

in Gemeinschaft mit Türck¹⁾ früher ganz ausführlich dargelegt, wieso die geringen Ausbeuten an Methylglyoxal aus den Ozoniden zu erklären sind, und warum sich die Ozonidmethode zur Darstellung des Methylglyoxals nicht empfiehlt.

46. Otto N. Witt und D. Uerményi: Untersuchungen über substituierte Aryl-sulfamide.

(Eingegangen am 23. Januar 1913.)

Die substituierten Aryl-sulfamide, welche sich durch die Einwirkung von Sulfochloriden auf primäre und sekundäre aromatische Aminbasen leicht darstellen lassen, sind schön krystallisierende Substanzen, welche ohne Mühe in reinem Zustande gewonnen werden können. Die von Primärbasen sich ableitenden haben sauren Charakter und sind in Alkalien leicht löslich, während die Abkömmlinge der Sekundärbasen neutral und in wäßrigen Flüssigkeiten unlöslich sind. Auf diesen Unterschied gründete Hinsberg schon 1890²⁾ ein elegantes Verfahren zur Unterscheidung und Trennung von Primär-, Sekundär- und Tertiärbasen, während der eine von uns in Gemeinschaft mit Georg Schmitt³⁾ 1894 zeigte, daß die von den Primärbasen sich ableitenden Verbindungen dieser Art nicht nur alkalilöslich sind, sondern auch in anderer Hinsicht ein Verhalten zeigen, welches an das der Phenole erinnert.

Wenn trotz des gutartigen Charakters dieser Substanzen das Hinsbergsche Verfahren nicht die Verbreitung gefunden hat, welche es verdient, so liegt dies hauptsächlich wohl an den Schwierigkeiten, welchen man begegnet, wenn man aus den im Zustande der Reinheit hergestellten Sulfamiden durch Verseifung die in ihnen enthaltenen Basen zu isolieren versucht. Gegen starke Alkalien sind die Sulfamide ganz unempfindlich, aber auch dem Angriff durch Säuren setzen sie Widerstand entgegen.

Für eine Untersuchung, über welche später berichtet werden soll, wurden möglichst reine aromatische Sekundärbasen gebraucht, dies war die Veranlassung zu der vorliegenden Studie, welche zunächst nur eine Revision der für die Verseifung substituierter Arylsulfamide sich darbietenden Methoden ins Auge faßte, in ihrem weiteren Verlauf aber auch zu unerwarteten Resultaten führte.

Hinsberg empfahl (loc. cit.) die Verseifung der nach seinem Verfahren durch Alkalibehandlung getrennten Sulfamide durch Er-

¹⁾ A. 374, 386 [1910]. ²⁾ B. 23, 2963 [1890]. ³⁾ B. 27, 2370 [1894].

hitzen mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160°. Diese Methode eignet sich offenbar nur für das Arbeiten mit ganz kleinen Mengen. F. Ullmann¹⁾ erhitze Methyl-phenyl-toluol-*p*-sulfamid zum Zwecke der Verseifung mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig zuerst 3 Stunden auf dem Wasserbade und dann noch einige Zeit auf 120° und erhielt auf diese Weise 79.5 % der theoretischen Ausbeute an Monomethylanilin. Es ist nicht verständlich, welchen Zweck bei dieser Arbeitsweise der Eisessig hat, welcher bei dem nachfolgenden Abstumpfen der Säure zum Zwecke der Gewinnung der Base unnötigerweise Alkali verbrauchen muß.

Neuerdings haben Schroeter und Eisleb²⁾ bei Gelegenheit einer umfangreichen Untersuchung über Abkömmlinge der Anthranilsäure wieder auf die Brauchbarkeit der Hinsbergschen Methode hingewiesen, für welche sie das bis jetzt fehlende bequeme und allgemein verwendbare Verseifungsverfahren in einer Behandlung der Sulfamide mit stark überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gefunden zu haben glauben. Die Resultate der Versuche, welche sie als Beleg dieser Angabe mitteilen, sind aber nicht sehr ermutigend. Einige von der Anthranilsäure sich ableitende Sulfamide wurden allerdings durch 7-tägiges Stehen mit der 5-fachen Menge Schwefelsäure aufgespalten, dagegen erlitt das Prototyp dieser ganzen Körperklasse, das Benzolsulfanilid, bei gleichartiger Behandlung, eine Zerlegung nicht in Benzolsulfinsäure und Anilin, sondern in Benzolsulfinsäure und Sulfanilsäure. Nun ist ja allerdings die dabei auftretende Sulfierung des Anilins in der Kälte an sich interessant, aber es kann nicht immer erwünscht sein, statt des gesuchten Amins die zugehörige Sulfosäure zu erhalten.

