-Lösung ausgeführt.