

Rhodauidgehalt: Er verhielt sich wie . . . 1 : 2 : 3
 Entfärbungszeit in Min. war 63 104 130

Starker Gehalt an Chlornatrium verzögert ebenfalls. Licht scheint ohne Einfluß.

Nickel. 10000—20000 Tle. Nickel verzögern die Entfärbung ungefähr so stark, wie 1 Tl. Kupfer sie beschleunigt. Die Nickel enthaltenden Lösungen gehen von rot über braun, moosgrün in rein smaradgrüne Farbe über, so daß hier nicht nur Farbintensitäten, sondern sehr merkliche Verschiedenheiten im Farbton einen Maßstab für den Kupfergehalt bilden. Zwei Lösungen mit je 1 g Nickel als Sulfat, von denen die eine 0.01 mg Kupfer enthielt, zeigten von 5 Minuten bis zu einer Stunde einen nicht zu verkennenden Unterschied; es gelingt also leicht der Nachweis von $\frac{1}{1000}$ % Kupfer in Nickel.

Zink. 13000 Tle. Zink heben ungefähr die Wirkung von 1 Tl. Kupfer auf.

Aluminium. 6000 Tle. gleichen 1 Tl. Kupfer aus.

Arsen. Es hemmt von allen untersuchten Stoffen am stärksten; die Größe der Verzögerung wächst mit steigendem Säuregehalt der Lösungen. In einer Lösung, die an Eisenalaun $\frac{1}{100}$ -molar, an freier Schwefelsäure $\frac{1}{10}$ -normal war und von der 100 ccm mit 25 ccm $\frac{1}{6}$ -molarer Thiosulfat-Lösung versetzt wurden, betrug die Reduktionsdauer ohne Kupfer und Arsen 4 Min., mit 15 μ g Kupfer 2 Min., mit 22.5 mg Arsen 8 Min. Die Erscheinungen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Arsen auftreten, müssen noch näher erforscht werden.

337. J. Halberkann: Umlagerung des Toluol-*p*-sulfonsäure-[diphenyl-, phenyl-*p*'-tolyl- und -di-*p*'-tolyl-amids].

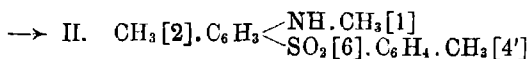
(Eingegangen am 1. September 1922.)

Im Anschlusse an meine Arbeiten über die Umlagerung primärer und sekundärer gemischt-aromatischer Amide der Toluol-*p*-sulfonsäure¹⁾ schien es wissenswert, ob auch rein aromatische sekundäre Amide dieser Umlagerung fähig sind, was am Diphenylamin, Phenyl-*p*-tolyl-amin und am Di-*p*-tolyl-amin studiert wurde²⁾. Bei allen dreien findet auch hier in der Tat die Wanderung statt, die bei Sub-

¹⁾ J. Halberkann, B. 54, 1665 und 1833 [1921].

²⁾ Die beiden letzteren Amine wurden mir von den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. in Leverkusen in größerer Menge bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

stanzen mit besetzter *para*-Stellung, wie sie in meinen bisherigen Veröffentlichungen benutzt wurden, nur die *ortho*-Stellung aufsucht, was von Witt¹⁾ durch Abbau des [Methyl-4-phenyl]-[methyl-5'-(äthyl-amino)-2'-phenyl]-sulfons zum Di-*m,p'*-tolyl-sulfon und durch dessen Aufbau bewiesen wurde. Über das Ziel der Wanderung bei freier *ortho*- und *para*-Stellung hat Witt keine Erfahrungen sammeln können oder sie nicht weiter verfolgt, während er bei einer besetzten *ortho*-, aber freien *para*-Stellung, bei der Umlagerung des Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-*o*-tolyl-amids]²⁾, den Sulfonsäure-Rest in die *para*-Stellung verweist; ein Beweis hierfür wird aber nicht erbracht. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es wohl möglich, daß hierbei nicht die *para*-, sondern die *ortho*-Stellung besetzt wurde, ganz abgesehen von einer hier mitspielenden, größeren *ortho*-Haftfestigkeit, da Witt unter Verwendung einer Schwefelsäure ($D=1.74$) bei einer Temperatur von 150° arbeitet, während Bamberger³⁾ die *o*-Sulfanilsäure, die aus Anilin und Schwefelsäure bei niederer Temperatur entsteht, erst bei längerem Erhitzen auf 180 – 190° mit konz. Schwefelsäure in die *p*-Sulfanilsäure überzuführen vermochte. Nach meinen jetzigen Erfahrungen ist es mir wahrscheinlich, daß Witt das *o*-Sulfon (II.) erhalten hat; es sei denn, daß das in der zweiten



ortho-Stellung befindliche Methyl einen ablenkenden Einfluß ausübt, was nicht glaubhaft ist. Ich stellte nämlich fest, daß das Toluol-*p*-sulfonsäure-[diphenyl-amid] (III.) sich in *p*-Tolyl-[anilino-2-phenyl]-sulfon (IV.) umlagert, wie im Folgenden noch näher erörtert wird.

Diese Umlagerung erfolgt mittels konz. Schwefelsäure, aber stets fällt ein Teil des Sulfonsäure-amides der Verseifung anheim, die bei Verwendung einer Schwefelsäure ($D=1.74$) quantitativ wird. Die beste Ausbeute an Sulfon entsteht bei der Einwirkung bei Zimmertemperatur, höhere Temperaturen bedingen mehr und mehr eine Sulfonierung des gebildeten Sulfons, auch des nebenher entstandenen Diphenylamins. Das Sulfon gibt ein Nitrosamin (V.), das leicht in die grün gefärbte *p*-Nitroso-Verbindung (VI.) überzuführen ist, deren beständiges chlorwasserstoffsäures Salz braune Farbe besitzt. Die Base läßt sich zum entsprechenden *p*-Diamin reduzieren, das

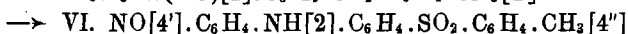
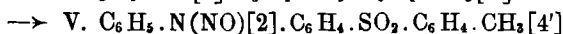
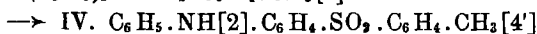
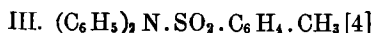
¹⁾ O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 306 [1913].

²⁾ B. 46, 303 [1913].

³⁾ E. Bamberger und J. Kunz, B. 30, 2276 [1897].

normalerweise diazotiert werden kann und dann mit Phenolen kuppelt. Durch Erhitzen der *p*-Nitroso-Verbindung mit Natronlauge spaltet sich Chinon-monoxim ab unter Bildung eines nach der Diazotierung mit β -Naphthol zu einem braunen Azofarbstoff zusammen tretenden *p*-Tolyl-[amino-phenyl]-sulfons (VII.), das bei 120—121° schmilzt.

Welche Stellung die Aminogruppe einnimmt, war a priori nicht zu sagen, aber auch ohne weiteres nicht festzustellen, da Bamberger¹⁾



bei dem von ihm dargestellten Isomeren die Stellung offen läßt²⁾, das sowohl durch Wechselwirkung von Phenyl-hydroxylamin und Toluol-*p*-sulfinsäure in kalter Chloroform-Lösung als auch durch Erhitzen von Anilin-chlorhydrat, Toluol-*p*-sulfonsäure und Phosphor-pentoxyd auf 150° entsteht und bei 181.5° schmilzt. Bamberger hält es für möglich, daß bei ersterer Methode vielleicht beide Isomeren nebeneinander entstehen, aber isoliert hat er das vom Schmp. 120—121° nicht. Welches Sulfon die Aminogruppe in *ortho*-Stellung, welches sie in *para*-Stellung trägt, mußte also durch Synthese bewiesen werden. *N*-Acetyl-*p*-sulfanilsäurechlorid und Toluol konnten mittels Aluminiumchlorids kondensiert werden, und das Produkt ließ sich durch Verseifung der Acetylgruppe in das Sulfon vom Schmp. 181.5° überführen. Dadurch ist das Bambergersche Sulfon als die *para*-Verbindung gekennzeichnet, weil bei dem Friedel-Crafts'schen Aufbau stets die unbesetzte *para*-Stellung in Reaktion tritt; das Sulfon (VII.) vom Schmp. 120—121° ist also das *o*-Isomere, woraus weiter hervorgeht, daß bei der Umlagerung des Toluol-*p*-sulfonsäure-[diphenyl-amids] das *p*-Toluol-sulfonyl in die *ortho*-Stellung zur Iminogruppe wandert. Tritt diese *ortho*-Wanderung auch bei unbesetzter *para*-Stellung normalerweise ein, dann müßte sich das Sulfon vom Schmp. 120—121° noch auf anderem Wege gewinnen lassen: durch Alkylierung des Toluol-*p*-sulfonsäure-anilids (VIII.), das als solches nicht umlagerungsfähig ist, sondern durch Schwefelsäure nur verseift wird, Umlagern und Abspaltung des Alkyls³⁾.