Bei dieser Art der Spaltung der Sulfamide fehlt es offenbar an dem Wasser, auf dessen Zufuhr jede Verseifung schließlich binausläuft. Es war daher zu erwarten, daß sich unter den etwas verdünnteren Schwefelsäuren das gesuchte, glatt und präzis wirkende Verseifungsmittel finden würde. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt. Ein Gemisch aus 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser (eine Säure von $D = 1.725$ mit etwa 80 % H_2SO_4) hat sich bei den von uns untersuchten Sulfamiden als rasch und sicher wirkend erwiesen und wird, vielleicht mit einer geringen Änderung ihrer Konzentration, wohl in den meisten Fällen die verlangten Dienste tun.

In einer derartigen Säure sind die von uns untersuchten Sulfamide, welche alle mit Hilfe des heute so leicht zugänglichen Toluol-

¹⁾ A. 327, 110 [1903].

²⁾ A. 367, 157 [1909].

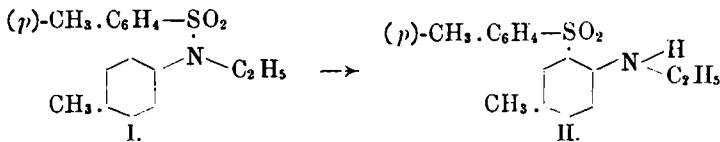
p-sulfochlorids hergestellt waren, als solche unlöslich. Erhitzt man aber den durch Übergießen des Sulfamids mit der dreifachen Menge solcher Säure entstandenen Brei, so tritt zwischen 135° und 150° plötzlich Lösung ein, mit welcher die Verseifung Hand in Hand geht. Zur Sicherheit haben wir gewöhnlich die angegebene Temperatur noch während etwa 20—30 Minuten konstant erhalten, obschon dies wohl kaum nötig war. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von schimmernden Krystallen. Diese sind nicht etwa das Sulfat der gesuchten Base, sondern freie Toluol-*p*-sulfosäure, welche in einer Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration in der Kälte nahezu unlöslich ist. Man kann sie mit einem Pukall-Filter oder auf Glaswolle abfiltrieren und mit etwas reiner solcher Schwefelsäure auswaschen. Sie muß gut verschlossen aufbewahrt werden, da sie an feuchter Luft zerfließt.

Die von der Toluolsulfosäure abgesaugte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Es scheidet sich die gesuchte Base ab. Die von uns bearbeiteten Sekundärbasen waren alle mit Wasserdampf flüchtig und sind daher mit diesem übergetrieben worden. In manchen Fällen wird man zu anderen Abscheidungsmethoden greifen müssen. Die Ausbeuten waren in allen Fällen gut, blieben aber doch hinter dem theoretisch berechneten Betrage zurück. Der Fehlbetrag war für die verschiedenen Basen ungleich groß, für jede einzelne aber ziemlich konstant. Schon dies ließ darauf schließen, daß ganz bestimmte Ursachen für das beobachtete Manko maßgebend sein müßten, aber noch eine andere Erscheinung deutete in der gleichen Richtung.

Die nach dem Abdestillieren der Base verbleibende alkalische Flüssigkeit war nämlich nie ganz klar, sondern schied stets ein grauliches Geröllsel einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanz ab und zwar in Mengen, welche je nach der Natur der verarbeiteten Base verschieden waren, aber nie ganz fehlten. Durch geeignete Reinigung lassen sich diese Nebenprodukte rein und schön kry stallisiert gewinnen. Bei einer Base, nämlich dem Äthyl-*p*-toluidin, wurden Mengen von dem Nebenprodukt erhalten, welche die Ausbeute an der gesuchten Base überstiegen. Hier war die Möglichkeit gegeben, das Wesen der offenbar mit der Verseifung parallel verlaufenden Reaktion zu studieren, in welcher das Nebenprodukt gebildet wird.

