

(s. o.). Einheitliche Verbindungen, in denen das Kalium durch andere Metalle ersetzt ist, entstehen z. B. mit Bariumchlorid (orangerote Nadelchen), Bleinitrat oder Silbernitrat (tiefbraune, quantitative Ausfällung). Hieraus ist zu schließen, daß ein komplexes, recht beständiges Nickel-bis-chlor-amphi-glyoxim-Anion vorliegt. Dementsprechend weist auch die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf den Zerfall in 3 Ionen hin.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir für die gewährte Beihilfe unsren verbindlichsten Dank aus.

**293. Robert Schuloff, Rudolf Pollak und Eugen Riesz:  
Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses der Acylierungs-Komponente auf die Chlorierung des Basen-Restes von Arylsulfonsäurearylidien.**

(Eingegangen am 11. März 1929.)

Gelegentlich der Herstellung von 3-Chlor-4-amino-toluol zum Zweck der Synthese verschiedener Farbstoffe ergab sich die Notwendigkeit, die in der Literatur beschriebenen, einschlägigen Arbeitsweisen zu verbessern. Nach den angeführten Literatur-Stellen<sup>1)</sup> wird 3-Chlor-4-amino-toluol mittels einer bei der Chlorierung aromatischer Amine häufig angewandten Methode, die in der Chlorierung der acetylierten Basen und anschließenden Verseifung besteht, dargestellt. Als Höchstausbeute finden sich etwa 38—42 % d. Th. angegeben.

Nachdem Versuche, durch Anwendung anderer bekannter Chlorierungs-methoden, z. B. durch Variation des Lösungs- und Chlorierungs-Mittels, einen Fortschritt zu erzielen, fehlgeschlagen waren, stellte sich dieser beim Ersatz der Acetylgruppe durch den *p*-Toluol-sulfonsäure-Rest ein, wobei bemerkt sein möge, daß schon nach früheren Angaben verschiedene *p*-Toluol-sulfarylide sich in einzelnen Fällen<sup>2)</sup> zur Gewinnung halogen-substituierter aromatischer Amine eigneten. Bei Anwendung der vorerwähnten Methode wurde bei der Chlorierung von 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-4'-methylanilid im indifferenten Lösungsmittel eine Ausbeute an 3-Chlor-4-amino-toluol erzielt, die die bisher in der Literatur angegebenen erheblich überstieg. Da also auf diese Weise die Bildung höher chlorierter bzw. isomerer Produkte zugunsten des monosubstituierten 3-Chlor-4-amino-toluols zurückgedrängt werden konnte, lag der Gedanke nahe, zu versuchen, durch weitere Variierung der Acylierungs-Komponente zu noch günstigeren Ergebnissen zu gelangen. Während die Anwendung von  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid in diesem Falle kein günstiges Resultat ergab, konnte bei der Chlorierung der aus *p*-Tolidin und *o*- bzw. *p*-Nitro-toluol-sulfochlorid gewonnenen Kondensationsprodukte ein bedeutender

<sup>1)</sup> A. 168, 196 [1873], 231, 311 [1885]; B. 24, 2767 [1891], 24, 4111 [1891], 33, 2506 [1900].

<sup>2)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 376471 (Herstellung von 1-Chlor-2-amino-anthrochinon; Engl. Pat. 14151/52, Herstellung von 1-Chlor-2-amino-5(8)-naphthol-7-sulfonsäure).

Fortschritt erzielt werden. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß der Eintritt des Halogens erst bei wesentlich höherer Temperatur erfolgte, als bei dem nicht substituierten 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-4'-toluidid. Es muß also die wesentlich einheitlicher verlaufende Bildung der monochlorierten Toluidide auf den Einfluß der Nitrogruppe im Toluolsulfonylrest zurückzuführen sein.

Über den Mechanismus der Chlor-Substitution läßt sich wohl im Hinblick auf die Arbeiten von Cohen und Thompson<sup>3)</sup> bzw. Raper, Thompson und Cohen<sup>4)</sup>, ferner Chattaway<sup>5)</sup>, über N-chlorierte aromatische Arylide annehmen, daß sich zuerst auch hier die entsprechenden N-Chloride bilden, die aber als äußerst labile Verbindungen sich alsbald in kern-substituierte umlagern.

Was nun die Stellung betrifft, in welcher das Chlor bei der Chlorierung der verschiedenen Sulfaryliden eintritt, so wurde in Übereinstimmung mit den erwähnten Literatur-Angaben<sup>3), 4), 5)</sup> festgestellt, daß im allgemeinen, falls die p-Stellung zur Aminogruppe frei ist, das Chlor daselbst, anderenfalls in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt.