¹⁾ E. Bamberger und A. Rising, B. 34, 251 [1901].

²⁾ Richters Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen, Bd. III, 2578, bezeichnet die Substanz richtig, wenn auch voreilig, als 4'-Amino-4-methyldiphenylsulfon.

³⁾ analog B. 46, 306 [1913].

In der Tat entstand so, wenn auch infolge der unter den angewandten Bedingungen spärlichen Verseifung nur in geringer Menge, das Sulfon vom Schmp. 120—121°, das aus dem Gemisch mit unveränderter Substanz durch Diazotieren und durch Kuppeln mit Resorcin als alkali-löslicher Farbstoff herausgearbeitet, durch dessen Reduktion mittels Natriumhydrosulfits regeneriert wurde und sich mit dem auf ersterem Wege dargestellten Sulfon als identisch erwies.

VIII. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [4]

→ IX. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [4]

→ X. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}[2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [4']

→ XI. = VII. $\text{NH}_2[2'] \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ [4].

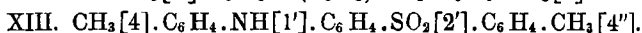
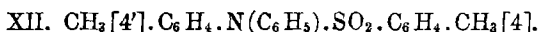
Die Äthylierung des Toluol-*p*-sulfonsäure-anilids (VIII.) sowohl durch Toluol-*p*-sulfonsäure-äthylester als auch durch Diäthylsulfat gibt quantitative Ausbeuten. Die *N*-Äthyl-Verbindung (IX.) wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure ($D = 1.74$) überwiegend verseift, nebenher erfolgt geringe Umlagerung zum Sulfon (X.), das bei 141° schmelzen soll¹⁾, merkwürdigerweise wesentlich höher als die entsprechende Methyl-Verbindung (Schmp. 134°). Da es mir nur auf das Sulfon ankam, wurde konz. Schwefelsäure angewandt, die nach Witt¹⁾ in der Kälte selbst bei 60-stündiger Einwirkungsdauer ohne Einfluß sein soll, was mir nach späteren Beobachtungen sehr zweifelhaft scheint, aber nicht nachgeprüft wurde. Wegen der Wittschen Angabe arbeitete ich von vornherein in der Wärme und ließ mich verleiten, anfänglich gleichfalls eine Nichteinwirkung anzunehmen, weil das isolierte Produkt nach einmaliger Krystallisation bei 84—87° schmolz, nur wenig unterhalb des Schmp. (87—88°) des Toluol-*p*-sulfonsäure-äthyl-phenyl-amids (IX.), und weil Witt dem Sulfon den Schmp. 141° zuschreibt. Auch ein Erhitzen der Schwefelsäure-Lösung bis zu 150° lieferte mir, neben einigen Kryställchen einer bei 140—170° ganz unscharf schmelzenden Substanz, das gemäß dem Schmp. anscheinend unveränderte Ausgangsprodukt zurück. Da zeigte mir die Depression des Misch-Schmp., daß das Sulfon doch vorlag, das ganz rein bei 90—91°, meist aber zwischen 84—86° schmilzt. Der von Witt angegebene Schmp. 141° kommt tatsächlich der *N*-Acetyl-Verbindung des Sulfons zu. Witt mag seine ersten Verseifungsversuche mit dem von Ullmann²⁾ angegebenen Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure, das Witt als zweckwidrig bezeichnet, angestellt haben, wobei eine Acetylierung des Sulfons erfolgt sein könnte.

¹⁾ O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 302 [1913].

²⁾ F. Ullmann, A. 327, 111 [1903].

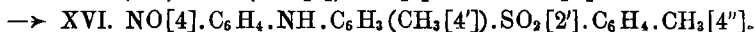
Das *p*-Tolyl-[*o*'-amino-phenyl]-sulfon (VII.) schmilzt bei 120—121°; mit den Erfahrungstatsachen steht in Einklang, daß das *N*-Äthyl-Derivat (X.) tiefer schmilzt (bei 90—91°, statt 141°). Deshalb wird auch der der Methyl-Verbindung von Witt zugeschriebene Schmp. 134° nicht richtig sein, der unterhalb 120°, vermutlich in der Nähe von 100° liegen wird.

Phenyl-*p*-tolyl-amin läßt sich mit Toluol-*p*-sulfonsäure zu dem bei 122—123° schmelzenden Säure-amid (XII.) kondensieren, bei dessen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure — die Verseifung tritt nur noch in geringem Maße auf — in ungefähr gleichen, je nach der Temperatur schwankenden Mengen die beiden theoretisch möglichen Sulfone entstehen. Das Methyl der Tolyllamingruppe übt danach keine dirigierende Wirkung aus. In dem einen Falle wandert also *p*-Toluol-sulfonyl in den Phenyl- (XIII.), das zweite Mal in den *p*-Tolylkern (XIV.), und zwar in beiden Fällen, wie einleitend ausgeführt ist, in *ortho*-Stellung zur Iminogruppe:



Das Sulfon (XIII.), Schmp. 147°, läßt sich infolge seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol unschwer rein gewinnen; sein in Nadeln krystallisierendes Nitrosamin, Schmp. 168°, wird durch Äther-Alkohol-Chlorwasserstoff regeneriert und nicht in das Nitroso-Derivat umgelagert, obwohl die *para*-Stellung des Phenylkerns unbesetzt ist. Die Sulfongruppe scheint hier ein sterisches Hindernis zu bieten, wie es, allerdings in geringerem Grade Chlor und Brom darstellt, die sich in *ortho*-Stellung der Umlagerung der Nitrosamine ebenfalls entgegenstemmen¹⁾.

Das zweite, isomere Sulfon (XIV.), Schmp. 124°, wurde über das Nitrosamin (XV.), Schmp. 132°, rein dargestellt, das in derben Tafeln bzw. Prismen krystallisiert und mechanisch aus dem Gemisch ausgesondert werden konnte. Dieses Nitrosamin wird durch Phenylhydrazin in das Sulfon (XIV.) zurückverwandelt, während Reduktion mit Zinkstaub-Essigsäure das Hydrazin, Schmp. 169°, liefert, dessen Benzal-Verbindung bei 195° schmilzt. Das Nitrosamin läßt sich in die *p*-Nitroso-Verbindung (XVI.) überführen, die sich bei der Darstellung als chlorwasserstoffsäures Salz in braunroten Kryställchen abscheidet. Die Base selbst, Schmp. 174—175°, ist grün gefärbt, sie



¹⁾ O. Fischer und P. Neber, B. 45, 1093 [1912].

wird durch Ammoniumsulfid glatt zum farblosen *p*-Diamin (XVII.), Schmp. 148°, reduziert. Bei der Verwendung von Natriumhydrosulfit oder von Zinkstaub als Reduktionsmittel bildet sich regelmäßig ein in goldgelben Blättchen krystallisierendes Nebenprodukt, ein durch Kondensation von *p*-Nitroso-Verbindung und Diamin entstan-

XVII. $\text{NH}_2[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3[4']).\text{SO}_2[2'].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3[4'']$.