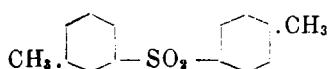
Es zeigte sich, daß diese Reaktion in einer einfachen Umlagerung, einer Wanderung des *p*-Toluol-sulfonsäure-Restes im Molekül besteht. Dieser Rest, welcher zunächst an den Stickstoff der Sekundärbase gebunden war, tritt unter dem Einfluß der Schwefel-

säure in den aromatischen Kern ein im Sinne der nachstehenden Formeln:



Aus dem Äthyl-*p*-tolyl-toluol-*p*-sulfamid ist ein Äthylaminoditolylsulfon entstanden. Der Nachweis, daß der Vorgang tatsächlich in diesem Sinne verläuft, gelang uns in nachfolgender Weise:

Zunächst konnten wir eine Acetylverbindung der neuen, durch die Analyse als isomer mit dem Ausgangsmaterial erkannten Base gewinnen, wodurch bewiesen wird, daß der Toluolsulfosäure-Rest die Stelle, welche er ursprünglich einnahm, verlassen hatte. Als dann gelang es uns, die Äthylgruppe aus der neuen Sekundärbase durch Erhitzen derselben auf 275° in einem Strome trocknen Salzsäuregases in Form von Chloräthyl zu eliminieren. Es entstand dabei eine neue Primärbase, welche sich leicht und glatt diazotieren ließ. In der erhaltenen Diazoniumverbindung wurde durch Kochen mit Alkohol bei Gegenwart von Kupfersalzen die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Das Produkt war ein indifferenter Körper von der Zusammensetzung eines Ditolylsulfons. Ganz genau dasselbe Ditolylsulfon wurde aber erhalten, als wir das Chlorid der Toluol-*m*-sulfosäure (erhalten durch Eliminierung der Aminogruppe der *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Toluol einwirken ließen. Für dieses Produkt ist nur die Konstitution



denkbar. Wenn also dieser Körper als Endprodukt der vorgenommenen Reihe von Umgestaltungen erhalten wird, so ergibt sich daraus, daß während der bei der Verseifungsarbeit stattgehabten Umlagerung der ausgetretene Rest der Toluol-*p*-sulfosäure in die *ortho*-Stellung zu der Äthylamin-Gruppe sich begeben haben mußte, an welche er in dem verarbeiteten Sulfamid ursprünglich gebunden gewesen war.

Beim Monomethyl- und Monoäthyl-anilin und -*o*-toluidin treten diese Umlagerungsbasen nicht in so reichlichen Mengen auf, wie bei den Abkömmlingen des Monoäthyl-*p*-toluidins, aber sie fehlen doch nie ganz, und ihre Bildung ist die Ursache für das Zurückbleiben der tatsächlich erhaltenen Ausbeuten hinter den theoretisch berechneten.

Experimentelles.

Es wurde bereits erwähnt, daß für die angestellten Versuche ausschließlich nur das Toluol-*p*-sulfochlorid benutzt wurde, welches sowohl durch seine Eigenschaften, wie durch seinen billigen Preis für derartige Verwendung sich empfiehlt.

Dieses Chlorid ließen wir in der schon früher von dem einen von uns¹⁾ angegebenen Weise auf die zu bearbeitenden Basen einwirken, indem wir äquimolekulare Mengen beider Ingredienzien bei Gegenwart eines Moleküls entwässerten Natriumacetats auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang erwärmtten. Die durch Bindung der freiwerdenden Salzsäure abgespaltene Essigsäure wirkt als willkommenes Verdünnungs- und Verflüssigungsmittel auf das reagierende Gemisch.

Als Amine kamen *p*-Toluidin und die technischen Formen derjenigen Sekundärbasen zur Anwendung, deren Reinherstellung der ursprüngliche Zweck der ganzen Arbeit war, die Monomethyl- und Äthyl-Derivate des Anilins und *o*-Toluidins, wie sie heutzutage im Handel erhältlich sind. Von dem Monoäthylanilin stellte uns die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin auch ein fertiges Präparat des Kondensationsproduktes mit Toluol-*p*-sulfochlorid zur Verfügung, für welches auch an dieser Stelle zu danken wir nicht unterlassen wollen. Die Alkylderivate des *p*-Toluidins sind im Handel nicht so leicht zu erhalten wie diejenigen des Anilins und *o*-Toluidins. Von dem Monoäthyl-*p*-toluidin erhielten wir ein Präparat durch die Güte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, wofür wir ebenfalls an dieser Stelle bestens danken. Dieses Präparat, welches vor seiner Verwendung längere Zeit aufbewahrt worden war, hatte dabei eine dunkel-orange Färbung angenommen. Es stellte sich heraus, daß sich *p*-Azo-toluol vom Schmp. 143° in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet hatte, welches somit durch die Wirkung von Licht und Luft auf das Äthyl-*p*-toluidin entsteht, während für das *p*-Toluidin selbst eine ähnliche Veränderung nicht eintritt, wie durch die Untersuchung eines gerade vorhandenen, sehr alten Präparates festgestellt werden konnte. Über das Monomethyl-*p*-toluidin konnten wir keine Erfahrungen sammeln, da wir uns diese Base in größerer Menge bisher nicht haben verschaffen können.

