

sie dienen — gestützt auf eine möglichst gleichartige Durchführung der Einzelversuche — in erster Reihe zu einem Vergleich untereinander.

Die beobachtete geringe Veränderlichkeit der katalytischen Wirkung während der Katalyse deutet darauf hin, daß auch hier — ähnlich wie wir es auch bereits in anderen Zusammenhängen wiederholt beobachtet haben<sup>11)</sup> — der Methanol-Dampf eine stabilisierende Wirkung ausübt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist es sogar gut vorstellbar, daß ein im Methanol-Dampf bei hohen Temperaturen entwässertes Präparat zu aktiveren Zuständen führt, als dies durch gewöhnliche Alterung bei Zimmer-Temperatur erreicht werden kann.

Prag, Institut für anorgan. u. analyt. Chemie d. Deutschen Techn. Hochschule.

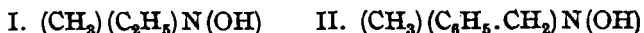
### 358. Jakob Meisenheimer und Heinrich Denner: Versuche zur Spaltung substituierter Hydroxylamine in optisch aktive Isomere.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1932.)

Es ist bekannt, daß alle Versuche, unsymmetrisch substituierte tertiäre Amine in spiegelbild-isomeren Formen zu erhalten, gescheitert sind, daß aber andererseits physikalische Methoden (Bestimmung des Dipolmoments, Messung der Ultrarot-Schwingungen usw.) im Gegensatz zu dem chemischen Befund gebieterisch die pyramidale Anordnung der Valenzen für die Amine fordern. Der Widerspruch zwischen chemischer und physikalischer Erfahrung verschwindet, wenn wir die Annahme machen<sup>1)</sup>, daß die ebene Lagerung der drei Stickstoff-Valenzen, für welche die Nichtexistenz stereoisomerer Amine spricht, nur eine Mittellage darstellt, um welche die Atome im Ammoniak und den Aminen ständig hin- und herschwingen. Mit dieser Annahme aber erhebt sich eine neue Schwierigkeit. Wir müssen fragen: Warum erfolgt das Durchschwingen gerade bei den Aminen so rasch, daß wir Stereoisomere nicht fassen können, und warum nicht ebenso rasch bei den Oximen, denen wir die gleiche pyramidale Anordnung der Valenzen zuschreiben? Eine Erklärungsmöglichkeit, die auf alle Fälle der experimentellen Prüfung wert erschien, war die, daß die Hydroxylgruppe dabei irgendeine Rolle spielen könnte. Aus diesem Grunde haben wir eine Reihe von Hydroxylamin-Derivaten<sup>2)</sup> auf ihre Spaltbarkeit geprüft.

Vom Methyl-äthyl- (I) und Methyl-benzyl-hydroxylamin (II),



die durch Oxydation der entsprechenden sekundären Amine mit Wasserstoff-superoxyd in mäßiger Ausbeute erhältlich sind, konnten Brom-campher-

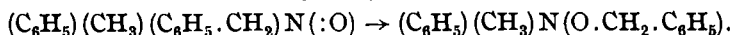
<sup>11)</sup> L. Mitteil.: G. F. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, Ztschr. Elektrochem. **38**, 448 [1932]. — LV. Mitteil.: G. F. Hüttig u. K. Strial, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. (im Druck). — LVII. Mitteil.: G. F. Hüttig u. E. Lehmann, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck).

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer, L. Angermann, O. Finn u. E. Vieweg, B. **57**, 1747 [1924].

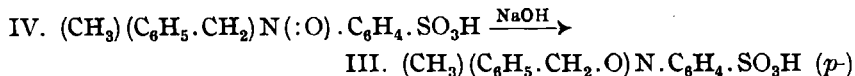
<sup>2)</sup> vergl. J. Meisenheimer und Mitarbeiter, B. **57**, 1745 [1924].

sulfonate und von II auch ein Tartrat in wohlkrystallisierter Form gewonnen werden, eine Andeutung von Spaltbarkeit aber wurde nicht gefunden.

Für solche, in der Hydroxylgruppe unsubstituierte Hydroxylamine besteht indessen die Wahrscheinlichkeit, daß sie zum Übergang in die tautomere Amin-oxyd-Form neigen, was bestimmt eine schnelle Racemisierung zur Folge haben müßte. Es wurde daher auch noch ein Versuch mit einem in der Hydroxylgruppe substituierten Hydroxylamin ausgeführt, und zwar mit der *N*-Methyl-*N*-benzyloxy-sulfanilsäure (III). Diese Säure ist ein am Sauerstoffatom substituiertes Phenyl-hydroxylamin, und solche Stoffe sind erfahrungsgemäß schwierig darzustellen. Die Synthese gelang auf Grund einer früher gemachten Beobachtung, daß Allyl- oder Benzylgruppen enthaltende Amin-oxyde sich beim Erwärmen mit Natronlauge in am Sauerstoff substituierte Hydroxylamine verwandeln:



Das erforderliche Oxyd der *N*-Methyl-*N*-benzyl-sulfanilsäure (IV) wurde aus der *N*-Methyl-*N*-benzyl-sulfanilsäure durch Oxydation mit Benzopersäure in sehr guter Ausbeute gewonnen; die Umlagerung von IV in III:



vollzog sich in befriedigender Weise beim kurzen Erwärmen mit Natronlauge. Daß das Umlagerungsprodukt tatsächlich die angegebene Konstitution III besitzt, folgt daraus, daß Erhitzen mit verd. Salzsäure leicht Abspaltung von Benzaldehyd hervorruft, während das Oxyd IV unter diesen Umständen nicht verändert wird.

