

# Über Aminobenzolsulfochlorid- und Amino- thiophenol-Derivate

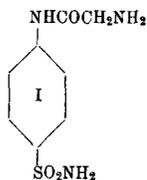
Von

JAKOB POLLAK, RUDOLF POLLAK und EUGEN RIESZ

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Die vom 4, 4'-Dichlor-2, 2'-dinitrodiphenyldisulfid bzw. vom Anilintrisulfochlorid ausgehend hergestellten Aminothiophenole wurden am hiesigen Institut bereits verschiedenen Umsetzungen unterworfen<sup>1</sup>. In vorliegender Arbeit war geplant, ein aromatisches Aminodimerkaptoderivat herzustellen und als Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen zu verwenden. Das zur Bereitung des Dimerkaptoanilins notwendige, am hiesigen Institut bereits in Einzelfällen erhaltene Anilindisulfochlorid<sup>2</sup> erwies sich als sehr schwer zugänglich. So konnte z. B. bei diesbezüglichen Versuchen aus Chlorazetanilid mittels Chlorsulfonsäure bei Einhaltung milder Reaktionsbedingungen zwar das *p*-Chlorazetanilidmonosulfochlorid erhalten werden, bei energischen Bedingungen entstand jedoch unter Abspaltung der Chlorazetylgruppe gleich Anilintrisulfochlorid. Das Chlorazetanilidmonosulfochlorid wurde mittels gasförmigen Ammoniaks in das *p*-Chlorazetanilidmonosulfamid, ferner bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak bzw. von



wässrigem Ammoniak unter Druck in das Glyzyl-anilid-*p*-sulfamid (I) verwandelt. Mit Anilin bildete es das *p*-Chlorazetanilidmonosulfanilid.

<sup>1</sup> J. POLLAK, E. RIESZ und Z. KAHANE, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 213 bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 137, 1928, S. 213.

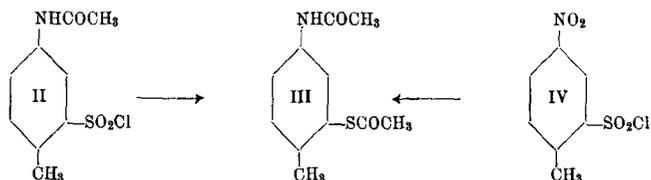
<sup>2</sup> Dissertationen H. JARSCH bzw. A. NADEL, Wien 1929. [Herstellung von Anilindisulfochlorid durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Sulfanilsäure bzw. Azetanilid (F. 94—95° aus Benzin); Anilindisulfanilid F. 280° aus verdünntem Alkohol.]

Bei der reduzierenden Azetylierung des Chlorazetanilidmonosulfochlorids wurde die Chlorazetylgruppe durch die Azetylgruppe verdrängt, wobei das bereits von O. HINSBERG<sup>3</sup> beschriebene Diazetyl-1,4-aminothiophenol entstand. Bei der Reduktion wurde das Halogen der Chlorazetylgruppe auch durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung des bereits von J. STEWART<sup>4</sup> durch Reduktion von Azetanilid-*p*-sulfochlorid dargestellten Azetanilid-4,4'-disulfids.

Mit Rücksicht auf die leichte Trisubstituierbarkeit des Anilins wurde für die weiteren Versuche *p*-Toluidin herangezogen, in welchem infolge Besetzung der *p*-Stellung durch die Methylgruppe nur Mono- und Disubstitution, aber keine Trisubstitution möglich erscheint.

Das zuerst von TH. ZINKE und H. ROLLHÄUSER<sup>5</sup> aus dem Kaliumsalz einer Azettoluididmonosulfosäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid hergestellte Azettoluididmonosulfochlorid konnten genannte Autoren durch Reduktion und daran anschließende Azetylierung in ein Diazetylmerkaptotoluidin überführen. Dieses Sulfochlorid erhielten später R. N. JOHNSON und S. SMILES<sup>6</sup> bei direkter Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Azet-*p*-toluidid. Die Entstehung der Diazetylverbindung (III) an Stelle eines Thiazols wies nach TH. ZINKE und H. ROLLHÄUSER auf die Formel II für das Azettoluididmonosulfochlorid hin.