Das Einwirkungsprodukt des Sulfochlorids auf das benutzte sekundäre Amin wurde jeweils mit Wasser gründlich gewaschen und alsdann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wodurch das Sulfamid der etwa vorhandenen Primärbase beseitigt wurde, während die eben-

¹⁾ B. 27, 2370 [1894].

falls nie fehlenden Beimengungen an Tertiärbase (Dimethylanilin usw.) in die essigsauren Waschwässer des Kondensationsproduktes übergegangen und mit diesen beseitigt worden waren.

Durch Krystallisation aus Alkohol konnten die gesuchten Sulfamide, welche alle in Alkohol löslich sind und gut krystallisieren, vollkommen rein und im Zustande blendend weißer Prismen oder Tafeln erhalten werden. Einige von ihnen sind bereits bekannt. Im Nachfolgenden wollen wir unsere Beobachtungen über die Eigenschaften und das Verhalten dieser Verbindungen kurz zusammenfassen.

p-Tolyl-toluol-*p*-sulfamid.

Dieser Körper ist schon seit langer Zeit bekannt, er wurde zuerst von Anna Wolkow¹⁾ und dann wieder von F. Müller²⁾ dargestellt. Wolkow gibt den Schmelzpunkt zu 117°, Müller zu 118° an, während wir 118—119° fanden.

Die Reinheit unseres Präparates wurde durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert, deren Ergebnis wir mitteilen, da die älteren Autoren ihre Analysen nicht veröffentlicht haben.

0.2135 g Sbst.: 9.6 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{14}H_{15}NSO_2$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.11.

Wir haben diesen Körper hauptsächlich dargestellt, um sein Verhalten gegen Schwefelsäuren verschiedener Konzentration im Vergleich zu den Abkömmlingen der Sekundärbasen kennen zu lernen. Dabei konnten wir, in Bestätigung der oben wiedergegebenen Beobachtungen von Schroeter und Eisleb, die auffallende Leichtigkeit konstatieren, mit welcher die in solchen Sulfamiden enthaltenen Reste von Primärbasen in der Form der Sulfosäuren dieser Basen abgespalten werden. Erwärmte man das Sulfamid mit seinem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade, so scheiden sich auf Zusatz von wenig Wasser weiße Nadelchen aus, welche nach passender Reinigung unschwer als *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure (CH_3 in 1) erkannt werden konnten. Dagegen wird das Sulfamid durch die von uns als zur Verseifung geeignet erkannte mäßig verdünnte Schwefelsäure (3 Vol. konzentrierter Säure auf 1 Vol. Wasser) bei 150° schon in etwa 5 Minuten glatt in *p*-Toluidin und Toluol-*p*-sulfosäure gespalten. Das Auftreten von *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure oder eines Umlagerungsproduktes, wie sie bei der Spaltung der von den Sekundärbasen sich ableitenden Sulfamide erhalten wurden, konnte nicht beobachtet werden.

Es schien nicht ausgeschlossen, daß die Umlagerung eintreten würde, wenn man das am Stickstoff noch haftende ersetzbare Wasser-

¹⁾ Z. 13, 324 [1870].

²⁾ B. 12, 1348 [1879].

stoffatom gegen ein organisches Radikal austauschte. Als solches wurde zunächst die Acetylgruppe benutzt. Das Sulfamid reagiert kaum mit reinem Essigsäureanhydrid, äußerst präzis dagegen, wenn ein Tropfen Schwefelsäure als Katalysator dem Gemisch hinzugesetzt und etwa 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von Alkohol das überschüssige Anhydrid zerstört. Auf Zusatz von Wasser wird das Acetylderivat erhalten, welches aus Alkohol in prächtigen Prismen vom Schmp. 133.5° kristallisiert.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerfällt diese Substanz glatt in Essigsäure, *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure und Toluol-*p*-sulfosäure. Verwendet man statt der konzentrierten die oben angegebene verdünntere Säure, so muß man bis auf 150° erhitzen, ehe eine Reaktion eintritt, deren Produkte nun ebenfalls aus Essigsäure und Toluol-*p*-sulfosäure, daneben aber aus *p*-Toluidin-sulfat bestehen. Eine sulfierende Wirkung wird also von dieser wasserhaltigen Schwefelsäure selbst bei höherer Temperatur nicht ausgeübt.