XVIII. $[=\text{N}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3[4']).\text{SO}_2[2'].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3[4'']]$.

ener Azokörper (XVIII.), Schmp. 267—268°, der auch aus den Komponenten beim Kochen in wenig Eisessig gewonnen wird. Beim Kochen der *p*-Nitroso-Verbindung (XVI.) mit Natronlauge spaltet sie sich in *p*-Nitroso-phenol und *p*-Tolyl-[amino-2-methyl-5-phenyl]-sulfon, Schmp. 169°, welches mit dem von Witt durch Verseifung der Äthyl-Verbindung¹⁾ und mit dem von mir durch direkte Umlagerung des Toluol-*p*-sulfonsäure-[methyl-4-anilids]²⁾ in geringster Menge erhaltenen Sulfon identisch ist.

Bei der Umlagerung des Toluol-*p*-sulfonsäure-[phenyl-*p'*-tolyl-amids] wird regelmäßig je nach der Temperatur ein mehr oder minder großer Teil des Sulfons (XIV.) sulfoniert. Die freie Sulfonsäure (XIX.) schmilzt bei 146° u. Zers., ihr Bariumsalz bei 269—270° unter Blaufärbung.

XIX. $\text{HO}_3\text{S}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3[4']).\text{SO}_2[2'].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3[4'']$.

Toluol-*p*-sulfonsäure-[di-*p'*-tolyl]-amid, Schmp. 144°, lagert sich quantitativ in das Sulfon, Schmp. 110—111°, um, dessen bei 148—149° schmelzendes Nitrosamin bei dem Versuch zur Überführung in ein Nitroso-Derivat ins Sulfon zurückverwandelt wurde. Dieser Versuch könnte auf den ersten Blick, weil die beiden *para*-Stellungen durch Methyl besetzt sind, zwecklos scheinen; es sei aber daran erinnert, daß es möglich war, β -Naphthyl-äthyl-nitrosamin in ein *o*-Nitroso-Derivat umzulagern³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[diphenyl-amid]
(*N-p*-Toluolsulfonyl-diphenylamin) (III.).

Die Verbindung wird durch Erhitzen von 8.45 g Diphenylamin, 9.55 g Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid und 5 ccm Pyridin im Wasserbade dargestellt. Nach dem Erkalten wird die mit einer grünen Flüssigkeit durchsetzte farblose Krystallmasse mit salzsäure-haltigem

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

²⁾ B. 54, 1837 [1921].

³⁾ O. Fischer und E. Hepp, B. 20, 1247 [1887].

Wasser verrieben und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Schmp. 140—141°, nach dem Auskochen mit wenig Alkohol 142°¹⁾.

p-Tolyl-[anilino-2-phenyl]-sulfon
(*p*-Toluolsulfonyl-2-diphenylamin) (IV).

Beim Erhitzen obigen Amides mit der dreifachen Menge Schwefelsäure ($D = 1.74$) bis zur Lösung auf 140°, dann 1 Stde. lang auf 125° wird es nicht umgelagert, sondern verseift. Der Äther-Extrakt hinterläßt ein schnell erstarrendes Öl, das ohne weitere Reinigung bei 50°, mit Diphenylamin gemischt, bei 51—52° schmolz. Ausbeute fast quantitativ.

Konz. Schwefelsäure führt je nach der Temperatur eine mehr oder minder starke Sulfonierung herbei, während der Rest teils verseift, teils umgelagert ist, wobei das Umlagerungsprodukt überwiegt. Bei 100° entstand nur ungefähr 20% Rohsulfon (= Diphenylamin + Sulfon), bei 80° 55%, bei 60° 65%, bei Zimmertemperatur (20°) 75%. Bei 60° genügt ein 3-stündiges Erwärmen, wobei sich die Lösung über grün und blau, dann aufhellend, zuletzt bleibend violettrot färbt; die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf 4 Tage ausgedehnt, die Farbe der Lösung war schließlich nur schwach violett. Zur ersten Trennung des Sulfons löst man das Rohsulfon, das aus Äther meist als fluorescierendes, bräunliches, nach dem Impfen erstarrendes Öl zurückbleibt, in der 3-fachen Menge Alkohol, impft, stört die Krystallisation durch Umschwenken und stellt auf Eis. Nach längerem Stehen wird abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Wiederholt umkrystallisiert, farblose, derbe, prismatische Säulen, Schmp. 96—97°. Wird das Rohsulfon unter geringem Zusatz von Äther in Petroläther (Sdp. 60—100°) gelöst, so krystallisiert das Sulfon sofort rein aus. In Petroläther und Alkohol heiß reichlich, kalt sehr schwer löslich; sonst gebräuchliche organische Lösungsmittel, auch Schwefelkohlenstoff, lösen leicht; Wasser, verd. Säuren und Alkalien lösen nicht. Konz. Schwefelsäure löst farblos, ein Körnchen Salpeter färbt tief braunrot; beim Überschichten der Säure mit salpetersäure-haltigem Wasser bildet sich ein schöner, ziegelroter Ring. Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten fluorescieren blau.

0.1058 g Sbst.: 0.2737 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₉H₁₇O₂NS (323.3). Ber. C 70.55, H 5.30, N 4.33.

Gef. » 70.57, » 5.41, » 4.59.

Die alkoholische Mutterlauge enthält neben Diphenylamin noch reichliche Mengen Sulfon, die durch ersteres am Krystallisieren gehindert werden. Man

¹⁾ Fr. Reverdin und P. Crépieux, B. 35, 1441 [1902].

destilliert deshalb Diphenylamin¹⁾ im Vakuum durch Erhitzen bis auf 200° völlig ab, worauf die Masse wieder ruhig fließt, und krystallisiert nunmehr den Rückstand aus Alkohol um. Einwirkung bei Zimmertemperatur liefert Gesamtausbeute an Sulfon ungefähr 52%, an regeneriertem Diphenylamin ungefähr 23% (als Amid berechnet); der Rest ist der Sulfonierung zugefallen.

p-Tolyl-[(phenyl-nitroso-amino)-2-phenyl]-sulfon
(*p*-Toluolsulfonyl-2-[diphenyl-nitroso-amin]) (V.).

In eine eiskalte Lösung von 10 g Sulfon und 2.5 g Natriumnitrit (1.15 Mol.) in 125 ccm Aceton und 25 ccm Wasser läßt man in der Kälte unter Umrühren 25 ccm Salzsäure (D = 1.06) eintropfen, verjagt anschließend mittels Ventilators das Aceton in der Kälte und nimmt das ausgeschiedene, bisweilen erstarrte Öl mit reichlich Äther auf, der mit verd. Soda-Lösung gewaschen wird. Nach dem Trocknen und Behandeln mit Kohle wird der gelb gefärbte Äther langsam abdestilliert, und aus der eingeeengten Lösung krystallisieren auf Eis farblose, derbe, prismatische Säulen, die, aus Alkohol-Chloroform (3 + 1) umkrystallisiert, bei 126—127° schmelzen. In Wasser und Petroläther fast unlöslich; in Äther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol schwer, in Essigester, Benzol leicht, in Aceton, Chloroform und Essigsäure sehr leicht löslich. Die Lösungen in organischen Medien fluorescieren schwach blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich anfangs rosarot, nachher tief violettrot, in Phenol-Schwefelsäure über rosa schnell grün, alsbald blau, allmählich tief permanganat-artig.

0.0979 g Sbst.: 0.2333 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.1773 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 768 mm).

C₁₉H₁₆O₃N₂S (352.3). Ber. C 64.75, H 4.58, N 7.95.

Gef. » 65.01, » 4.54, » 8.18.

p-Tolyl-[(nitroso-4'-anilino)-2-phenyl]-sulfon
([*p*-Toluolsulfonyl-2-phenyl]-[nitroso-4'-phenyl]-amin) (VI.).