Betreffs Gewinnung der chlorierten Basen selbst sei noch erwähnt, daß diese durch Verseifung der Sulfaryliden mit hochproz. Schwefelsäure unter Berücksichtigung der von Witt und Uermeny<sup>6)</sup>, ferner von Halberkann<sup>7)</sup> gemachten Angaben durchgeführt wurde, ein Verfahren, das in den meisten Fällen gute Ergebnisse lieferte. Bei den Nitro-toluolsulfonylidien erfolgte die Aufspaltung (wohl durch den verstärkten elektro-negativen Einfluß der Nitrogruppe) erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur, weshalb es sich als vorteilhaft erwies, die Verseifung erst nach Reduktion der Nitrogruppe durchzuführen, wodurch wiederum offenbar infolge Verminderung der Acidität der Acylierungs-Komponente die Verseifung gegenüber den im Toluolsulfonylrest nicht aminierten Verbindungen erleichtert wurde.

Es war nicht ohne Interesse, die bei der Chlorierung von p'-Toluolsulfonyl-p-toluidin eingeschlagene Arbeitsweise auch auf ihre Anwendbarkeit zur Chlorierung anderer Sulfarylide zu prüfen. Es wurden die im nachstehenden angeführten Basen in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. So wurde 5-Chlor-2-amino-toluol in sehr befriedigender Ausbeute<sup>8)</sup> bei der Chlorierung der aus o-Toluidin und o- oder p-Toluolsulfochlorid, o-Nitro-p-toluol-sulfochlorid und β-Naphthalin-sulfochlorid bereiteten Arylide und anschließenden Verseifung gewonnen, während das Kondensationsprodukt mit p-Nitro-o-toluol-sulfochlorid auch bei Anwendung höherer Temperaturen kein Chlor aufnahm. Im übrigen sei bemerkt, daß man bei der Chlorierung von o-Acettoluidid im indifferenten Lösungsmittel mit Hypochlorit in diesem Falle eine gleich gute Ausbeute erhält.

Monochloriertes Anilin wurde nach den bisherigen Literatur-Angaben aus Acetanilid mit Chlorkalk-Lösung über das intermedial sich

<sup>3)</sup> Proceed. chem. Soc. London **17**, 262 (C. **1902**, I 349).

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **85**, 371—378 (C. **1904**, I 1411).

<sup>5)</sup> Proceed. chem. Soc. London **20**, 167 (C. **1904**, II 435).

<sup>6)</sup> B. **46**, 296 [1913]. <sup>7)</sup> B. **54**, 1833 [1921].

<sup>8)</sup> A. **274**, 286 [1893], **281**, 317 [1885]; B. **33**, 2499 [1900].

bildende *N*-Chlorid gewonnen (Bender<sup>9</sup>), Witt<sup>10</sup>)), während bei energischeren Versuchs-Bedingungen von verschiedenen Autoren aus Acetanilid das 2.4-Dichlor-anilin erhalten wurde. Auch das aus Anilin und *p*-Toluol-sulfochlorid erhaltene Sulfanilid ergab bei der Chlorierung und nachfolgenden Verseifung Dichlor-anilin, während *p*-Monochlor-anilin erst bei Anwendung von *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid bzw.  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid als Acylierungs-Komponente entstand.

4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin wurde bisher von Reverdin und Crépieux<sup>11</sup>) aus  $\alpha$ -Acetnaphthalid mit Natriumchlorat und Salzsäure in essigsaurer Lösung hergestellt, während beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung des Acetnaphthalids nach Cleve<sup>12</sup>) das 2.4-Dichlor- $\alpha$ -naphthylamin entstand. Beim Chlorieren von *p*-Toluol-sulfonsäure- $\alpha$ -naphthalid und bei darauffolgender Verseifung entstand, neben nicht chloriertem und monochloriertem Naphthylamin, beim Einleiten der berechneten Menge Chlor Dichlor- $\alpha$ -naphthylamin. Aus *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfonsäure- $\alpha$ -naphthalid ließ sich beim Chlorieren kein einheitlicher Körper fassen, während *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfonsäure- $\alpha$ -naphthalid, sowie  $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure- $\alpha'$ -naphthalid in relativ guten Ausbeuten 4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin lieferten.

In Stellung 1 chloriertes  $\beta$ -Naphthylamin wurde nach Literatur-Angaben<sup>13</sup>) durch Chlorieren des  $\beta$ -Acetnaphthalids in Eisessig-Lösung mit Chlorgas erhalten, ferner auch von Reitzenstein und Andre<sup>14</sup>) durch Behandeln des  $\beta$ -Acetnaphthalids mit Sulfurylchlorid. Aus *p*-Toluol-sulfonsäure- $\beta$ -naphthalid konnte es ebenfalls durch Einwirkung von Sulfurylchlorid in guter Ausbeute gewonnen werden, während beim Chlorieren mit gasförmigem Chlor höher chlorierte Produkte entstanden.