Methyl-phenyl-toluol-*p*-sulfamid und Äthyl-phenyl-toluol-*p*-sulfamid

sind bereits bekannte¹⁾ Substanzen, welche bei 94—95° resp. 87—88° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte selbst bei 60-stündigem Stehen noch nicht verseift werden. Dagegen gelingt die Verseifung mit einer Schwefelsäure von der oben angegebenen Konzentration bei einhalbständiger Erhitzung auf 150° und liefert reines Monomethyl- bzw. Monoäthyl-anilin, daneben aber regelmäßig kleine Mengen der bei 134° resp. 141° schmelzenden Umlagerungsprodukte. Deren nähere Untersuchung unterblieb, nachdem festgestellt worden war, daß entsprechende Abkömmlinge des Äthyl-*p*-toluidins sich weit leichter und reichlicher darstellen lassen.

Methyl-*o*-tolyl-toluol-*p*-sulfamid

wird in der beschriebenen Weise aus technischem Monomethyl-*o*-toluidin erhalten. Es löst sich leicht in heißem Alkohol und kristallisiert daraus beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 119—120°.

0.2020 g Sbst.: 0.4838 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₅H₁₇NSO₃. Ber. C 65.41, H 6.22, N 5.09.
Gef. » 65.32, » 6.32, » 5.11.

¹⁾ Otto, J. pr. [2] 47, 372.

Die Verseifung dieses Produktes vollzieht sich mit der Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.725 bei 135—145° in wenigen Minuten. Es entsteht nur wenig Umlagerungsprodukt, es wird hauptsächlich reines Monoäthyl-*o*-toluidin erhalten, für welches wir den Siedepunkt bei 206° fanden.

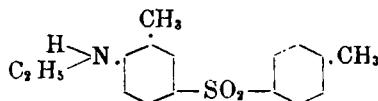
Äthyl-*o*-tolyl-toluol-*p*-sulfamid

wurde in der angegebenen Art aus technischem Monoäthyl-*o*-toluidin gewonnen und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, gereinigt. Es bildet lange farblose Nadeln vom Schmp. 75°.

0.1841 g Sbst.: 0.4485 g CO₂, 0.1110 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₆H₁₉NSO₂. Ber. C 66.39, H 6.62, N 4.84.
Gef. » 66.44, » 6.74, » 4.65.

Bei der Verseifung liefert dieses Produkt der Hauptsache nach das schon von Reinhardt und Städel¹⁾ beschriebene Monoäthyl-*o*-toluidin vom Sdp. 212—214°. Beim Abtreiben desselben aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit bleiben indessen hier schon etwas größere Mengen dunkel gefärbte, etwas harzige Flocken einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Substanz zurück, welche durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle schließlich in der Form weißer schimmernder Nadelchen vom Schmp. 134° erhalten werden konnte. Sie ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung, wie sie sich für das Umlagerungsprodukt



berechnet. Zur Erbringung eines Beweises für unsere Annahme bezüglich der Konstitution des Körpers fehlte es uns an genügendem Material, aber es liegt kein Grund vor, daran zu zweifeln, daß hier die Verhältnisse ganz ähnlich liegen wie in dem von uns genauer untersuchten und sogleich näher zu besprechenden Abkömmling des Äthyl-*p*-toluidins.

0.1869 g Sbst.: 0.4553 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 8.3 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₆H₁₉NSO₂. Ber. C 66.39, H 6.62, N 4.84.
Gef. » 66.44, » 6.66, » 4.82.

¹⁾ B. 16, 31 [1883].

Äthyl-*p*-tolyl-toluol-*p*-sulfamid.