Die ätherische Lösung des Nitrosamins wird vorsichtig bis auf ein geringes Volumen (auf 1 g Sbst. ungefähr 3 ccm Äther, oder man nimmt eine entsprechende Aufschwemmung) eingeeengt und nach dem Abkühlen 6 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigter absol. Alkohol zugefügt. Beim Umschwenken löst sich das Nitrosamin auf, und alsbald beginnt die Krystallisation des *p*-Nitroso-Salzes, das sich fast restlos ausscheidet und mit Äther sorgfältig ausgewaschen wird. Es bildet ein ockerfarbiges, aus kleinen Drusen derber Kryställchen be-

¹⁾ Sdp.₁₅ 169—172°, Sdp.₂₁ 175°, Sdp.₂₅ 177—181°.

stehendes Pulver, das sich beim Erhitzen, oberhalb 150°, allmählich dunkler färbt und bei 197° unter völliger Zersetzung schmilzt. Beim Schütteln des Salzes mit Wasser und reichlich Äther geht die Base mit grüner Farbe in diesen über und krystallisiert daraus beim langsamen Abdestillieren in derben, grünen, zu Drusen vereinigten, prismatischen Säulen mit blauem Oberflächenglanze. Größere Krystalle sehen rein stahlblau, im durchfallenden Lichte grün aus und geben ein tief grünes Pulver. Umkrystallisiert aus Chloroform-Alkohol, Schmp. 150—151°.

0.1006 g Sbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 11.9 ccm N (20°, 763 mm).

C₁₉H₁₆O₃N₂S (352.3). Ber. C 64.75, H 4.58, N 7.95.

Gef. » 64.38, » 4.75, » 8.18.

Konz. Schwefelsäure und Ätzalkalien lösen mit rotbrauner Farbe. Übergießt man die Substanz mit Salzsäure (D = 1.124), dann nimmt die Säure goldgelbe Farbe an, und die grünblauen Krystalle verwandeln sich langsam in braunrote, prismatische Säulen, in das chlorwasserstoffsäure Salz.

Zweckmäßig wird man zur Umlagerung des Nitrosamin nicht mittels Äthers isolieren, sondern das nach Verjagen des Acetons erhaltene, getrocknete und gepulverte Rohprodukt benutzen. Beim Auswaschen des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Äther gehen andere Produkte in Lösung.

p-Tolyl-[(amino-4'-anilino)-2-phenyl]-sulfon
 ([*p*-Toluolsulfonyl-2-phenyl]-[amino-4'-phenyl]-amin),
 NH₂[4'].C₆H₄.NH[2].C₆H₄.SO₂.C₆H₄.CH₃[4''].

Die fein gepulverte *p*-Nitroso-Verbindung wird in Natronlauge gelöst und die Lösung mit Natriumhydrosulfit versetzt, bis sie farblos ist. Es scheidet sich augenblicklich ein gelbes Produkt ab, das in Äther aufgenommen, diesem mit salzsäurehaltigem Wasser wieder entzogen, dann wieder in Äther übergeführt wird. Aus der eingeeengten, mit Kohle behandelten Lösung bräunliche Prismen, aus kochendem Alkohol farblose, derbe, prismatische Säulen, Schmp. 134—135°, die sich leicht bräunlich bis rötlich färben. Sehr schwer in Petroläther, schwer in Alkohol, mäßig in Äther und Schwefelkohlenstoff, sonst leicht löslich. Wasser und Alkalien lösen nicht, verd. Salzsäure wie auch konz. Schwefelsäure leicht. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid braun, die alkoholische rot, allmählich braun gefärbt. Die Substanz kuppelt in normaler Weise.

0.0951 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₉H₁₉C₂N₂S (338.3). Ber. C 67.43, H 5.36, N 8.28.

Gef. » 67.27, » 5.23, » 8.61.

[(*p*-Toluolsulfonyl-2'-anilino-4')-benzolazo]-1-oxy-2-naphthalin, [(CH₃[4].C₆H₄.SO₂[1].C₆H₄.NH[2']).C₆H₄.N:N-4'-][1'''].C₁₀H₆.OH[2'''].

Der rote Farbstoff fällt beim Eintropfen der Diazo-Lösung in die soda-alkalische β -Naphthol-Lösung vollständig aus; er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol krystallisiert. Rote, in Drusen vereinigte Nadelchen, Schmp. 172°.

0.1273 g Sbst.: 9.6 ccm N (25°, 765 mm).

C₂₉H₂₃O₃N₃S (493.4). Ber. N 8.52. Gef. N 8.60.

p-Tolyl-[amino-2-phenyl]-sulfon
(*p*-Toluolsulfonyl-2-anilin) (VII).

Die Lösung von 1 g *p*-Nitroso-Verbindung in 30 ccm 10-proz. Natronlauge wird 10 Stdn. lang gekocht, besser noch 5 Stdn. lang im Rohr auf 140° erhitzt. Die ausgeschiedene ölige, bräunliche Substanz wird in Äther aufgenommen und dessen krystallinischer Rückstand, mit wenig Alkohol benetzt, in heißer 50-proz. Schwefelsäure gelöst, wobei diese sich über grün und blau violett färbt. Nach Zusatz von Kohle wird nach dem Erkalten alsbald filtriert, mit Wasser reichlich verdünnt und mit Äther extrahiert, der nach dem Einengen farblose Krystalle liefert, die aus heißem Alkohol wiederholt umkrystallisiert werden. Farblose, leicht sich rötlich färbende, derbe, glänzende, prismatische Säulen, Schmp. 120—121°. Unlöslich in Wasser und Petroläther; schwer löslich in verd. Säuren, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff; sonst leicht löslich. Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten fluorescieren schwach blau.

0.1014 g Sbst.: 0.2329 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 8.1 ccm N (27°, 763 mm).

C₁₃H₁₃O₂NS (247.2). Ber. C 63.13, H 5.30, N 5.67.

Gef. > 62.66, » 5.45, » 5.92.

[(*p*-Toluolsulfonyl)-2'-benzolazo]-1-oxy-2-naphthalin,
(CH₃[4].C₆H₄.SO₂[1].C₆H₄.N:N-2')-[1''].C₁₀H₆.OH[2''].

Durch Kuppelung der Diazo-Lösung mit β -Naphthol in soda-alkalischer Lösung; aus reichlich kochendem Alkohol große, braunrote, glänzende, prismatische, in Pyramiden endigende Nadeln, Schmp. 208°. Alkoholische Natronlauge und konz. Schwefelsäure lösen violettrot.

0.1534 g Sbst.: 9.55 ccm N (27°, 764 mm).

C₂₃H₁₈O₂N₂S (402.3). Ber. N 6.97. Gef. N 7.12.

Beweis der *ortho*-Stellung der Aminogruppe im *p*-Tolyl-[amino-phenyl]-sulfon vom Schmp. 120—121° (VII.).

A. *p*-Tolyl-[amino-4-phenyl]-sulfon (*p*-Toluolsulfonyl-4-anilin), $\text{CH}_3[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2[4']$.

Das nach Friedel-Crafts erhaltene Kondensationsprodukt aus *N*-Acetyl-*p*-sulfanilsäurechlorid¹⁾ und Toluol wurde mit wenig Alkohol enthaltender Salzsäure ($D = 1.124$) im Wasserbade verseift, die Lösung mittels Talkumfilters von ungelöster, öligler Substanz befreit und nach Zusatz von Wasser und Natronlauge ausgeäthert. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert: Rosetten farbloser, vierkantiger Säulchen, Schmp. 181°²⁾.

0.1893 g Subst.: 9.75 ccm N (28°, 762 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ (247.2). Ber. N 5.67. Gef. N 5.85.

Die Farbe des mit β -Naphthol bereiteten Azofarbstoffes ist braunrot, wogegen der aus *p*-Tolyl-[amino-2-phenyl]-sulfon und β -Naphthol erhaltene Farbstoff eine rein braune Farbe besitzt. In krystallinischem Zustande sind die Farbtöne mehr nach rot verschoben.

B. *p*-Tolyl-[amino-2-phenyl]-sulfon (VII.).

Als Ausgangsmaterial diente das Toluol-*p*-sulfonsäure-anilid (VIII.)³⁾, Schmp. 103°, das in die bekannte *N*-Äthyl-Verbindung (IX.)⁴⁾, Schmp. 87—88°, übergeführt wurde, was mit quantitativer Ausbeute sowohl mittels Toluol-*p*-sulfonsäure-äthylesters, als auch mittels Diäthylsulfats erfolgen kann. Arbeitet man mit letzterem in der Wärme (20 g Subst., gelöst in 25 g 15-proz. Natronlauge, Zutropfen von 12.5 g Diäthylsulfat bei 60—80° unter Umrühren, $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen der alkalischen Lösung), dann scheidet sich die Substanz nach Zusatz der 3—4-fachen Menge Wassers sofort rein in großen Krystallen aus.