*p*-Toluol-sulfonsäure-*p*'-phenetidid ergab bei der Chlorierung und darauffolgenden Verseifung ein Chlor-phenetidin, welches mit dem von Reverdin und Düring<sup>15</sup>) durch Chlorieren des *p*-Phenacetins mit Natriumchlorat und Salzsäure dargestellten Dichlor-phenetidin auf Grund der Analysen und des Schmelzpunktes identisch zu sein scheint<sup>16</sup>). Außerdem wurden Ausgangsmaterial und höher chlorierte Produkte erhalten. Aus den Kondensationsprodukten von *p*-Phenetidin mit *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid, *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid, sowie mit  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid ließen sich bisher bei der Chlorierung keine einheitlichen monosubstituierten Substanzen isolieren.

Die aus Benzidin sowohl mit *p*-Toluol-sulfochlorid als auch mit  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid hergestellten Kondensationsprodukte führten in guter Ausbeute zum 3.3'-Dichlor-benzidin, welches bisher durch Chlorieren des Diacetyl-derivates mit Chlorkalk bzw. Hypochlorit-Lösung dargestellt wurde<sup>17</sup>).

Nebenbei möge auf die Analogie, die zwischen der Chlorierung und Nitrierung aromatischer Sulfarylide besteht, hingewiesen werden. Als charakteristischster Analogie-Fall sei die Nitrierung der Anilide aus

<sup>9</sup>) B. 19, 2272 [1886].

<sup>10</sup>) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 5. Aufl., S. 313.

<sup>11</sup>) B. 33, 682 [1900].

<sup>12</sup>) B. 20, 448 [1887].

<sup>13</sup>) B. 20, 1989 [1887].

<sup>14</sup>) Journ. prakt. Chem. [2] 87, 101 [1913].

<sup>15</sup>) B. 32, 156 [1899].

<sup>16</sup>) G. Bargellini, Gazz. chim. Ital. 59, 16—32 (C. 1929, I 1807), wies nach, daß Reverdin und Crépieux das 2.5-Dichlor-phenetidin erhalten hatten.

<sup>17</sup>) Dtsch. Reichs-Pat. 94410, 97101.

*p*-Toluol-sulfochlorid, *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid und *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid angeführt, wobei nach der Verseifung in der angegebenen Reihenfolge im Falle 1 fast ausschließlich 2,4-Dinitranilin, im Falle 2 auch schon geringe Mengen von *p*-Nitranilin und schließlich im Falle 3 erhebliche Mengen von *p*-Nitranilin erhalten wurden.

Es wurde auch noch versucht, Chlor- und Nitrogruppen nebeneinander enthaltende aromatische Amine herzustellen, wobei es sich zeigte, daß eine Chlorierung von im Basenreste nitrierten Sulfaryliden auf große Schwierigkeiten stößt, während die Nitrierung von im Basenreste chlorierten Sulfaryliden die gewünschten Ergebnisse zeitigte.

Zusammenfassend kann man aus den Ergebnissen unserer Arbeit folgende Schlüsse ziehen: Die Substituierbarkeit aromatischer Amine hängt von der Stärke der zur Acylierung der Aminogruppe verwendeten Säure ab, und zwar wird sie im allgemeinen bei zunehmender Acidität der entsprechenden Säure erschwert. — Eine Nutzanwendung dieser Tatsache kann in geeigneten Fällen bei der Herstellung einheitlich monochlorierter aromatischer Amine gezogen werden, indem an Stelle von Essigsäure stärker saure aromatische Sulfonsäuren, insbesondere die stark sauren aromatischen Nitro-sulfonsäuren, als Acylierungs-Komponente verwendet werden. — Wie schon auf Grund des bereits bekannten Tatsachenmaterials vorauszusehen war, wird die Verseifbarkeit aromatischer Sulfarylde durch Herabsetzung der Acidität der Sulfonyl-Komponente bzw. der Basizität der Amino-Komponente sehr erleichtert, was eben durch Einführung von Aminogruppen in den Sulfonylrest bzw. von Nitrogruppen in den Basenrest erreicht wird. Dagegen erschweren saure Substituenten in der Acylierungs-Komponente bzw. basische Substituenten im Aminorest die Verseifung. — Der Vorteil der einheitlichen Chlorierung bzw. der leichten Verseifung läßt sich vereinigen, indem man zunächst aromatische Nitro-toluol-sulfonsäuren als Acylierungs-Komponente wählt und nach erfolgter Chlorierung die Nitrogruppe im Sulfonylrest zur Aminogruppe reduziert, wobei als dritter Vorteil dieser Methode eine technische Wiederverwertung der Acylierungs-Komponente (etwa als Diazotierungs-Komponente für Azofarbstoffe) ermöglicht wird.

### Beschreibung der Versuche.

(mitbearbeitet von Ilona Eisner, Georg Hitschmann,  
Martin Hopmeier).