Das Monoäthyl-*p*-toluidin, von welchem wir durch die Güte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein größeres Präparat erhielten, ist schon seit langer Zeit bekannt, es wurde schon 1855 durch Morley und Abel¹⁾ als eine Flüssigkeit vom Sdp. 217° beschrieben. Durch Kondensation mit Toluolsulfochlorid erhielten wir daraus das gesuchte Sulfamid, welches aus Alkohol in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 71—72° krystallisiert. Aus den Mutterlaugen erhielten wir goldgelbe Krystalle vom Schmp. 143°, welche sich bei der näheren Untersuchung als *p*-Azotoluol erwiesen, welches in der benutzten Base präformiert enthalten und aus ihr allmählich durch die Oxydationswirkung der Luft entstanden war. Es konnte leicht aus der ziemlich dunkel gefärbten Base abgeschieden werden.

Das Sulfamid wurde analysiert.

0.1967 g Sbst.: 0.4776 g CO₂, 0.1174 g H₂O. — 0.1969 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₆H₁₉NSO₂. Ber. C 66.39, H 6.62, N 4.84.
Gef. » 66.22, » 6.68, » 4.83.

Auch dieses Sulfamid wurde, wie die früher beschriebenen, mit seinem dreifachen Gewicht Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.725 kurze Zeit auf 140° erhitzt. Beim Erkalten des etwas dunkel gewordenen Gemisches scheidet sich keine Toluol-*p*-sulfosäure aus, ein Beweis, daß sie nicht in der der Verseifung entsprechenden Menge gebildet worden ist. Dagegen scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch schon auf Zusatz von wenig Wasser ein reichlicher Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert wird. Er bildet dann farblose, bei 113° schmelzende, nadelförmige Krystalle, welche durch die Analyse als isomer mit dem bei 71—72° schmelzenden Ausgangsmaterial erkannt wurden.

0.1969 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1188 g H₂O. — 0.2832 g Sbst.: 11.6 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₆H₁₉NSO₂. Ber. C 66.39, H 6.62, N 4.84.
Gef. » 66.28, » 6.73, » 4.74.

Die Ausbeute beträgt bei dieser Art zu arbeiten 50% des angewandten Sulfamids. Der Rest ist, wie sich bei Aufarbeitung der schwefelsauren Mutterlaugen ergibt, doch in normaler Weise verseift worden und kann in der Form von reinem Monoäthyl-*p*-toluidin durch Übertreiben der alkalisch gemachten Laugen mit Wasserdampf gewonnen werden.

¹⁾ A. 93, 313.

Es lag nahe zu untersuchen, ob nicht durch die Einhaltung von Arbeitsbedingungen, welche der Verseifung nicht günstig sind, die Ausbeute an dem neuen Produkt erhöht werden kann. Dies gelingt in der Tat, wenn man mit konzentrierterer, 66-grädiger oder sogar 100-proz. (Monohydrat)-Schwefelsäure, dann aber bloß auf dem Wasserbade, erhitzt. Es werden dann 80% und mehr von dem Umlagerungskörper erhalten.

Bei dieser so reichlichen Bildung des Umlagerungsproduktes, wie sie uns bei den Abkömmlingen des Äthyl-*p*-toluidins entgegentritt, wurde die Erforschung des Wesens der beobachteten Umlagerung experimentell zugänglich, gleichzeitig aber auch interessant. Zu diesem Zweck wurden die nachfolgend beschriebenen Arbeiten unternommen.

Acetylierung des Umlagerungsproduktes.

Die Sulfamide der Monoalkyl-arylamine sind als tertiäre Aminbasen natürlich unfähig, auch noch die Acetylgruppe in sich aufzunehmen. Geschah dies nun von seiten der mit den Sulfamiden isomeren Umlagerungsprodukte, so waren dadurch diese letzteren als Sekundärbasen charakterisiert, und der Vorgang bei der Umlagerung konnte kaum in etwas anderem, als in einer Verschiebung des Toluolsulfosäurerestes von der Aminogruppe nach dem aromatischen Kern hin bestehen. Es müßte ein Äthylamino-ditolylsulfon gebildet werden.

Essigsäureanhydrid wirkt für sich allein weder in der Kälte noch in der Wärme auf das Umlagerungsprodukt ein, die Reaktion erfolgt aber mit der größten Leichtigkeit bei Anwendung des bekannten Kunstgrifffes eines spurenweisen Zusatzes von Schwefelsäure. Es wird kurze Zeit gekocht, dann der Überschuß des Anhydrids durch Alkohol zerstört und die Acetylverbindung durch wenig Wasser ausgefällt. Durch Krystallisation aus Alkohol wird sie in weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 143—144° erhalten. Die bei der Analyse ermittelte Zusammensetzung entspricht der erwarteten einer Monoacetyl-Verbindung des Umlagerungsproduktes, $C_{16}H_{18}NSO_2(C_2H_3O)$.