Zur Umlagerung des Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[äthyl-phenyl-amids] (IX.) wurde seine Lösung in 3 Tln. konz. Schwefelsäure 2 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur erhitzt, wobei teils Verseifung erfolgt, und das zu 50—80% entstandene Sulfon dem Reaktionsprodukt nach Verdünnen mit Wasser durch Äther entzogen. Aus Alkohol derbe, farblose Prismen, Schmp. 90—91°⁵⁾. Dieser Schmelzpunkt wird

¹⁾ G. Schröter, B. 39, 1563 [1906].

²⁾ E. Bamberger und A. Rising, B. 34, 251 [1901], ließen die Stellung der Aminogruppe ungeklärt.

³⁾ F. H. S. Müller und F. Wiesinger, B. 12, 1348 [1879].

⁴⁾ Otto, J. pr. [2] 47, 372 [1893]; O. N. Witt und D. Uerményi, B. 46, 302 [1913].

⁵⁾ Nach B. 46, 302 [1913]: 141°; Witt hat wahrscheinlich die Acetyl-Verbindung in Händen gehabt.

allerdings erst nach häufigem Umkrystallisieren erreicht, meist findet man 84—86°. Misch-Schmp. mit dem Sulfonsäure-äthylamid (Schmp. 87—88°) = 58—61°. Das *p*-Tolyl-[(äthyl-amino)-2-phenyl]-sulfon (X.) löst sich in Petroläther (Sdp. 100—150°) sehr schwer, in Äther und in Alkohol kalt schwer, in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, die in organischen Flüssigkeiten fluoresciert blau. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° bleibt der Schmelzpunkt unverändert; es erfolgt also keine weitere Wanderung des Sulfonyls in die *para*-Stellung.

0.1033 g Sbst.: 0.2484 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 765 mm). — 0.1577 g Sbst.: 0.1378 g BaSO₄ (Carius).

C₁₅H₁₇O₂NS (275.3). Ber. C 65.41, H 6.23, N 5.09, S 11.65.

Gef. » 65.60, » 6.35, » 5.03, » 12.00.

N-Acetyl-Derivat des Sulfons: Das Sulfon wurde mit der 2½-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und einer Spur konz. Schwefelsäure 1 Stde. gelinde gekocht. Aus Alkohol farblose, flache, sechskantige Nadeln bezw. Tafeln, Schmp. 141°. Fast unlöslich in Petroläther; schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff; mäßig in Alkohol; sonst leicht löslich.

0.0897 g Sbst.: 0.2128 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 7.85 ccm N (19°, 769 mm).

C₁₇H₁₉O₂NS (317.3). Ber. C 64.32, H 6.04, N 4.42.

Gef. » 64.70, » 6.09, » 4.62.

Desäthylierung des Sulfons. Beim Erhitzen des Sulfons mit der dreifachen Menge Salzsäure (D. = 1.19) im Rohr auf 270° während 1½ Stdn. verkohlte dasselbe weitgehend. Es wurden geringe Mengen eines primären, mit β-Naphthol zu einem braunen Azofarbstoff kuppelnden Amin enthaltenden Öls isoliert, dem jedoch eine krystallinische Substanz nicht zu entziehen war. Deshalb wurde wieder auf die von Witt¹⁾ angewandte Methode zurückgegriffen, die Äthylgruppe beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch das auf 270—275° erhitzte Sulfon abzuspalten, wobei der Nachweis von Chloräthyl unterbleiben mußte, weil das Sulfon unvorhergesehen im Laufe des 1½-stündigen Erhitzens größtenteils unverändert überdestillierte und dann in der Vorlage zu einem klebrigen Glase erstarrte. Die alkoholische Mutterlauge des übergegangenen Sulfons, ebenso wie auch der geringe Kolbenrückstand, lieferte nach der Diazotierung mit β-Naphthol den braunen Azofarbstoff. Um nun das in geringer Menge gebildete primäre Amin herauszuarbeiten, wurden Kolbeninhalt und Mutterlaugenrückstand in salzaurer Aceton-

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

Lösung mit auf primäres Amin berechneter Menge Natriumnitrit diazotiert, und die eiskalte Lösung in eine natron-alkalische Lösung von Resorcin unter Rühren eingetropft. Das nach Absaugen durch Talkum vom Nitrosamin befreite, dunkelrote Filtrat, aus dem Säuren den Farbstoff in braunen Flocken vollständig ausfällen, wurde heiß mit Natriumhydrosulfit bis zur Entfärbung versetzt und das regenerierte primäre Amin mit Äther ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde nach Entfernung des Schwefels mittels Schwefelkohlenstoff in Salzsäure ($D. = 1.125$) warm gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, das Filtrat in der Kälte zur Trockne gebracht, und der Rückstand nach Zufügen eines Tropfens Ammoniak mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol in Drusen vereinigte, glänzende, prismatische Nadeln, Schmp. 120° , Misch-Schmelzpunkt mit aus *p*-Tolyl-[(nitroso-4'-anilino)-2-phenyl]-sulfon erhaltenem Amin: $120-121^{\circ}$.

Toluol-*p*-sulfonsäure-[phenyl-*p'*-tolyl-amid] (*N-p'*-Toluol-sulfonyl-[phenyl-*p*-tolyl-amin]) (XII).

Die tiefbraune Lösung molekularer Mengen Phenyl-*p*-tolylamin (18.3 g) und Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid (19.1 g) in Pyridin (15 g) nimmt beim Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade alsbald eine bleibende tief blaugrüne Farbe an. Farblose Krystalle sondern sich ab. Nach 2 Stdn. wird in einen Mörser gegossen, die Schmelze gepulvert, mit säure-haltigem Wasser aufgeschwemmt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Besonders die erste Mutterlauge ist tief blau gefärbt. Glänzende, farblose, vierkantige Nadeln, Schmp. $122-123^{\circ}$. Petroläther und Alkohol lösen schwer, andere organische Lösungsmittel, auch Schwefelkohlenstoff, sehr leicht; diese Lösungen zeigen nur bei feinsten Prüfung eine geringe blaue Fluorescenz. In Wasser, verd. Säuren und Alkalien unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst anfangs gelblich, alsbald grün, dann grünblau. Bei Zusatz einer Spur Salpetersäure geht die Farbe über grün in olivbraun, schließlich wieder in grün über, etwas mehr Salpetersäure färbt dauernd braunrot.

0.0956 g Sbst.: 0.2514 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1120 g Sbst.: 0.2926 g CO_2 , 0.0573 g H_2O . — 0.1879 g Sbst.: 6.8 ccm N (23° , 765 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$ (337.3). Ber. C 71.18, H 5.68, N 4.15.

Gef. » 71.74, 71.27, » 5.76, 5.73, » 4.20.

Umlagerung des Sulfonsäure-amids. Trennung und Charakterisierung der isomeren Sulfone.

I. *p*-Tolyl-[(methyl-4'-anilino)-2-phenyl]-sulfon (*p*-Tolyl-*p'*-toluolsulfonyl-2-phenyl)-amin) (XIII).

Das Sulfonsäure-amid wird mit der 3-fachen Menge Schwefelsäure ($D. = 1.84$) $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 80° erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit

auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther fluoresciert lebhaft blau und hinterläßt ein bräunliches, stark blaugrün fluorescierendes, krystallinisch erstarrendes Öl (85–90 %). Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schließlich fast farblose, wenig gelbliche, derbe Prismen oder vierkantige prismatische Säulen, Schmp. 147°. In Petroläther sehr schwer; in Alkohol schwer; sonst leicht löslich. In Wasser, verd. Säuren und Alkalien unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend grün gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst farblos, eine Spur Salpetersäure ruft eine grüne, dann olivbraune Färbung hervor, die bei Anwendung von wenig Salpetersäure in grün zurückkehrt, bei mehr in braunrot übergeht.

0.1018 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.0953 g Sbst.: 0.2488 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 7.6 ccm N (23°, 771 mm).

C₂₀H₁₉O₂NS (337.3). Ber. C 71.18, H 5.68, N 4.15.
Gef. » 71.42, 71.22, » 5.90, 5.78, » 4.43.