Zum direkten Stellungsnachweis wurde das nach F. ULLMANN und A. LEHNER<sup>7</sup> aus *p*-Nitrotoluol und Chlorsulfonsäure erhaltene *p*-Nitro-*o*-toluolsulfochlorid (IV) der reduzierenden Azetylierung unterworfen. Die Identität des auf diese Weise erhaltenen Diazetylmerkaptotoluidins mit dem durch reduzierende Azetylierung des Azet-*p*-toluididsulfochlorids erhaltenen bestätigte Formel II für das Sulfochlorid.



<sup>3</sup> Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 2433.

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. London 121, 1922, S. 2555.

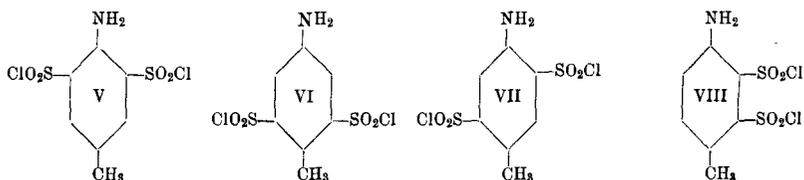
<sup>5</sup> Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 1496.

<sup>6</sup> Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 2384.

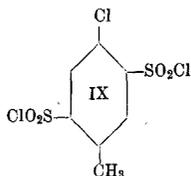
<sup>7</sup> Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 736.

Aus *p*-Chlorazettoluidid<sup>8</sup> wurde bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure zunächst das *p*-Chlorazettoluididmonosulfochlorid erhalten, das durch sein Amid charakterisiert und durch Reduktion mit anschließender Azetylierung ebenfalls in das Diazetylmercaptotoluidin verwandelt wurde. Die Chlorazetylgruppe wird offenbar durch die Azetylgruppe verdrängt.

Bei energischerer Einwirkung von chlorsulfonsaurem Natrium auf das Azet-*p*-toluididmonosulfochlorid sowie auch auf Azet-*p*-toluidid selbst entstand unter Abspaltung der Azetylgruppe ein Toluidindisulfochlorid, welches mit dem von O. LUSTIG und E. KATSCHER<sup>9</sup> aus freiem Toluidin hergestellten identifiziert werden konnte. Für das *p*-Toluidindisulfochlorid sind a priori vier Formulierungen möglich:



Da bei der reduzierenden Azetylierung des Disulfochlorids ein Dimethylazetylmercaptobenzthiazol entstand, erscheint die Formel VI ausgeschlossen. Die Bildung des Disulfochlorids aus einem Monosulfochlorid, dessen Sulfochloridgruppe in *m*-Stellung zur Aminogruppe steht, macht die von O. LUSTIG und E. KATSCHER seinerzeit angenommene Formel V zwar unwahrscheinlich, aber noch nicht unmöglich, da eine Wanderung immerhin denkbar erscheint. Formel VII konnte dann durch Überführung des Toluidindisulfochlorids in das von W. P. WYNE und J. BRUCE<sup>10</sup> hergestellte 4-Chlortoluol-2, 5-disulfochlorid (IX), dessen Konstitution genannte



<sup>8</sup> Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 1154.

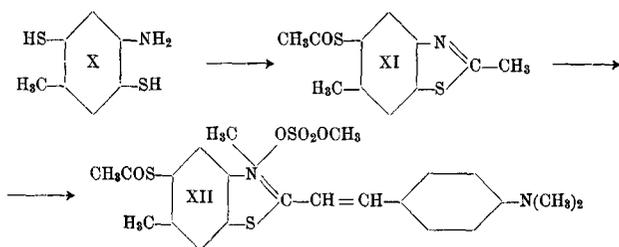
<sup>9</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 93.

<sup>10</sup> Journ. Chem. Soc. London 73, 1898, S. 744; Chem. Centr. (I) 1899, S. 199.

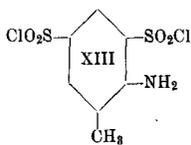
Autoren einwandfrei aufgeklärt hatten, festgelegt werden, wodurch nicht nur die früher diskutierten, sondern auch die ohnehin auf Grund der Substitutionsgesetzmäßigkeiten nicht zu erwartende Formel VIII ausgeschlossen wurde.