#### I. Chlorierungen von *p*-Tolididen.

In eine Suspension von 20 g 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-4'-methylanilid (Schmp. 118–119°) in etwa 40 g trocknem Äther wurden bei Zimmer-Temperatur unter Rühren die berechnete Menge Chlor und 5% Überschuß im Laufe von 3–4 Std. eingeleitet, wobei im Verlaufe der Reaktion Lösung erfolgte, während sich gegen Ende derselben weiße Krystalle vom Schmp. 95° abschieden. Durch vollständiges Eindampfen des Filtrates im Vakuum können noch kleine Mengen des Chlorierungsproduktes gewonnen werden. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den konstanten Schmp. 103° (Ausbeute etwa 60–65%). Die Analysenwerte stimmten auf die Formel  $C_{14}H_{14}O_2NCIS$  eines 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-2'-chlor-4'-methyl-anilids,  $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_3Cl.CH_3$ .

0.1167 g Sbst.: 0.2428 g  $CO_2$ , 0.0511 g  $H_2O$ . — 0.1403 g Sbst.: 0.0694 g  $AgCl$ .

$C_{14}H_{14}O_2NCIS$ . Ber. C 56.82, H 4.74, Cl 11.99. Gef. C 56.74, H 4.90, Cl 12.24.

Chlorierungsversuche bei höherer Temperatur oder bei zu raschem Einleiten des Chlorgases ergaben wesentlich schlechtere Resultate. Bei

Verwendung eines Überschusses an Chlorgas wurde eine bei  $176^{\circ}$  (aus Alkohol) schmelzende Verbindung erhalten.

Zwecks Verseifung des 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-2'-chlor-4'-methyl-anilids wurden in Anlehnung an die Angaben von Witt und Uermeny, ferner von Halberkann 30 g Substanz mit 30 g 80-proz. Schwefelsäure auf  $140^{\circ}$  erwärmt, bis eine Probe des Reaktionsgemisches sich in heißem Wasser löste. Das in wenig kaltes Wasser ausgegossene Reaktionsgemisch wurde alkalisch gemacht, der Wasserdampf-Destillation unterworfen und das Destillat ausgeäthert. Es wurde ziemlich reines 3-Chlor-4-amino-toluol vom Erstarrungspunkt etwa  $5^{\circ}$  (theoret.  $7^{\circ}$ ) erhalten. Ausbeute 75–80%.

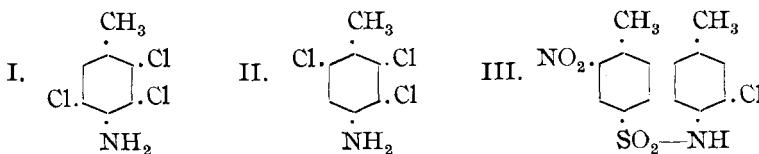
Die Acetylierung ergab das bei  $115^{\circ}$  schmelzende, in der Literatur beschriebene Monoacetyl derivat.

Bei der analog durchgeführten Verseifung des bei  $176^{\circ}$  schmelzenden Produktes wurde eine konstant bei  $59$ – $60^{\circ}$  schmelzende Verbindung (aus Alkohol) erhalten. Die Analysen stimmten auf ein Trichlor-4-amino-toluol.

5.038 mg Sbst.: 7.321 mg  $\text{CO}_2$ , 1.402 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1386 g Sbst.: 0.2814 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{7}\text{H}_6\text{NCl}_3$ . Ber. C 39.92, H 2.87, Cl 50.55. Gef. C 39.63, H 3.11, Cl 50.23.

Dem Produkt kann sowohl die Formel I oder auch II zukommen, doch hat I mehr Wahrscheinlichkeit für sich.



Es wurde nun an Stelle von *p*-Toluol-sulfochlorid *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid<sup>18)</sup> als Acylierungs-Komponente herangezogen und zur Chlorierung des 3-Nitro-4-methyl-benzol-sulfonsäure-4'-methyl-anilids<sup>19)</sup> (Schmp.  $130^{\circ}$ ) Tetrachlor-äthan als Suspensionsmittel gewählt, wobei die Temperatur auf  $50^{\circ}$  erhöht wurde.

Die Hauptmenge des Chlorierungsproduktes fiel auch hier aus dem Lösungsmittel aus, weitere Mengen wurden aus dem Filtrat nach Überstreichen des Tetrachlor-äthans mit Wasserdampf erhalten. Gesamt ausbeute des konstant bei  $152^{\circ}$  (aus Alkohol) schmelzenden Produktes 80% d. Th. Die Analysen stimmten auf ein 3-Nitro-4-methyl-benzol-sulfonsäure-2'-chlor-4'-methyl-anilid (III).

5.027 mg Sbst.: 9.109 mg  $\text{CO}_2$ , 1.810 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1402 g Sbst.: 0.0579 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1311 g Sbst.: 11.85 ccm N ( $22^{\circ}$ , 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$ . Ber. C 49.31, H 3.85, Cl 10.41, N 8.22.  
Gef., 49.42, „ 4.03, „ 10.22, „ 8.35.