0.1902 g Sbst.: 0.4543 g CO_2 , 0.1104 g H_2O . — 0.1581 g Sbst.: 5.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{18}H_{21}NSO_2$. Ber. C 65.21, H 6.39, N 4.23.
Gef. » 65.14, » 6.49, » 4.10.

Wenn nach Durchführung der Acetylierung ein Zweifel über die Natur des Umlagerungsproduktes als Äthylamino-ditolylsulfon kaum noch bestehen konnte, so war doch die Stellung des in den Kern des *p*-Toluidins eingetretenen Toluolsulfosäurerestes noch eine offene Frage, wenn man auch auf Grund der allgemeinen Gesetze der

Substitution annehmen konnte, daß wohl am wahrscheinlichsten eine *ortho*-Stellung zur Äthylaminogruppe aufgesucht werden würde. Durch Eliminierung dieser letzteren konnte die Frage entschieden werden. Eine einfache Methode zur Abspaltung von Äthylamin aus solchen Basen ist nicht bekannt, dagegen ist es möglich, in zwei auf einander folgenden Operationen zuerst die Äthyl- und dann die verbleibende Amino-Gruppe zu beseitigen.

Die

Abspaltung der Äthylgruppe

gelingt durch Behandlung des geschmolzenen, im Ölbad auf eine konstante Temperatur von 275° erhitzen Umlagerungsproduktes mit trocknem Chlorwasserstoffgas. In dem entweichenden Gase läßt sich die Gegenwart von Chloräthyl leicht nachweisen. Bei Verwendung von 25 g Ausgangsmaterial ist die Zerlegung nach etwa 2 Stunden vollständig. Der dunkel gefärbte, ölige Kolbenrückstand wird mit 25 ccm Alkohol versetzt, wodurch er krystallinisch erstarrt. Er wird dann wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und schließlich in der Form farbloser, glänzender Krystalle vom Schmp. 169° erhalten. Sie besitzen die Zusammensetzung eines Amino-ditolylsulfons.

0.1984 g Sbst.: 0.4676 g CO₂, 0.1053 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 0.1837 g BaSO₄. — 0.2183 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₄H₁₅NSO₂. Ber. C 64.32, H 5.79, S 12.28, N 5.36.
Gef. » 64.28, » 5.94, » 12.21, » 5.15.

Die Natur dieses Körpers als Primärbase ließ sich sehr leicht durch Diazotierung erkennen. Diese gelingt leicht und glatt, und die entstehende Diazoniumverbindung läßt sich mit β -Naphthol zu einem orangefarbenen Farbstoff kuppeln.

Abspaltung der Aminogruppe.

Versetzt man die Lösung der eben erwähnten Diazoniumverbindung mit Äthylalkohol und einer geringen Menge eines Kupfersalzes und erhitzt dann ganz allmählich bis zum Sieden, so wird in bekannter Weise die Diazoniumgruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es entsteht in sehr guter Ausbeute das gesuchte Ditolylsulfon als in kaltem Wasser unlöslicher, noch braun gefärbter Niederschlag, den man am besten trocknet und der Destillation unterwirft, wobei er als nahezu farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl übergeht. Die erhaltenen Krystalle werden aus Alkohol oder noch besser aus Eisessig umkristallisiert und dabei in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 116° erhalten, welche sich bei der Analyse als Ditolylsulfon erweisen.

0.1905 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.2216 g Sbst.: 0.2136 g BaSO₄.

$C_{14}H_{14}SO_2$. Ber. C 68.24, H 5.73, S 13.02.
Gef. » 68.15, » 5.87, » 13.23.

Dieses Ditolylsulfon ist von den zwei bisher bekannt gewordenen¹⁾ Körpern dieser Zusammensetzung — welche beide symmetrisch sind — verschieden. Wenn die oben gemachte Annahme über den Eintritt des Toluolsulfosäurerestes in den Kern des Äthyl-*p*-toluidins zutrifft, so mußte unser Ditolylsulfon eine asymmetrische Konstitution besitzen und sich einerseits von der *p*-, andererseits von der *m*-Sulfosäure des Toluols ableiten. Ein derartiger Körper konnte auf synthetischem Wege erhalten und mit dem von uns isolierten verglichen werden.

