

Nicht zu erklären ist es aber, wie J. König und L. Mutschler¹⁾ in 0.5 l unter gewöhnlichem Luftdruck bei 17° mit Luft gesättigten Wassers 6.80 resp. 5.74 ccm Sauerstoff, also in 1 Liter 13.60 resp. 11.48 ccm Sauerstoff gefunden haben können, während das Sättigungsvermögen des Wassers für Sauerstoff aus Luft bei 17° C und 760 mm B. nur 6.11 ccm Sauerstoff beträgt.

451. Wilhelm Michler und Fritz Salathé: Verhalten von Sulfochloriden gegen Amine.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

α -Naphthalinsulfochlorid und Dimethylanilin.

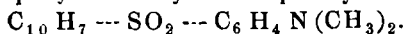
Erwärmt man Dimethylanilin (2 Mol.) und fügt allmählich α -Naphthalinsulfochlorid (1 Mol.) hinzu, so findet sofort Einwirkung statt. Nach beendeter Reaction ist das Produkt stark blau gefärbt. Dasselbe wurde mit Ammoniak übersättigt und das freigemachte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Während der Destillation verschwindet allmählich der gebildete Farbstoff und nach der Entfernung des Dimethylanilins hinterbleibt eine halbfeste, fadenziehende Masse, die auch nach langem Stehen noch dieselbe Consistenz beibehält. Durch Digestiren mit verdünnter Salzsäure lässt sich aus dem zähen Rückstand ein basischer Körper ausziehen, der durch Ammoniak aus der salzsäuren Lösung in weissen Flocken niederfällt; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird er in weissen Blättchen erhalten, die alle Eigenschaften des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zeigen.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, aus dem Chlorhydrat mit Platinchlorid bereitet, gab auch für obige Verbindung gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.57 pCt.	29.45 pCt.

Der nach der Extraction mit Salzsäure gebliebene Rückstand wurde in Alkohol gelöst, beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus, die noch mit einer schmierigen Masse durchzogen waren. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schliesslich gut ausgebildete Krystalle erhalten, die bei 91° schmolzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Körper ist

α -Naphtyldimethylamidophenylsulfon,



	Berechnet	Gefunden
C	69.45 pCt.	69.1 69.29 pCt.
H	5.46 -	5.2 5.40 -

¹⁾ Diese Berichte X, 2019.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° wird er in Schwefelsäure, Anilin, Naphtalin und Chlormethyl gespalten. Bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure zerfällt er in Dimethylanilin und α -Naphtylsulfhydrat. Ersteres wurde durch seinen Siedepunkt und seine Reactionen charakterisirt, letzteres durch seinen Siedepunkt, den wir in Uebereinstimmung mit Schertel bei $284\text{--}285^{\circ}$ C. fanden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α -Naphtyl-dimethylamidophenylsulfon.

Beim Eintragen des Sulfons in rauchende Salpetersäure löst sich dasselbe unter Entwicklung rother Dämpfe rasch auf. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die salpetersaure Lösung in Wasser gegossen, wobei sofort ein gelber Nitrokörper ausfiel, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in hübschen Krystallen erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 127° C., sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig; beim Erhitzen derselben auf dem Platinblech findet ein schwaches Verpuffen statt.

Die Analysen der Verbindung gaben Zahlen für die Formel eines Pentanitrodimethylanilins:

	$\text{C}_6(\text{NO}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
	Berechnet	Gefunden
C	27.74 pCt.	28.10 27.92 pCt.
H	1.73 -	2.13 2.02 - .

Das nach dem Abfiltriren des Pentanitrodimethylanilins erhaltene, salpetersaure Filtrat hinterliess nach dem Verjagen der Salpetersäure einen sauren Rückstand, der sich als Nitronaphtalinsulfosäure erwies. Das aus demselben bereitete Barytsalz zeichnete sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, so dass zu vermuthen war, dass sich die von Clève beschriebene β -Nitronaphtalinsulfosäure in vorherrschender Menge gebildet habe. Eine Barytbestimmung ergab 21.37 pCt. Ba, während nitronaphtalinsulfosaures Barium 21.47 pCt. Ba verlangt. Das Chlorid der Säure schmolz bei 123° C. (Clève fand 125° C.), das Amid bei 176° C. (Clève 180°). Isomere Nitronaphtalinsulfosäure konnten wir nicht mit Sicherheit nachweisen.

Einwirkung von β -Naphtalinsulfochlorid auf Dimethylanilin.

Dimethylanilin wurde mit β -Naphtalinsulfochlorid unter denselben Bedingungen in Reaction gebracht, welche bei der Einwirkung von α -Naphtalinsulfochlorid auf Dimethylanilin angegeben sind; hierbei traten auch dieselben Erscheinungen auf, welche dort angegeben sind. Das Reactionsproduct enthielt neben einem blauen Farbstoff ein indifferentes Sulfon und einen basischen Körper.

Letzterer erwies sich durch Schmelzpunkt und Reactionen identisch mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Das neben der Base gebildete Sulfon ist β -Naphtyldimethyldiamidophenylsulfon.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	69.45 pCt.	69.70 pCt.
H	5.46 -	5.51 -
S	10.28 -	10.19 -

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° wird sie in Chlormethyl, Anilin und Schwefelsäure gespalten. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wurde Dimethylanilin und β -Naphtylsulfhydrats erhalten. Den Schmelzpunkt des letzteren fanden wir in Uebereinstimmung mit Billeter bei 75° C.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das β -Sulfon findet ebenfalls eine Spaltung in Pentanitrodimethylanilin und Nitronaphtalinsulfonsäure statt; ersteres wurde durch seinen Schmelzpunkt als solches charakterisirt. Die neben dem Pentanitrodimethylanilin auftretende Säure ist ebenfalls β -Nitronaphtalinsulfosäure und wurde als solche durch die Schmelzpunktbestimmung ihres Chlorids und Amids charakterisirt.

452. Wilhelm Michler und Karl Meyer: Verhalten von Sulfochloriden zu Aminen.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Wie der Eine ¹⁾ von uns früher mitgetheilt hat, entsteht bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Dimethylanilin neben einem blauen Farbstoff ein indifferentes Sulfon und ein basischer Körper. Mittlerweile ist diese Reaction auch von Hrn. H. Hassencamp ²⁾, der, wie es scheint, von genannten Versuch keine Kenntniss hatte, zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Hr. Hassencamp hat das hiebei als Hauptprodukt auftretende Sulfon, sowie die krystallisirte Base übersehen und soviel aus seiner vorläufigen Mittheilung hervorgeht, glaubt er als Hauptprodukt Methylviolett erhalten zu haben. Nach unsern Versuchen bildet sich jedoch der Farbstoff immer nur in geringer Quantität; auch bei Abänderung der Quantitätsverhältnisse bei der Einwirkung der beiden Agentien wurde das Resultat nur unwesentlich modificirt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1742.

²⁾ Diese Berichte XII, 1275.