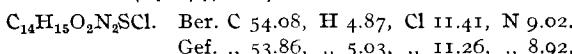
Ein aus 3-Chlor-4-amino-toluol und *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter Pyridin-Zusatz hergestelltes Produkt erwies sich mit obiger Verbindung auf Grund seines Schmp. und Misch-Schmp.  $152^{\circ}$  identisch.

<sup>18)</sup> Herstellung vergl. B. 34, 2993 [1901].

<sup>19)</sup> Ztschr. Chem. 12, 324 [1870].

Zwecks leichterer Verseifbarkeit wurde in der bei  $152^{\circ}$  schmelzenden Verbindung zunächst die Nitrogruppe reduziert: 20 g Substanz wurden mit wenig Alkohol und Salzsäure 1:1 aufgeschlämmt und in eine auf  $80^{\circ}$  vorgewärmte Lösung von 50 g Zinnchlorür in 200 ccm Salzsäure 1:1 bei  $90^{\circ}$  unter Röhren eingetragen. Der sich krystallinisch abscheidende Niederschlag — das salzsaure Salz der Base — ist schon mit Wasser leicht zur freien Aminoverbindung hydrolysierbar, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp.  $123^{\circ}$  zeigte (Ausbeute nahezu quantitativ). Die Analysen stimmten auf ein 3-Amino-4-methyl-benzol-sulfon-säure-2'-chlor-4'-methyl-anilid.

5.125 mg Sbst.: 10.127 mg CO<sub>2</sub>, 2.303 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1387 g Sbst.: 0.0631 g AgCl. — 0.1406 g Sbst.: 11.1 ccm N ( $24^{\circ}$ , 747 mm).



Bei der Verseifung in 80-proz. Schwefelsäure bei  $130^{\circ}$  wurden 85—90% 3-Chlor-4-amino-toluol erhalten.

Das aus *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid<sup>20)</sup> und *p*-Toluidin hergestellte Kondensationsprodukt (Schmp.  $127^{\circ}$  aus Alkohol):

0.1307 g Sbst.: 10.45 ccm N ( $12^{\circ}$ , 748 mm),  
 $C_{14}H_{14}O_4N_2S$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.43,

wurde analog wie früher beschrieben in Tetrachlor-äthan-Suspension chloriert (Ausbeute an Chlorierungsprodukt vom Schmp.  $154^{\circ}$  75%).

0.1546 g Sbst.: 0.2275 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.1468 g Sbst.: 0.0595 g AgCl.  
 $C_{14}H_{13}O_4N_2ClS$ . Ber. C 49.32, H 3.85, Cl 10.41. Gef. C 48.95, H 4.02, Cl 10.03.

Durch Verseifung mit 80-proz. Schwefelsäure bei  $180^{\circ}$  entstand 3-Chlor-4-amino-toluol.

Das aus  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid und *p*-Toluidin dargestellte Kondensationsprodukt vom Schmp.  $123^{\circ}$  (aus Alkohol) ergab bei der Chlorierung kein einheitliches Produkt.

0.1502 g Sbst.: 5.95 ccm N ( $9^{\circ}$ , 769 mm).  
 $C_{17}H_{15}O_2NS$ . Ber. N 4.71. Gef. N 4.85.

Das  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid wurde nach Otto, Roessing und Tröger<sup>21)</sup> hergestellt. Es sei noch bemerkt, daß beim Suchen nach einer rationelleren Darstellungsweise zu einer eisgekühlten Lösung von Naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff die vierfache Gewichtsmenge (auf Naphthalin bezogen) Chlor-sulfinsäure zutropfen gelassen wurde (Temperatur nicht über  $10^{\circ}$ ), wobei nach Durchschütteln des Reaktionsgemisches mit Eiswasser aus der Tetrachlorkohlenstoff-Schicht und nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum  $\alpha$ -Naphthalin-sulfochlorid in 45-proz. Ausbeute gefaßt wurde, dagegen konnte  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid bei dieser Darstellungsweise nicht erhalten werden.

## II. Chlorierung von *o*-Toluididen.

Das aus *o*-Toluidin und *p*-Toluol-sulfochlorid erhaltene Toluclid<sup>22)</sup> (Schmp.  $108^{\circ}$ ) wurde analog wie früher beschrieben chloriert. Aus-

<sup>20)</sup> Herstellung nach Ullmann und Lehner, B. **33**, 736 [1900].

<sup>21)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 94 [1893].

<sup>22)</sup> B. **35**, 1440 [1902].

beute an 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-4'-chlor-2'-methyl-anilid 90%. Schmp. 143° aus Alkohol.