Dem Dimethylazetylmercaptobenzthiazol kommt Formel XI zu. Es konnte durch Einwirkung von Dimethylsulfat und dann von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in einen bläulich-violetten Farbstoff (XII) übergeführt werden.

Bei der Reduktion des *p*-Toluidindisulfochlorids mit Zinkstaub und Eisessig entstand das entsprechende Dimerkaptotoluidin (X), welches bei der Azetylierung wiederum das Dimethylmercaptobenzthiazol lieferte.



Aus *o*-Toluidin entstand bei der Einwirkung von chloresulfonsaurem Natrium in der Wärme *o*-Toluidindisulfochlorid (XIII), welches durch sein Anilid charakterisiert wurde.



### Versuchsteil.

#### I. Abkömmlinge des Anilins.

(Bearbeitet von A. E. WITTELS.)

5 g Chlorazetanilid<sup>11</sup>, hergestellt nach E. ABDERHALDEN und H. BROCKMANN<sup>12</sup>, wurden in 25 g Chloresulfonsäure eingetragen, 2 Stunden im Ölbad auf 60° erhitzt, sodann nach dem Erkalten auf Eis ausgegossen, wobei sich eine zähe Masse abschied, die nach kurzer Zeit erstarrte und nach mehrmaligem Umkristalli-

<sup>11</sup> Erstmalig hergestellt von P. J. MEYER, Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 1153.

<sup>12</sup> Fermentforschung 10, 1929, S. 159; Chem. Centr. (I) 1929, S. 2314.

sieren aus Ligroin den konstanten F. P. von  $112^{\circ}$  zeigte. Die Substanz kristallisiert in weißen Nadeln, die in Äther, Chloroform leicht, in Benzol mäßig, in Benzin, Schwefelkohlenstoff schwer löslich waren.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel  $C_8H_7O_3NCl_2S$  eines *Chlorazetanilidmonosulfochlorids* berechneten in Übereinstimmung standen.

4·324 mg Substanz gaben 5·780 mg  $CO_2$  und 1·220 mg  $H_2O$

0·1624 g " " 0·1765 g AgCl und 0·1451 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_8H_7O_3NCl_2S$ : C 35·81, H 2·63, Cl 26·46, S 11·96%.

Gef.: C 36·46, H 3·16, Cl 26·88, S 12·27%.

Bei Einleiten eines trockenen Ammoniakstromes in eine benzolische Lösung von 2 g Chlorazetanilidmonosulfochlorid fiel eine weiße kristallinische Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser den konstanten F. P. von  $216^{\circ}$  zeigte. Die weißen Nadeln sind in Alkohol, Azeton und Wasser in der Hitze löslich, in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel  $C_8H_9O_3N_2ClS$  eines *Chlorazetanilidmonosulfamids* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·500 mg Substanz gaben 6·404 mg  $CO_2$  und 1·476 mg  $H_2O$

0·1344 g " " 0·0754 g AgCl und 0·1225 g  $BaSO_4$

5·079 mg " " 0·532  $cm^3$  N ( $29^{\circ}$ , 746 mm).

Ber. für  $C_8H_9O_3N_2ClS$ : C 38·62, H 3·65, N 11·27, Cl 14·26, S 12·88%.

Gef.: C 38·81, H 3·67, N 11·62, Cl 13·88, S 12·52%.

2 g Chlorazetanilidmonosulfochlorid wurden in etwa  $10\text{ cm}^3$  flüssigen Ammoniak eingetragen. Die nach einiger Zeit ausfallende weiße kristallinische Substanz zeigte nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und Umkristallisieren aus Wasser den konstanten F. P. von  $259^{\circ}$ . Die auf diese Weise erhaltenen feinen weißen Kristalle sind in Alkohol, Azeton leicht löslich, schwer löslich in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Dieselbe Verbindung erhielt man beim Erhitzen von Chlorazetanilidmonosulfochlorid mit der zehnfachen Menge konzentriertem wässrigem Ammoniak im Einschmelzrohr auf  $40\text{--}60^{\circ}$  durch drei Tage.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum bis zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche auf die Formel  $C_8H_{11}O_3N_3S$  eines *Glyzylanilid-p-sulfamids* (I) hinwiesen.