N-Acetyl-Derivat. Dargestellt durch gelindes Kochen des Sulfons mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid nebst einer Spur konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol farblose, prismatische Säulen, Schmp. 164–165°.

0.0966 g Sbst.: 0.2469 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.2367 g Sbst.: 8.1 ccm N (23°, 756 mm).

C₂₂H₂₁O₃NS (379.4). Ber. C 69.62, H 5.58, N 3.69.
Gef. » 69.74, » 5.79, » 3.92.

Nitroso-amin. Aus 10 g Sulfon, 150 ccm Aceton, 25 ccm Salzsäure (D. = 1.06), 25 ccm Wasser und 2.5 g Natriumnitrit (1.2 Mol.) in der Kälte bereitet. Als bald krystallisieren drusig angeordnete Nadeln, die nach dem Auswaschen und Trocknen aus Chloroform-Alkohol (1 + 3) umkrystallisiert werden. Gelbliche, in Drusen gruppierte Nadeln, die allmählich zu dicken, prismatischen Säulen auswachsen; Schmp. 168° (u. Zers.). Sehr schwer löslich in Petroläther; sehr schwer in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff; mäßig in Benzol und Essigester; leicht in Aceton, Chloroform, Essigsäure. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht. Schwefelsäure wird grünlich gefärbt, die Farbe verblaßt, beginnt aber nach 24 Stdn. von der Oberfläche her tief grün zu werden. Phenol-Schwefelsäure färbt sich schnell über braun, braunrot, grün, bleibend grünblau; wird nun erwärmt, dann hellt sich die Farbe stark auf und geht über hellblau und schwach violett in braunrot über.

0.0965 g Sbst.: 0.2325 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 10.6 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{20}H_{18}O_3N_2S$ (366.3). Ber. C 65.55, H 4.95, N 7.65.

Gef. » 65.73, » 5.03, » 7.83.

Beim Behandeln des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Sulfon regeneriert, ferner aber auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff-Alkohol in ätherischer Lösung. Letzteres beweist, daß die Formulierung richtig, der *p*-Toluol-sulfonyl-Rest also in die Phenylgruppe gewandert ist, weshalb eine *p*-Nitroso-Verbindung nicht, höchstens sehr schwer entstehen kann.

II. *p*-Tolyl-[anilino-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon (Phenyl-[methyl-4-*p*-toluolsulfonyl-2-phenyl]-amin) (XIV).

Dieses Sulfon entsteht gleichzeitig mit seinen Isomeren bei der Umlagerung des Säure-amids mittels Schwefelsäure, und zwar bei niedriger Temperatur (60°) in reichlicherem Maße, auf Kosten des Isomeren, als bei erhöhter Temperatur (80°). Ein direktes Herausarbeiten aus dem Gemische war wegen der größeren Löslichkeit nicht möglich, wohl bei jenem, da es in Alkohol schwerer löslich ist, wodurch natürlich nur eine unvollkommene Trennung erreichbar ist; außerdem enthält die Mutterlauge noch wenig regeneriertes Phenyl-*p*-tolyl-amin. Die Reindarstellung gelang schließlich über die nachfolgend beschriebene Nitrosamin-Verbindung, die durch mechanisches Aussondern von der isomeren Verbindung getrennt werden konnte, durch deren Reduktion mit Phenyl-hydrazin, während die Behandlung mit Zinkstaub nur bis zum Hydrazin führte.

Das Nitrosamin wird mit der 5-fachen Menge frisch destillierten Phenyl-hydrazins 1 Stde. unter Luftabschluß gelinde gekocht, dann wird nach Verdünnen mit salzsäure-haltigem Wasser mit Äther extrahiert, dessen Rückstand aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert wird. Farblose, derbe, prismatische Säulen, Schmp. 124°. Dieses Sulfon ist allgemein leichter löslich, als das Isomere vom Schmp. 147°.

0.0988 g Sbst.: 0.2562 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 4.6 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{20}H_{19}O_2NS$ (337.3). Ber. C 71.18, H 5.68, N 4.15.

Gef. » 70.74, » 5.79, » 4.42.

p-Tolyl-[(phenyl-nitroso-amino)-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon (Phenyl-[methyl-4-*p*-toluolsulfonyl-2-phenyl]-nitroso-amin) (XV).

Diese Verbindung kann aus obigem reinem Sulfon erhalten werden; praktisch gewinnt man es durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Gemisch der beiden isomeren Sulfone, in dem das Sulfon vom Schmp. 124° nach möglichster Entfernung des Sulfons

vom Schmp. 147° angereichert ist, und durch Auslesen der Krystalle. Überläßt man die Lösung der beiden Nitrosamine in Chloroform-Alkohol (1 + 3) der langsamen Krystallisation, so kommen zuerst die Nadeln des bereits beschriebenen Nitrosamins, Schmp. 168°, heraus, von denen man abgießt, nach einiger Zeit beginnen sich derbe, braune Täfelchen auszusondern, die allmählich zu dicken rhombischen Krystallen anwachsen. Nach dem Abwaschen mit kaltem Alkohol und nach dem Trocknen werden die Krystalle mechanisch gesondert, die Tafeln mit Chloroform-Alkohol in der Kälte übergossen, wobei ein Teil des Nadel-Nitrosamins ungelöst zurückbleibt; hierauf läßt man wiederum krystallisieren und trennt nochmals durch Auslesen. Das schließlich rein erhaltene Nitrosamin bildet bräunliche, länglich sechseckige Tafeln bzw. große, rhombische Krystalle, die unter Zersetzung bei 132° schmelzen. Sehr schwer löslich in Petroläther und Alkohol; schwer in Äther; mäßig in Schwefelkohlenstoff; sonst leicht löslich; jedoch in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere Nitrosamin vom Schmp. 168°. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die sich mehr und mehr vertieft, Phenol-Schwefelsäure über braunrot schnell grün und blau, nach längerer Zeit tief violett, beim Erwärmen sofort violett.

0.0973 g Sbst.: 0.2323 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1841 g Sbst.: 12.15 ccm N (21°, 761 mm).

C₂₀H₁₈O₃N₂S (366.3). Ber. C 65.55, H 4.95, N 7.65.

Gef. » 65.13, » 4.90, » 7.67.

Durch Umlagerung geht die Verbindung in das *p*-Nitroso-sulfon über, durch Reduktion mittels Phenyl-hydrazins wird das Sulfon regeneriert, mittels Zinkstaubs entsteht aber das entsprechende

N-Phenyl-*N*-[*p*-toluolsulfonyl-2-methyl-4-phenyl-1]-hydrazin, [CH₃[4'].C₆H₄.SO₂[1'.2].C₆H₅(CH₃[4])].N(C₆H₅).NH₂.

Eine Lösung von 1 g Nitrosamin in 20 ccm Aceton, 5 ccm Essigsäure und 5 ccm Alkohol wird unter Kühllhaltung mit 3 g Zinkstaub dauernd gerührt, nach 1 Stde. nochmals 1 g Zinkstaub zugesetzt. Dann wird abgesaugt, der Rückstand mit Aceton gewaschen und Aceton und Alkohol in der Kälte mittels Ventilators entfernt, mit Äther versetzt, dieser mit Natronlauge gewaschen, und der Äther-Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Farblose, derbe Prismen, Schmp. 169—170°. In konz. Schwefelsäure farblos löslich, Zusatz von Eisenchlorid ändert die Farbe nicht.

0.2198 g Sbst.: 15.55 ccm N (24°, 761 mm).

C₂₀H₂₀O₂N₂S (352.3). Ber. N 7.95. Gef. N 8.10.

N-Benzal-Verbindung. Beim Kochen des Hydrazins mit Benzaldehyd und gleichen Mengen Alkohol und Essigsäure scheiden sich gelbliche, derbe, prismatische Krystalle ab, die aus Essigsäure umkrystallisiert wurden. Schmp. 195°.

0.1443 g Sbst.: 8.3 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{27}H_{24}O_2N_2S$ (440.4). Ber. N 6.36. Gef. N 6.62.

Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid tiefgrün gefärbt.

p-Tolyl-[(nitroso-4'-anilino)-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon
([Nitroso-4-phenyl]-[methyl-4'-*p*-toluolsulfonyl-2'-phenyl]-amin) (XVI).

