

Beim Übertreiben mit Wasserdampf riecht man kaum Dimethyl-anilin. Nach Lösen in Säure und Alkalisich-machen gehen mit Wasserdampf Öltröpfchen über. Säure-Verbrauch bei Anwendung von Kongo als Indicator entsprechend 0.1 g Dimethyl-anilin.

197. Erich Gebauer-Fülneegg und Paul Schwarz: Zur Darstellung der Dimethylamino-diarylsulfone.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. April 1928.)

F. Bergel und H. Döring haben im soeben ausgegebenen Heft der „Berichte“¹⁾ festgestellt, daß einem von K. Michler²⁾ aus *N*-Dimethyl-anilin und Toluol-*p*-sulfochlorid erhaltenen Produkt nicht die ihm zugesprochene Formel eines 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons zukommt, sondern daß dieses Produkt ein *N*-Methyl-anilid der Toluol-*p*-sulfonsäure darstellt. Weiter beschreiben die genannten Autoren eine synthetische Darstellung des wahren 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Darstellung von Dimethylamino-diarylsulfonen. Hierbei wurde in Übereinstimmung mit der Feststellung von Bergel und Döring gefunden, daß die in der Literatur von Michler als Sulfone bezeichneten Verbindungen die Methyl-anilide der Sulfonsäuren sind.

Die von uns zur Bereitung der wirklichen Dimethylamino-diarylsulfone verwendete Reaktion ist jedoch wesentlich einfacher als die von den vorgenannten Autoren angeführte Darstellungsmethode und von allgemeiner Anwendbarkeit. Arylmono- und -polysulfochloride werden in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach dem zur Kondensation von Sulfochloriden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen angewendeten Verfahren³⁾ in Reaktion gebracht, wobei Gewicht darauf gelegt wird, die unerwünschte Bildung von Methylviolett, die teilweise auftritt, weitmöglichst zu verhindern. Dies gelingt durch Einhaltung bestimmter Reaktions-Temperaturen, und zwar vorteilhaft durch Anwendung jeweils geeigneter Lösungsmittel. Die Produkte sollen entsprechend substituiert als Komponenten für Farbstoffe Verwendung finden. Hierfür sind, wie wir uns überzeugen konnten, sowohl die aus *N*-Dimethyl-anilin und Arylmono- und -polysulfochloriden erhältlichen Sulfonsäure-methylanilide, als auch die wirklichen Dimethylamino-diarylsulfone von Interesse.

Als typisches Beispiel möge die Darstellung des 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons (A), sowie des 4'-Dimethylamino-diphenylsulfons (B) beschrieben werden.

10 g Toluol-*p*-sulfochlorid bzw. Benzol-sulfochlorid werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der doppeltmolaren Menge *N*-Dimethyl-anilin, sowie der molaren Menge Aluminiumchlorid versetzt und am

1) B. **61**, 844 [1928]. 2) Michler, B. **12**, 1793 [1879].

3) z. B. Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 244.

Wasserbade bis zur Beendigung der Reaktion (etwa 2 Stdn.) zum Sieden erhitzt. Das blaugefärbte Reaktionsprodukt wird vom Schwefelkohlenstoff getrennt, mit Salzsäure zersetzt und der Rückstand aus Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, wiederholt umkrystallisiert, wobei schöne Krystallblättchen vom Schmp. (A) 212⁰, (B) 178⁰ erhalten werden.

A. 5.092 mg Sbst.: 12.200 mg CO₂, 2.796 mg H₂O.

C₁₅H₁₇O₂NS. Ber. C 65.41, H 6.23. Gef. C 65.34, H 6.14.

B. 5.071 mg Sbst.: 11.960 mg CO₂, 2.575 mg H₂O.

C₁₄H₁₅O₂NS. Ber. C 64.32, H 5.78. Gef. C 64.32, H 5.66.

Über Dimethylamino-phenylsulfone der Naphthalin-, Naphthol- und Anthrachinon-Reihe, deren Anwendung als Farbstoff-Komponenten, sowie über abweichenden Verlauf der behandelten Reaktion soll im entsprechenden Zusammenhang an anderer Stelle berichtet werden.

198. Arnold Reissert und Erich Manns: Zur Kenntnis der Amide der Thio- und Di-thiosalicylsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 8. Mai 1928.)

Titherley und Hicks¹⁾ haben festgestellt, daß bei der Benzoylierung des Salicylsäure-amids nach Schotten-Baumann die Reaktion nicht bei der Bildung des Monobenzoylderivats stehen bleibt, sondern daß außer diesem vom Schmp. 208⁰ ein Dibenzoylprodukt gebildet wird. Bei der Benzoylierung in Pyridin-Lösung bildet sich sogar ein Tribenzoylkörper. Benzoyliert man dagegen bei Gegenwart von Soda an Stelle von Natronlauge, so entsteht ein zweites Monobenzoylprodukt vom Schmp. 144⁰, das zuweilen auch bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann in geringer Menge auftritt.

Die Monobenzoylverbindung vom Schmp. 144⁰ löst sich zunächst nicht in Natronlauge, geht aber beim Stehen damit unter Gelbfärbung und Umlagerung in das hochschmelzende Isomere in Lösung, wodurch es erklärlich wird, daß die Benzoylierung bei Gegenwart von Natronlauge im wesentlichen nur das stabile, hochschmelzende Monobenzoylprodukt liefert, da das zunächst entstehende labile Isomere durch die vorhandene Natronlauge in das stabile Produkt umgewandelt wird. Auwers²⁾ wies dann nach, daß die beiden Monobenzoylkörper im Verhältnis von *O*-Ester zu *N*-Benzoat stehen:

Bz.O.C₆H₄.CO.NH₂ (Schmp. 144⁰), HO.C₆H₄.CO.NH.Bz (Schmp. 208⁰).

Von Interesse war es nun, zu untersuchen, wie sich das dem Salicylsäure-amid entsprechende geschwefelte Produkt, das Thio-salicylsäure-amid bei der Benzoylierung verhält. Hierbei war das besondere Verhalten derartiger Schwefelverbindungen zu beachten: Einmal ihre leichte Oxydierbarkeit zu den entsprechenden Disulfiden und dann ihre Entstehung aus den Disulfiden durch Alkali. Die letztere Reaktion wurde von ihren

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **87**, 1207 [1905].

²⁾ B. **38**, 3256 [1905].