0·1008 g Substanz gaben 0·1539 g CO<sub>2</sub> und 0·0461 g H<sub>2</sub>O  
 4·085 mg " " 0·673 cm<sup>3</sup> N (22°, 738 mm)  
 0·1372 g " " 0·1445 g BaSO<sub>4</sub>  
 6·124 mg " " 6·479 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S: C 41·89, H 4·84, N 18·34, S 13·99%.

Gef.: C 41·64, H 5·11, N 18·51, S 14·47, 14·53%.

Zur Darstellung des Anilids wurde eine ätherische Lösung von 1 Äquivalent Chlorazetanilidmonosulfochlorid mit 2 Äquivalenten Anilin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, zur Trockene eingedampft und nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure aus verdünntem Alkohol (1:1) mehrmals bis zum konst. F. P. 187° umkristallisiert. Die Substanz ist in Äther, Benzol, Benzin schwer, in Alkohol, Azeton leicht löslich.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS eines *Chlorazetanilidmonosulfanilids* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·344 mg Substanz gaben 8·325 mg CO<sub>2</sub> und 1·526 mg H<sub>2</sub>O  
 0·1102 g " " 0·0506 g AgCl und 0·0835 g BaSO<sub>4</sub>  
 3·790 mg " " 0·302 cm<sup>3</sup> N (30°, 745 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS: C 51·75, H 4·04, N 8·63, Cl 10·92, S 9·87%.

Gef.: C 52·27, H 3·93, N 8·79, Cl 11·36, S 10·41%.

2 g Chlorazetanilidmonosulfochlorid wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 10 g Essigsäureanhydrid, 5 g geschmolzenem Natriumazetat und 5 g Zinkstaub erhitzt und heiß filtriert. Das mit Wasser bzw. Natriumkarbonat versetzte Filtrat gab nach einiger Zeit eine Abscheidung von weißen Flocken. Die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser erhaltenen Blättchen zeigten den konst. F. P. von 144°, der in Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des von O. HINSBERG<sup>13</sup> aus Azetaminothiophenol mit Essigsäureanhydrid dargestellten Diazetyl-1,4-aminothiophenols stand.

1 g Chlorazetanilidmonosulfochlorid wurde im 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit Zinkstaub und 10%iger Salzsäure kurz auf dem Wasserbad erwärmt und das noch warme Reaktionsgemisch filtriert. Beim Erkalten bzw. Verdünnen mit Wasser fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten F. P. von 182° zeigte. Das Produkt wurde durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit dem von J. STEWART<sup>14</sup> durch Reduktion des Azetanilidmonosulfochlorids erhaltenen *Azetanilid-4,4'-disulfid* identifiziert.

4·150 mg Substanz gaben 0·307 cm<sup>3</sup> N (22°, 744 mm).

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: N 8·43%.

Gef.: N 8·38%.

<sup>13</sup> Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 2433.

<sup>14</sup> Journ. Chem. Soc. London 121, 1922, S. 2555; Chem. Centr. (I) 1923, S. 517.

5 g Chlorazetanilid wurden in 50 g Chlorsulfonsäure eingetragen, drei Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Das abgesaugte und getrocknete Produkt wurde aus Benzin umkristallisiert, wobei man gelbliche Kristalle vom konstanten F. P. 175° erhielt. Ein Mischschmelzpunkt mit *Anilintrisulfochlorid* gab keine Depression.

## II. Abkömmlinge des *p*-Toluidins.

(Bearbeitet von A. E. WITTELS.)

1 g des nach R. N. JOHNSON und S. SMILES<sup>15</sup> durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Azet-*p*-toluidid dargestellten Azet-*p*-toluididmonosulfochlorids (II) wurde in Chloroform gelöst und durch trockenes Ammoniak in das Amid übergeführt. Das abgeschiedene Produkt wurde aus Wasser mehrmals umkristallisiert, worauf sein konstanter F. P. bei 242° lag. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, mäßig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Azeton.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel  $C_9H_{12}O_3N_2S$  eines *Azet-p-toluididmonosulfamids* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·106 mg Substanz gaben 7·200 mg CO<sub>2</sub> und 2·092 mg H<sub>2</sub>O  
5·635 mg „ „ 0·636 cm<sup>3</sup> N (22°, 754 mm).