Wird das Nitrosamin in 3 Tln. Äther suspendiert und 6 ccm in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigter absol. Alkohol zugefügt, so geht die Substanz unter geringer Erwärmung beim Umschwenken mit stark rotbrauner Farbe allmählich in Lösung. Nach einiger Zeit beginnen sich braunrote Kryställchen zu bilden, zu deren möglichst völliger Abscheidung das Kölbchen verschlossen einige Tage in den Eisschrank gestellt wird, worauf abgesaugt und mit Äther sorgsam gewaschen wird. Das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisiert in braunroten, grünblau irisierenden, kleinen, derben Prismen, teils in dreiseitigen Pyramiden, die sich gegen 160° dunkler färben und bei 178—179° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist bei Abschluß von Feuchtigkeit haltbar. Zur Darstellung der Base schüttelt man es im Scheidetrichter mit Wasser und reichlich Äther, das Salz hydrolysiert sich und gibt die Base an den sich tief grün färbenden Äther restlos ab. Nach zweckdienlicher Reinigung des Äther-Extraktes und nach Einengen auf ein kleines Volumen scheidet sich die Substanz beim Erkalten und Umschwenken in lebhaft grün gefärbten, glitzernenden, rhomboedrischen Täfelchen, bei langsamer Krystallisation in prismatischen Säulen aus. Schmp. 174—175° anscheinend unter Zersetzung. Aus Alkohol grünlichgelbe, prismatische Nadeln.

0.0907 g Sbst.: 0.2173 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2S$ (366.3). Ber. C 65.55, H 4.95, N 7.65.

Gef. » 65.36, » 5.08, » 7.96.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nur wenig rotbraun gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit leuchtend roter Farbe, die durch Salpetersäure in bräunlichgelb verblaßt, wobei wahrscheinlich der entsprechende Nitrokörper entsteht. Wäßrige Alkalien lösen schwer, in der Hitze mit braunroter Farbe, alkoholische Laugen mit tieferer Farbe; beim Ansäuern fällt die Substanz unverändert wieder aus.

Zur Darstellung der *p*-Nitroso-Verbindung braucht man nicht von reinem Nitrosamin auszugehen, sondern man verwendet das aus dem Sulfon-Gemisch erhaltene Gemisch der Nitrosamine. Das eine wird umgelagert, das andere, wie bereits gesagt, durch die Einwirkung der alkoholisch-ätherischen Salzsäure zum Sulfon vom Schmp. 147° regeneriert, das durch sorgfältiges Auswaschen mit Äther entfernt wird. Beim Schütteln des Äthers mit Natronlauge gehen geringe Mengen *p*-Nitroso-Verbindung in diese über, während das Sulfon in Äther verbleibt und daraus gewonnen wird.

p-Tolyl-[(amino-4'-anilino)-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon
([Amino-4-phenyl]-[methyl-4'-*p*-toluolsulfonyl-2'-phenyl]-amin) (XVII.).

Bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit machten sich größere Schwierigkeiten geltend, weil die *p*-Nitroso-Verbindung in Natronlauge wenig löslich ist, ferner auch, weil die notwendige Äther-Extraktion usw. infolge leichter Verharzung nur die Gewinnung eines unreinen Produktes zuließ. Hierbei entsteht in geringer Menge ein in goldgelben Blättchen auskrystallisierendes Nebenprodukt, ein nachher zu besprechender Azokörper, der in größerer Menge bei der Anwendung von Zinkstaub als Reduktionsmittel gebildet wird. Zur Bereitung des Amins erwies sich auch Zinkstaub als wenig geeignet.

In eine Lösung der *p*-Nitroso-Verbindung in 30 ccm ammoniakalischem Methylalkohol wird langsam Schwefelwasserstoff eingeleitet, alsbald schlägt die Farbe aus rot in gelb um. Nach 1 Stde. wird mit gleichen Teilen heißen Wassers versetzt, und alsbald beginnen sich fast farblose, etwas gelbliche Krystalle auszusondern, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Bei schneller Abscheidung farblose, vierkantige Nadeln, bei langsamer Krystallisation derbe, prismatische Säulen, die infolge geringer Oxydation meist bräunlich verfärbt sind. Schmp. 148—149°. In Alkohol schwer, in Äther und Schwefelkohlenstoff mäßig, sonst leicht löslich. Verd. Salzsäure löst in der Hitze leicht auf, beim Erkalten krystallisiert das schwer lösliche chlorwasserstoffsäure Salz in flachen, farblosen, in Rosetten angeordneten Nadeln bzw. Tafeln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefrot, eine wäßrige Lösung mehr violettrot gefärbt.

0.0965 g Sbst.: 0.2414 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 11.65 ccm N (29°, 763 mm).

C₂₀H₂₀O₂N₂S (352.3). Ber. C 68.15, H 5.72, N 7.95.

Gef. > 68.24, > 5.82, > 8.14.

Bis-[*p*-toluolsulfonyl-2"-methyl-4"-anilino]-4.4'-azobenzol (XVIII.).

Dieser Azokörper bildet sich bei der Reduktion zur *p*-Amino-Verbindung und kann bei Verwendung von Zinkstaub dem Zink-

schlamm mit heißem Alkohol entzogen werden. Ferner entsteht er beim kurzen Kochen molekularer Mengen der *p*-Nitroso- und der *p*-Amino-Verbindung in wenig Essigsäure. Kleine, braungelbe bis goldgelbe, derbe Prismen, Schmp. 267—268°.

0.1411 g Sbst.: 9.7 ccm N (23°, 765 mm).

$C_{40}H_{36}O_4N_4S_2$ (700.7). Ber. N 8.00. Gef. N 7.98.

In Alkohol und Essigsäure sehr schwer, in sonstigen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform leichter löslich. Löst man etwas Substanz in Benzol und fügt einen Tropfen alkoholischer Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung tief blau, beim Verdünnen über schön grün schließlich gelb. Konz. Schwefelsäure löst über rot und grün sofort tief blau, auf Alkohol-Zusatz hin geht die Farbe über grün in gelb über.

p-Tolyl-[amino-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon;
 $CH_3[4].C_6H_4.SO_2[2'].C_6H_5(CH_3[4]).NH_2[1']$.

Die *p*-Nitroso-Verbindung wird, in 10-proz. Natronlauge gelöst, 5 Stdn. auf 140° im Autoklaven erhitzt, das Amin mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit 10-proz. Schwefelsäure gewaschen und abdestilliert. Die aus dem weitgehend eingeeengten Äther anschließenden Krystalle werden in 50-proz. Schwefelsäure heiß gelöst, sofort durch Glaswolle filtriert, und die aus dem Filtrate mit Wasser ausgefällte Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, derbe, prismatische, teils sägezahn-artig ausgewachsene Krystalle, Schmp. 168—169°. Der Misch-Schmp. mit der auf anderem Wege dargestellten Substanz (Schmp. 166°)¹⁾ lag bei 168°.

0.1437 g Sbst.: 6.9 ccm N (28°, 758 mm).

$C_{14}H_{15}O_2NS$ (261.3). Ber. N 5.36. Gef. N 5.43.

[Methyl-4'-*p*-toluolsulfonyl-2'-anilino]-4-benzol-sulfonsäure-1 (*p*-Tolyl-[(sulfonsäure-4'-anilino)-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon) (XIX.).

Wie bereits erwähnt, lagert sich das Toluol-*p*-sulfonsäure-[phenyl-*p'*-tolyl-amid] beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 60—80° zu 85—90 % in das Rohsulfon um, wogegen beim 2-stündigen Erhitzen auf 100° bloß 40 % entstehen. In allen Fällen, besonders bei der höheren Temperatur scheiden sich nach dem Verdünnen aus der schwefelsauren Flüssigkeit glitzernde, farblose Nadelchen aus, die in Äther, aber auch in Natronlauge, unlöslich sind, obwohl es sich um eine Sulfonsäure handelt. Die abgesaugten Kryställchen wurden in

¹⁾ J. Halberkann, B. 54, 1838 [1921].

absol. Alkohol gelöst, die blaugrüne Lösung nach längerem Stehen filtriert und eingeeengt, der Rückstand in reichlich Wasser gelöst, Bariumhydroxyd im Überschusse zugesetzt, der Überschuß in der Hitze durch Kohlendioxyd beseitigt und heiß filtriert. Der Niederschlag wurde mit verd. Alkohol ausgekocht, und das Filtrat nach Verjagen des Alkohols mit dem ersten Filtrat vereinigt. Beim Erkalten krystallisieren lange, farblose, glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure zerfallen und bei 269—270° unter Zersetzung und intensiver Blaufärbung schmelzen. Der entstandene Farbstoff löst sich in Alkohol auf, wird durch Alkalien rot, durch Säuren wieder blau.