Durch Zersetzung der Diazoverbindung der *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure mit Alkohol bei Gegenwart von Kupfersulfat haben wir reine Toluol-*m*-sulfosäure in Form ihres Natriumsalzes und aus diesem das zugehörige Sulfochlorid hergestellt. Dieses lösten wir in der vierfachen Menge Toluol, das über Natrium getrocknet worden war und versetzten mit einer dem Sulfochlorid gleichen Menge Aluminiumchlorid. Die sofort einsetzende Salzsäureentwicklung wurde durch Erwärmen, schließlich bis zum Sieden, im Gange gehalten. Nach ihrer Beendigung wurde das überschüssige Aluminiumchlorid durch Zugabe von Eis und dann von Salzsäure in Lösung gebracht und abgetrennt. Dann wurde das überschüssige Toluol mit Wasserdampf abgeblasen und der verbleibende Rückstand getrocknet. Es werden auf solche Weise aus 10 g Toluol-*m*-sulfochlorid 13 g Sulfon erhalten, welches durch Destillation und Rekristallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Es bildete dann schöne, lange, farblose Nadeln, welche im Aussehen von den aus unserem Umlagerungsprodukt erhaltenen nicht zu unterscheiden waren und wie diese bei 116° schmolzen. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Schwefelbestimmung kontrolliert:

0.2685 g Sbst.: 0.2521 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}SO_2$. Ber. S 13.02. Gef. S 12.90.

Mononitro-äthylamino-ditolylsulfon.

Das aus dem Sulfamid des Äthyl-*p*-toluidins gewonnene Umlagerungsprodukt läßt sich ausnehmend leicht nitrieren; es genügt, es mit seiner 5—6-fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.36 zu übergießen und die sich bildende braungelbe Lösung eine Zeit lang stehen zu lassen. Das ausgefälltte Produkt wird aus Eisessig wiederholt umkristallisiert und dabei in der Form intensiv gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 161° erhalten.

¹⁾ *Symm. o*-Ditolylsulfon, Schmp. 134—135°, Purgotti, G. 20, 31; *symm. p*-Ditolylsulfon, Schmp. 158°. Otto und Gruber, A. 154, 193.

0.1713 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1646 g Sbst.: 0.1178 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈NSO₃. Ber. C 57.44, H 5.43, N 8.38, S 9.60.
Gef. » 57.40, » 5.47, » 8.14, » 9.82.

Dieser Nitrokörper lässt sich durch Erhitzen mit der anderthalbfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer minimalen Menge Schwefelsäure acetylieren. Die Acetylverbindung ist nicht mehr gefärbt, sie lässt sich aus Alkohol umkristallisieren und bildet glänzende Krystalle vom Schmp. 159—160°.

0.1550 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1814 g Sbst.: 0.1138 g BaSO₄.

C₁₆H₁₇NSO₂.NO₂.C₂H₃O. Ber. N 7.44, S 8.51.
Gef. » 7.18, » 8.61.

Erhitzt man die Mononitroverbindung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.36 auf dem Wasserbade, so wirkt die Säure nunmehr oxydierend auf die Substanz ein, indem Stickoxyd entweicht. Es scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche auch durch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure, erhalten und am besten aus Aceton umkristallisiert werden können. Die Substanz bildet schöne, blaßgelbe Tafeln und Prismen vom Schmp. 177°.

Über die Natur dieser Verbindung haben wir ein abschließendes Urteil bisher nicht gewinnen können. Die gut übereinstimmenden Ergebnisse zahlreicher Analysen stimmen auf kein in einfacher Weise aus der Muttersubstanz abgeleitetes Derivat.

I. 0.1953 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — II. 0.2097 g Sbst.: 0.3909 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — III. 0.1956 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 752 mm). — IV. 0.1785 g Sbst.: 16.0 ccm N (15°, 752 mm). — V. 0.2856 g Sbst.: 0.1708 g BaSO₄. — VI. 0.1956 g Sbst.: 0.1173 g BaSO₄.

Gef. I. C 50.92, H 4.83, III. N 10.28, V. S 8.21.
» II. » 50.84, » 4.75, IV. » 10.51, VI. » 8.23.

Für die Aufklärung der Natur dieser eigenartigen Substanz dürfte ein eingehenderes Studium erforderlich sein, als es uns mit den verhältnismäßig geringen Mengen verfügbaren Materials bis jetzt möglich war.

Charlottenburg, Technisch-chemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule, im Januar 1913.