Ber. für  $C_9H_{12}O_3N_2S$ : C 47·33, H 5·30, N 12·28%.

Gef.: C 47·82, H 5·70, N 12·36%.

2 g Azet-*p*-toluididmonosulfochlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 20 g Essigsäureanhydrid, 5 g geschmolzenem Natriumazetat und 10 g Zinkstaub erhitzt. Beim Versetzen der filtrierten Lösung mit Wasser fiel das Reaktionsprodukt aus, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin den konstanten F. P. von 125° zeigte, welcher in Übereinstimmung mit dem des von TH. ZINCKE und H. ROLLHÄUSER<sup>16</sup> erhaltenen Diazetylmercaptotoluidins (III) stand.

Zum direkten Stellungsbeweis wurden 2 g des nach F. ULLMANN und A. LEHNER<sup>17</sup> aus *p*-Nitrotoluol und Chlorsulfonsäure erhaltenen 3-Nitro-6-methylbenzolsulfochlorids (IV) in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 20 g Essigsäureanhydrid, 10 g geschmolzenem Natriumazetat und 15 g Zinkstaub erhitzt, nach dem Abfiltrieren mit Wasser versetzt, wobei ein nach dem Umkristallisieren aus

<sup>15</sup> Journ. chem. Soc. London 123, 1923, S. 2384.

<sup>16</sup> Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 1496.

<sup>17</sup> Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 736.

Benzin bei 125° schmelzendes Produkt ausfiel. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Diazetylmertoluidin gab keine Depression.

5 g Chlorazet-*p*-toluidid<sup>18</sup> wurden in 15 g Chlorsulfonsäure eingetragen, zwei Stunden im Ölbad auf 60° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis ausgegossen. Hierbei schied sich eine ölige Masse ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin weiße Blättchen vom konstanten F. P. 87° lieferte. Sie waren in Benzol und Chloroform leicht, in Benzin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel  $C_9H_9O_3NCl_2S$  eines *Chlorazet-p-toluididmonosulfochlorids* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·0677 g Substanz gaben 0·0936 g  $CO_2$  und 0·0199 g  $H_2O$   
 0·1184 g „ „ 0·1220 g AgCl und 0·1019 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_9H_9O_3NCl_2S$ : C 38·35, H 3·22, Cl 25·18, S 11·38%.  
 Gef.: C 37·71, H 3·29, Cl 25·49, S 11·82%.

In die benzolische Lösung von 2 g Chlorazet-*p*-toluididmonosulfochlorid wurde ein trockener Ammoniakstrom eingeleitet, das ausgefallene Produkt aus Wasser mehrmals umkristallisiert, worauf sein konstanter F. P. bei 231° lag. Die weißen Nadeln sind in Alkohol, Azeton leicht, in Benzol, Benzin, Chloroform und kaltem Wasser schwer löslich.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel  $C_9H_{11}O_3N_2ClS$  eines *Chlorazet-p-toluididmonosulfamids* berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·616 mg Substanz gaben 6·900 mg  $CO_2$  und 1·694 mg  $H_2O$   
 4·502 mg „ „ 0·433  $cm^3$  N (26°, 746 mm).

Ber. für  $C_9H_{11}O_3N_2ClS$ : C 41·13, H 4·22, N 10·67%.  
 Gef.: C 40·77, H 4·11, N 10·70%.

2 g Chlorazet-*p*-toluididmonosulfochlorid wurden in ätherischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub und Salzsäure unter Erwärmen reduziert, vom Zink abfiltriert und die ätherische Schichte nach dem Trocknen mit Chlorkalzium im Vakuum abgedampft. Das als gelbliches Öl verbleibende Mertoluidin wurde mit überschüssigem Azetylchlorid eine Stunde schwach erwärmt, nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei ein Produkt ausfiel, das aus Benzin umkristallisiert, den konstanten F. P. 125° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt mit dem durch reduzierende Azetylierung des Azet-*p*-toluididmonosulfochlorids erhaltenen Diazetylmertoluidin gab keine Depression.