0.7501 g Sbst.: Verlust bei 130° 0.0559 g, an der Luft wieder Zunahme von 0.0268 g.

2H₂O. Ber. 6.92. Gef. 7.45.

1H₂O. Ber. 3.58. Gef. 3.72.

Das Bariumsalz enthält also 2 Mol. Krystallwasser, die entwässerte Substanz nimmt an der Luft schnell (nur) 1 Mol. Wasser wieder auf.

0.1005 g Sbst.: 0.1816 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.2031 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 768 mm). — 0.0819 g Sbst. (mit Soda-Pottasche-Salpeter geschmolzen): 0.0795 g BaSO₄. — 0.1109 g Sbst. (verascht und abgeraucht): 0.0263 g BaSO₄. — 0.1963 g Sbst. (in Lösung mit Schwefelsäure gefällt): 0.0459 g BaSO₄. (C₂₀H₁₃O₅NS₂)₂Ba. Ber. C 49.50, H 3.74, N 2.89, S 13.22, Ba 14.16.

Gef. » 49.30, » 3.99, » 3.35, » 13.33, » 13.96, 13.76.

Zur Darstellung der freien Sulfonsäure wird das Salz in 40-proz. Alkohol gelöst, Schwefelsäure im Überschusse zugesetzt, und das klare Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingeeengt. Beim langsamen Erkalten farblose, feinste, glänzende Nadelchen, aus heißer Essigsäure flachere Nadeln. Schmp. 146° (u. Zers.). Mäßig löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigsäure, sonst ganz oder nahezu unlöslich. Das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz krystallisiert in feinen, gebogenen Nadelchen. Am Lichte wie auch beim längeren Erhitzen auf 100° färbt sich die Verbindung bläulichgrau.

0.7531 g Sbst.: Verlust nach kurzer Zeit bei 100° 0.0635 g. — 0.4172 g Sbst.: Verlust über Schwefelsäure 0.0318 g.

2H₂O. Ber. 7.95. Gef. 8.43, 7.62.

Beide Mol. Wasser werden an der Luft alsbald wieder angezogen.

0.0873 g Sbst.: 0.1824 g CO₂, 0.0359 g H₂O.

C₂₀H₁₃O₅NS₂ (417.4). Ber. C 57.52, H 4.59.

Gef. » 57.00, » 4.60.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[di-*p*-tolyl]-amid
 (*N*-*p'*-Toluolsulfonyl-[di-*p*-tolyl-amin]),
 $(\text{CH}_3[4].\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3[4']$.

19.7 g Di-*p*-tolylamin, 19.1 g Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid und 10 g Pyridin wurden nach erfolgter Lösung 2 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt, wobei die anfangs braune Farbe in braunrot übergeht. Die zerkleinerte Krystallmasse wurde im Mörser mit salzsäure-haltigem Wasser zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol einigemal umkrystallisiert. Farblose, derbe, rhombische, meist verwachsene Tafeln, Schmp. 144°. In den meisten organischen Flüssigkeiten, auch in Schwefelkohlenstoff, leicht, in Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst erst rötlich, alsbald grün, später wird die Lösung mißfarbig.

0.2431 g Sbst.: 8.9 ccm N (29°, 766 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NS}$ (351.4). Ber. N 3.99. Gef. N 4.27.

p-Tolyl-[(methyl-4'-anilino)-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon
 (*p'*-Toluolsulfonyl-2-[di-*p*-tolyl-amin]),
 $\text{CH}_3[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2[1.2].\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_3[4']).\text{NH}[1'].\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3[4'']$.

Die Umlagerung obigen Amides erfolgt beim 4-stündigen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 60°, wobei nur eine geringe Sulfonierung eintritt. Bei Anwendung des nur einmal mit Alkohol ausgekochten Säure-amides färbt sich die Säure tief grün, später aber geht die Farbe in ein mißfarbiges Graubraun über. Das Sulfon wird der verdünnten Reaktionsflüssigkeit mittels Äthers entzogen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Lange, farblose, igelig gruppierte, vierkantige, zugespitzte Nadeln, Schmp. 110—111°. Unlöslich in verd. Säuren, kalt schwer, heiß reichlich löslich in Alkohol, mäßig in Petroläther, sonst leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst farblos; die Lösungen in organischen Flüssigkeiten fluorescieren violettblau.

0.1021 g Sbst.: 0.2672 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.2338 g Sbst.: 8.3 ccm N (26°, 768 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NS}$ (351.4). Ber. C 71.74, H 6.02, N 3.99.

Gef. > 71.40, > 5.98, > 4.09.

p-Tolyl-[(*p'*-tolyl-nitroso-amino)-1-methyl-4-phenyl-2]-sulfon
 (*p'*-Toluolsulfonyl-2-[di-*p*-tolyl-nitroso-amin]),
 $\text{CH}_3[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2[1.2].\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_3[4']).\text{N}(\text{NO})[1'].\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3[4'']$.

5 g Sulfon werden gelöst in 65 ccm Aceton und 12.5 ccm Wasser, 1.2 g (= 1.2 Mol.) gepulvertes Natriumnitrit zugesetzt und unter dauerndem Umrühren 12.5 ccm Salzsäure (D. = 1.06) in der Kälte schnell zugegotft. Nach dem Einstellen in Eis scheidet sich

aus der gelben Lösung die Hauptmenge der Substanz in gelblichen Blättchen ab, die mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Chloroform-Alkohol (1 + 3) umkrystallisiert wird. Lange, sechskantige, gelbliche Tafelchen, die anscheinend Chloroform enthalten und bereits in der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur, sofort aber an der Luft entglasen. Schmp. 148—149°. Schwer löslich in Alkohol, mäßig in Äther, schwer in Petroläther, sonst leicht löslich.

0.1060 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 763 mm).

C₉H₂₀O₃N₂S (380.4). Ber. C 66.28, H 5.30, N 7.37.

Gef. > 66.01, > 5.44, > 7.55.

Konz. Schwefelsäure löst mit grünlicher Farbe, die sich bei längerem Stehen von der Oberfläche her stark vertieft. Phenol-Schwefelsäure löst sofort tief grün, alsbald tief blau, später, schnell beim Erwärmen, violett.

Durch Behandeln mit Zinkstaub-Essigsäure wird die Nitrosogruppe als Ammoniak abgespalten, das regenerierte Sulfon schmilzt bei 110°, ebenda liegt auch der Misch-Schmp.

Das Nitrosamin löst sich in Äther-Alkohol-Chlorwasserstoff unter Rotfärbung auf. Nach 24-stündigem Stehen wurde nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, der Äther mit verd. Natronlauge gewaschen und der Äther-Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. ergaben, daß auch unter diesen Bedingungen die Nitrosogruppe eliminiert und das Sulfon regeneriert worden war.

Hamburg, Chem. Abtlg. d. Instit. für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

338. Rudolf Pummerer, Josef Binapfl, Karl Bittner und Karl Schuegraf: Über die Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und aromatischen Kohlenwasserstoffen. (II. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. August 1922.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde eine eigenartige Friedel-Craftssche Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat, Benzol und Aluminiumchlorid beschrieben, die über die phenylierten

¹⁾ R. Pummerer und J. Binapfl, B. 54, 2768 [1921]. Die dort beschriebene Reaktion ermöglicht eine sehr einfache und ausführliche Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe: Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit Azoxybenzol und etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid. Bei Anwesenheit von aromatischem Kohlenwasserstoff tritt bald (1/2–3 Stdn.) intensive Rotfärbung auf, die von Phenylazo-biphenyl-AlCl₃ herrührt.