5.091 mg Sbst.: 10.560 mg CO<sub>2</sub>, 2.321 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1421 g Sbst.: 0.0683 g AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. C 56.82, H 4.47, Cl 11.99. Gef. C 56.57, H 5.10, Cl 11.89.

Durch Verseifung mit Schwefelsäure wurde 5-Chlor-2-amino-toluol (Schmp. 29—30°) erhalten. Auch bei der Chlorierung (bei 50°) des aus *o*-Toluidin und *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid erhaltenen Toluidids (Schmp. 128° aus Alkohol):

5.071 mg Sbst.: 10.182 mg CO<sub>2</sub>, 2.246 mg H<sub>2</sub>O,  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 54.87, H 4.61. Gef. C 54.76, H 4.96,

wurde eine Monochlorverbindung, das 3-Nitro-4-methyl-benzol-sulfon-säure-2'-methyl-4'-chlor-anilid (Schmp. 139° aus Alkohol):

0.1520 g Sbst.: 0.0615 g AgCl.  
C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>CIS. Ber. Cl 10.41. Gef. Cl 10.24,

erhalten, das mit Zinchlorür und Salzsäure zum 3-Amino-4-methyl-benzol-sulfonsäure-2'-methyl-4'-chlor-anilid reduziert wurde. Schmp. 167° aus verd. Alkohol.

0.1263 g Sbst.: 9.95 ccm N (23°, 749 mm).  
C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CIS. Ber. N 9.02. Gef. N 8.95.

Bei der Verseifung entstand 5-Chlor-2-amino-toluol.

Auch das aus *o*-Toluidin und *o*-Toluol-sulfochlorid erhaltene Toluidid<sup>23)</sup> (Schmp. 134°) lieferte ein Monochlorderivat, das 2-Methyl-benzol-sulfonsäure-2'-methyl-4'-chlor-anilid. Schmp. 154° aus Alkohol:

0.1583 g Sbst.: 0.0760 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. Cl 11.99. Gef. Cl 11.88.

dagegen konnte in das aus *o*-Toluidin und *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid hergestellte Toluidid (Schmp. 177° aus Eisessig):

0.2037 g Sbst.: 15.8 ccm N (10°, 759 mm).  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 9.15. Gef. N 9.34,

bis zu einer Temperatur von 110° kein Chlor eingeführt werden.

Die Kondensation von *o*-Toluidin und β-Naphthalin-sulfochlorid ergab ein Toluidid vom Schmp. 136° (aus Alkohol):

0.1296 g Sbst.: 5.35 ccm N (11°, 758 mm).  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. N 4.71. Gef. N 4.96,

welches über das β-Naphthalin-sulfonsäure-4'-chlor-2'-methyl-anilid (Schmp. 179° aus Alkohol):

0.1814 g Sbst.: 0.0776 g AgCl. — C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. Cl 10.69. Gef. Cl 10.58,  
ia 5-Chlor-2-amino-toluol übergeführt werden konnte.

### III. Chlorierung von Aniliden.

Die aus *p*-Toluol-sulfochlorid, *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid, *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid und β-Naphthalin-sulfochlorid hergestellten Anilide (Schmp. 103°<sup>24)</sup>, 109°<sup>25)</sup>, 148°<sup>26)</sup>, 134°<sup>27)</sup>) ergaben bei der Chlorierung im Falle 1) *p*-Toluol-sulfonsäure-2',4'-dichlor-anilid, im Falle 2) kein einheitliches Chlorierungsprodukt, welches aber bei der

<sup>23)</sup> B. 12, 1348 [1879].

<sup>24)</sup> B. 12, 1348 [1879].

<sup>25)</sup> B. 34, 3000 [1901].

<sup>26)</sup> B. 41, 2293 [1908].

<sup>27)</sup> Bull. Soc. chim. Paris [4] 27, 360 [1920].

Verseifung etwa 45% *p*-Chlor-anilin (Schmp. 71<sup>0</sup>) lieferte, im Falle 3) in 85-proz. Ausbeute 3-Nitro-6-methyl-benzol-sulfonsäure-4'-chlor-anilid (Schmp. 176<sup>0</sup> aus Alkohol; bei der Verseifung entstand *p*-Chlor-anilin):

0.1518 g Sbst.: 0.0647 g AgCl. — C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SCl. Ber. Cl 10.86. Gef. Cl 10.54, im Falle 4)  $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure-4'-chlor-anilid (Schmp. 94<sup>0</sup> aus Alkohol, Ausbeute 70%, bei der Verseifung quantitative Bildung von *p*-Chlor-anilin):

0.1492 g Sbst.: 0.0656 g AgCl. — C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. Cl 11.16. Gef. Cl 10.88.