<sup>18</sup> Herstellung nach P. J. MEYER, Ber. D. ch. G. 8, 1875, S. 1154.

Zwecks Überführung des Azet-*p*-toluidinsulfochlorids in ein Disulfochlorid wurden 6 *g* der Substanz in 25 *cm*<sup>3</sup> Chlorsulfonsäure eingetragen und 18 *g* feinpulverisiertes Kochsalz portionenweise hinzugefügt, eine Stunde im Ölbad auf 150° erhitzt, nach dem Erkalten auf Eis gegossen, abgesaugt und am Tonteller getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Trichloräthylen und dann aus Ligroin wurde ein Produkt vom konstanten F. P. 156° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem von O. LUSTIG und E. KATSCHER<sup>19</sup> dargestellten *p*-Toluidindisulfochlorid ergab keine Depression.

Zur Darstellung des Toluidindisulfochlorids aus Azetoluidid wurden 14 *g* des letzteren in 100 *cm*<sup>3</sup> Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch in einem dickwandigen Porzellanbecher portionenweise unter stetem Umrühren mit 85 *g* pulverisiertem Kochsalz versetzt, dann am Ölbad langsam erhitzt, wobei das Reaktionsgemisch bei 110° zu schäumen begann. Durch andauerndes starkes Rühren kann ein Übersäumen verhütet werden. Beim Ansteigen der Temperatur ging das Reaktionsgemisch, das bisher dünnflüssig war, in festen Zustand über. Es wurde nun noch eine Stunde auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser eingetragen, am Tonteller getrocknet und aus Trichloräthylen umkristallisiert. F. P. 156°. Ausbeute an reinem Produkt 16 *g*.

2 *g* *p*-Toluidindisulfochlorid wurden mit 50 *cm*<sup>3</sup> Eisessig, 30 *g* Essigsäureanhydrid, 1 *g* geschmolzenem Natriumazetat und 12 *g* Zinkstaub 3 bis 4 Stunden erhitzt, dann filtriert und aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt mit Wasser abgeschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde zunächst aus Äther, dann aus niedrig siedendem Petroläther bis zum konstanten F. P. von 86 bis 87° umkristallisiert. Die gelblichweißen Nadeln sind in Äther, Alkohol, Benzol, Benzin, Eisessig leicht, in Petroläther schwer löslich.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>2</sub> eines 2,6-Dimethyl-5-azetylmertaptobenzthiazols (XI) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·308 *mg* Substanz gaben 8·736 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·760 *mg* H<sub>2</sub>O  
 6·072 *mg* " " 0·335 *cm*<sup>3</sup> N (24°, 726 *mm*)  
 7·332 *mg* " " 14·489 *mg* BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>2</sub>: C 55·65, H 4·67, N 5·91, S 27·03%.

Gef.: C 55·30, H 4·57, N 6·06, S 27·14%.

<sup>19</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 93.

2 g 2, 6-Dimethyl-5-azetylmerkaptobenzthiazol wurden mit 0.6 g Dimethylsulfat eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt, worauf das anfangs flüssige Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarrte, die, in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit 0.65 g *p*-Dimethylamidobenzaldehyd und schließlich mit drei Tropfen Piperidin versetzt wurde. Nach zweistündigem Erwärmen wurde das violettgefärbte Reaktionsgemisch erkalten gelassen, worauf sich violette, schimmernde Blättchen ausschieden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten F. P. 205 bis 206° zeigten. Die Verbindung ist mäßig löslich in Alkohol, Azeton, fast unlöslich in Wasser und in den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Substanz färbt tannierte Baumwolle in blauviolettten Tönen, die Färbung ist aber säureunecht.

Die Analyse der über Chlorkalzium im Vakuum zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eines 3, 6-Dimethyl-2-[(*p*-dimethylaminobenzyliden)-methyl]-5-azetylmerkaptobenzthiazoliummethylsulfats (XII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5.753 mg Substanz gaben 11.287 mg CO<sub>2</sub> und 2.864 mg H<sub>2</sub>O

0.0531 g „ „ 0.1031 g CO<sub>2</sub> und 0.0265 g H<sub>2</sub>O

5.226 mg „ „ 0.247 cm<sup>3</sup> N (26°, 742 mm).

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 53.40, H 5.30, N 5.67%.

Gef.: C 52.95, 53.51, H 5.58, 5.57, N 5.27%.

10 g *p*-Toluidindisulfochlorid wurden mit Alkohol in der Siedehitze verseift, die nach dem Abdampfen des Alkohols verbleibende *p*-Toluidindisulfosäure mit der berechneten Menge Ätznatron neutralisiert und 2.4 g Natriumnitrit hinzugefügt. Nach Abkühlen auf 0° wurde in eine eiskalte Lösung von 100 cm<sup>3</sup> Wasser und 150 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure unter Rühren langsam zufließen, dann eine Stunde bei 0° stehen gelassen und hierauf unter starkem Rühren portionenweise 15 g Kupferbronze hinzugefügt, wobei lebhaft Stickstoffentwicklung auftrat. Nach dem Filtrieren wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure am Wasserbad stark eingeeengt, hierauf verdünnt und das gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach neuerlichem Filtrieren und Einengen der Lösung kristallisierte Chlortoluolsulfosäure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser in ihr Natriumsalz übergeführt und mit 9 g Phosphorpentachlorid kurze Zeit im Ölbad auf 160° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten auf Eis gegossen, schied sich ein festes Produkt ab, das, nach dem Trocknen aus

Benzin umkristallisiert, den F. P. 144° zeigte, welcher in Übereinstimmung mit dem von W. P. WYNE und J. BRUCE<sup>20</sup> für das 4-Chlortoluol-2, 5-disulfochlorid (IX) gefundenen stand.

10 g *p*-Toluidindisulfochlorid wurden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 25 g Zinkstaub und 30 cm<sup>3</sup> 20%iger Salzsäure in der Wärme reduziert. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumazetat versetzt, wobei sich reinweißes Zinkmerkaptid abschied. Es konnte durch Einwirkung von Azetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in das schon beschriebene Dimethylazetylmerkaptobenzthiazol (XI) übergeführt werden.

### III. Abkömmlinge des *o*-Toluidins.

(Bearbeitet von A. NADEL.)

10 g *o*-Toluidin wurden in 100 cm<sup>3</sup> Chlorsulfonsäure eingetragen, unter Rühren allmählich mit 85 g pulverisiertem Kochsalz versetzt, langsam in einem Ölbad auf 120—130° erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Erkalten wurde das festgewordene Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt und das abgeschiedene Rohprodukt zunächst aus Benzol, dann aus einem Benzol-Benzingemisch (3 : 1) bis zum konstanten F. P. von 153° umkristallisiert. Das im Vakuum über Chlorkalzium zur Gewichtskonstanz gebrachte Produkt gab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eines *o*-Toluidindisulfochlorids (XIII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5·111 mg Substanz gaben 5·175 mg CO<sub>2</sub> und 1·092 mg H<sub>2</sub>O

0·1239 g       "       "       0·1252 g CO<sub>2</sub> und 0·0266 g H<sub>2</sub>O

4·960 mg       "       "       0·200 cm<sup>3</sup> N (16°, 750 mm)

0·1456 g       "       "       0·2252 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 27·62, H 2·32, N 4·61, S 21·09%.

Gef.: C 27·61, 27·56, H 2·39, 2·40, N 4·70, S 21·24%.

1 g des Disulfochlorids wurde unter schwachem Erwärmen in drei Teilen Anilin gelöst, hierauf in verdünnte Salzsäure ausgegossen und am Wasserbad kurz digeriert. Das Anilid schied sich zunächst ölig aus, erstarrte jedoch bald zu Kristallen, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den konstanten F. P. 188° zeigten. Der Stickstoffwert des im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes stimmte mit dem für die Formel C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> eines *o*-Toluidindisulfanilids berechneten überein.

0·1402 g Substanz gaben 12·25 cm<sup>3</sup> N (14°, 754 mm).

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: N 10·07%.

Gef.: N 10·31%.

<sup>20</sup> Journ. Chem. Soc. London 73, 1898, S. 744; Chem. Centr. (1) 1899, S. 199.