#### IV. Chlorierung von $\alpha$ -Naphthaliden.

Das bei der Kondensation von  $\alpha$ -Naphthylamin mit *p*-Toluol-sulfochlorid erhaltene Naphthalid<sup>28)</sup> (Schmp. 157<sup>0</sup>) lieferte bei der Chlorierung 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-2'.4'-dichlor-1'-naphthalid (Schmp. 188<sup>0</sup> aus Alkohol):

0.1508 g Sbst.: 0.1178 g AgCl. — C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>S. Ber. Cl 19.37. Gef. Cl 19.33, welches mit dem durch Chlorieren des 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-4'-chlor-1'-naphthalids (Schmp. 161<sup>0</sup> aus Alkohol, erhalten durch Kondensation von 4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin mit *p*-Toluol-sulfochlorid):

0.1572 g Sbst.: 0.0666 g AgCl. — C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. Cl 10.69. Gef. Cl 10.48, dargestellten Produkt identisch war. Bei der Verseifung wurde 2.4-Dichlor-1'-naphthylamin erhalten.

Während das *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfonsäure- $\alpha$ -naphthalid<sup>29)</sup> bei der Chlorierung kein einheitliches Reaktionsprodukt ergab, lieferte das aus *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin entstandene Naphthalid (Schmp. 151<sup>0</sup> aus Alkohol):

0.1792 g Sbst.: 12.8 ccm N (10<sup>0</sup>, 758 mm). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 8.19. Gef. N 8.59, das 3-Nitro-6-methyl-benzol-sulfonsäure-4'-chlor-1'-naphthalid. Schmp. 177<sup>0</sup> aus Alkohol. Ausbeute 75%.

0.1912 g Sbst.: 12.2 ccm N (10<sup>0</sup>, 756 mm). C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. N 7.44. Gef. N 7.66.

Bei der nach erfolgter Reduktion der Nitrogruppe durchgeführten Verseifung wurde 4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin erhalten.

$\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure- $\alpha$ -naphthalid (Schmp. 177<sup>0</sup>)<sup>30)</sup> lieferte bei der Chlorierung  $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure-4-chlor-1-naphthalid, Schmp. 160<sup>0</sup>.

0.1736 g Sbst.: 0.0682 g AgCl. — C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. Cl 9.64. Gef. Cl 9.72.

#### V. Chlorierung von 4-Methyl-benzol-sulfonsäure- $\beta$ -naphthalid.

Das aus 4-Methyl-benzol-sulfonsäure- $\beta$ -naphthalid<sup>31)</sup> durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid erhaltene 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-1'-chlor- $\beta$ -naphthalid (Schmp. 112—114<sup>0</sup>, Ausbeute 87%):

0.1431 g Sbst.: 0.0602 g AgCl. — C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS. Ber. Cl 10.69. Gef. Cl 10.41, lieferte bei der Verseifung 1-Chlor-2-naphthylamin.

<sup>28)</sup> B. 27, 2371 [1894].

<sup>29)</sup> B. 34, 3003 [1901].

<sup>30)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 27, 360 [1920].

<sup>31)</sup> B. 27, 2371 [1894].

### VI. Chlorierungsversuche mit *p*-Phenetididen.

Die aus *p*-Phenetidin einerseits, *p*-Toluol-sulfochlorid<sup>32)</sup>, *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfochlorid<sup>33)</sup>, *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfochlorid und  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid hergestellten Phenetidide vom Schmp. 106—107°, 128°, 127°:

0.1341 g Sbst.: 9.65 ccm N (13°, 760 mm).

$C_{15}H_{16}O_3N_2S$ . Ber. N 8.33. Gef. N 8.58,

und 97%:

0.1308 g Sbst.: 0.2413 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{17}O_3NS$ . Ber. C 50.56, H 3.28. Gef. C 50.31, H 4.03,

ergaben bei der Chlorierung und Verseifung keine einheitlich chlorierten Produkte.

### VII. Chlorierung von Benzididen.

Das aus Benzidin und *p*-Toluol-sulfochlorid hergestellte Benzidid<sup>34)</sup> (Schmp. 243° aus Tetrachlor-äthan) ergab bei der Chlorierung etwa 80% des *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-3.3'-dichlor-benzidins (Schmp. 194° aus Benzol):

0.1206 g Sbst.: 0.0577 g AgCl. —  $C_{26}H_{22}O_4N_2Cl_2S_2$ . Ber. Cl 12.64. Gef. Cl 11.83,

das bei der Verseifung 3.3'-Dichlor-benzidin lieferte.

Benzidin und  $\beta$ -Naphthalin-sulfochlorid wurden zu einem Benzidid kondensiert (Schmp. 257° aus Tetrachlor-äthan):

0.1567 g Sbst.: 6.8 ccm N (11°, 758 mm).

$C_{32}H_{24}O_4N_2S_2$ . Ber. N 4.96. Gef. N 5.23,

das bei der Einwirkung von Chlor 70% des *N,N'*-Bis- $\beta$ -naphthalin-sulfonyl-3.3'-dichlor-benzidins (Schmp. 237° aus Benzol):

0.1332 g Sbst.: 0.2986 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

$C_{32}H_{22}O_4N_2Cl_2S_2$ . Ber. C 60.64, H 3.50. Gef. C 61.14, H 3.72,

und nach der Verseifung 3.3'-Dichlor-benzidin lieferte.

### VIII. Nitrierungsversuche mit aromatischen Sulfaryliden.

Zur Darstellung eines durch Nitro- und Chlorgruppen substituierten Amins wurde, da bei Versuchen, *p*-Toluol-sulfonsäure-2'-nitro-4'-methyl-anilid<sup>35)</sup> zu chlorieren, kein Chlor-Eintritt erzielt werden konnte, das früher beschriebene 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-2'-chlor-4'-methyl-anilid nitriert, indem zu 30 g Substanz in 60 g 20-proz. Schwefelsäure bei 70° unter Röhren ein Gemisch von 21 g 36-proz. Salpetersäure und 21 g 20-proz. Schwefelsäure zugetropft und noch einige Zeit weiter gerührt wurde. Ausbeute 95%; Schmp. 197° aus Alkohol.

0.1472 g Sbst.: 10.75 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N_2ClS$ . Ber. N 8.22. Gef. N 8.31.

Der Nachweis der Stellung der Nitrogruppe konnte durch Abspaltung des Basenrestes nicht durchgeführt werden, da sich bisher der Verseifung große Schwierigkeiten entgegenstellten. Möglicherweise liegt hier, da der Eintritt der Nitrogruppe in Stellung 6' erfolgt sein dürfte, der Fall einer sterischen Hinderung vor.

<sup>32)</sup> B. **34**, 3002 [1901].

<sup>33)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 319 [1913].

<sup>34)</sup> B. **37**, 3772 [1904].

<sup>35)</sup> B. **43**, 2697 [1910].

Analog wurde auch das 4-Methyl-benzol-sulfonsäure-2'-methyl-4'-chlor-6'-nitro-anilid vom Schmp. 145° (aus Alkohol):

0.1378 g Sbst.: 0.0584 g AgCl. — C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClS. Ber. Cl 10.41. Gef. Cl 10.48,

und nach erfolgter Verseifung 2-Methyl-4-chlor-6-nitro-anilin vom Schmp. 118-119° erhalten.

Zur Herstellung von nur nitrierten, chlor-freien Basen wurde, da *p*-Toluol-sulfanilid bei der Nitrierung ein Dinitro-Derivat bildet, zunächst *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfanilid nitriert, dabei aber nur geringe Mengen Mononitro-Derivat erhalten; dagegen entstand durch Nitrierung von *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfanilid bei 75° mit der monomolaren Menge 36-proz. Salpetersäure ein Reaktionsprodukt, das nach der Verseifung etwa 30% reines *p*-Nitranilin ergab.

In analoger Weise wurde *p*-Nitro-*o*-toluol-sulfonsäure-*p*'-toluidid der Nitrierung unterworfen und dabei fast quantitativ 3-Nitro-6-methyl-benzol-sulfonsäure-2'-nitro-4'-methyl-anilid vom Schmp. 189° (aus Eisessig):

0.01371 g Sbst.: 13.9 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 11.97. Gef. N 12.48,

und nach erfolgter Verseifung 3-Nitro-4-amino-toluol vom Schmp. 114° erhalten.

#### IX. Versuche zur Verseifung von aromatischen Sulfaryliden mittels Chlor-sulfonsäure.

Die im vorhergehenden Teil der Arbeit und auch schon öfters in der Literatur beschriebene Verseifung der Sulfarylde mittels 80-proz. Schwefelsäure zeigt den Nachteil, daß die dabei entstehende Sulfonsäure nicht mehr in dieser Form als Acylierungs-Komponente verwendet werden kann, da sich dazu erst das Sulfochlorid eignet. Zur Gewinnung des entsprechenden Sulfochlorids bei der Verseifung der Sulfarylde wurde die Anwendung von Chlor-sulfonsäure versucht.

*p*-Toluol-sulfonsäure-*p*'-toluidid wurde mit der 4-fachen Gewichtsmenge Chlor-sulfonsäure bei Zimmer-Temperatur 24 Stdn. stehen gelassen, das Reaktionsgemisch hierauf auf Eis gegossen, wobei sich ein wasser-unlösliches Produkt abschied, das als *p*-Toluol-sulfochlorid identifiziert wurde. Aus der wäßrigen Lösung konnte beim Alkalisch-machen keine freie Base, wohl aber das Alkalosalz einer Toluidin-sulfonsäure erhalten werden.

Versuche, diese Verseifungsmethode durch Heranziehung von chlor- bzw. nitro-substituierten Aryliden bzw. durch Variation der Reaktions-Bedingungen so weit auszubauen, daß die Sulfurierung im Basenrest vermieden werden kann, sind im Gange.