Die Säure III liefert ein gut krystallisierendes Salz mit *d*- $\alpha$ -Phenyl-äthylamin, eine Spaltung aber konnte damit nicht erzielt werden.

Im Laufe der Untersuchung bereitete Schwierigkeiten noch die Herstellung der als Ausgangsmaterial für die Säure III benötigten *N*-Methyl-sulfanilsäure. Bei dem Versuch, zu dieser Säure durch Methylierung der Sulfanilsäure mit Dimethylsulfat und Alkali zu gelangen, konnte nur *N*-Dimethyl-sulfanilsäure in reinem Zustande isoliert werden. Dagegen führte die Sulfurierung des *N*-Methyl-anilins zum Ziel. R. Gnehm und Th. Scheutz<sup>3)</sup> erhielten dabei als wesentliche Reaktionsprodukte 2 Säuren, eine vom Zers.-Pkt. 285–290° (*N*-Methyl-metanilsäure) und eine leichter lösliche vom Zers.-Pkt. 243° (*N*-Methyl-sulfanilsäure). Wir fanden, daß die niedriger schmelzende Säure noch ein Gemisch ist, und daß die reine *p*-Säure daraus durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze gewonnen werden kann; der Zers.-Pkt. der reinen Säure liegt bei 250°. Merkwürdig ist, daß der Zers.-Pkt. der *m*-Säure höher liegt als der der *p*-Säure; den klaren Nachweis, daß die Zuteilung der Konstitutionsformeln richtig erfolgt ist, erbrachten wir in der Weise, daß die bei 250° schmelzende Säure durch weitere Methylierung in die aus Sulfanilsäure durch Methylierung erhaltene *N*-Dimethyl-sulfanilsäure umgewandelt werden kann.

Das Ergebnis der Versuche ist dahin zusammenzufassen, daß tertiäre Hydroxylamine eine ebenso geringe Neigung besitzen, in spiegelbild-isomeren Formen aufzutreten, wie tertiäre Amine.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 63, 410 [1901].

### Beschreibung der Versuche.

#### A) *N*-Methyl-*N*-äthyl-hydroxylamin.

10 g Methyl-äthyl-amin werden mit der berechneten Menge 6-proz. Wasserstoffsuperoxyds versetzt und die Temperatur der sich erwärmenden Lösung anfangs durch Kühlen bei 20–30° gehalten. Nach 14-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur wird die klare Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und im Vakuum stark eingeeengt. Man fügt Natronlauge hinzu, äthert die abgeschiedene Base aus und unterwirft sie nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und sorgfältigem Abdestillieren des Äthers in einem Kolonnen-Apparat der Vakuum-Destillation. Zwischen 36° und 38° gehen bei 12 mm 2 g einer einheitlichen, farblosen Flüssigkeit von schwach amin-artigem Geruch über. Rückstand gering.

Das Pikrat fällt aus ätherischer Lösung als gelber, feinkristallinischer Niederschlag aus, der in Alkohol spielend leicht, in Äther schwer und in Petroläther noch schwerer löslich ist. Nach dem Lösen in einem Gemisch von Alkohol-Äther und Ausfällen mit Petroläther zeigt es einen Schmp. von 104–107°.

$C_9H_{13}O_5N_4$  (304.1). Ber. N 18.42. Gef. N 18.77, 18.55.

$\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\beta$ -sulfonat: 1.6 g Methyl-äthyl-hydroxylamin werden mit einer Lösung von 6.6 g  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\beta$ -sulfonsäure in Essigester versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das bald festwerdende Produkt abgesaugt und mit Essigester gewaschen. Das beinahe farblose Salz (4.7 g) hat den Schmp. 92–96°. In Wasser leicht löslich, schwerer in Essigester.

Die Gesamtmenge wurde in der 2–3-fachen Gewichtsmenge siedenden Essigesters gelöst. Die erhaltenen Lösungen waren immer, auch nach 6-maligem Umkrystallisieren, ganz schwach hellgelb gefärbt. Sobald sich aber daraus die ebenso gefärbten Krystalle abgeschieden hatten, hinterblieb eine farblose Mutterlauge. Durch sehr allmähliches Abkühlen der Lösung konnten schöne, große, platte, ganz schwach hellgelb gefärbte Krystalle (4 g) vom Schmp. 97–101° gezüchtet werden; diese ergaben, nochmals aus Essigester umgelöst, 3.2 g vom Schmp. 96–101°.

0.1943 g, in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = +3.16^\circ$ , also  $[M]_D = +314^\circ$ . Die Drehung, die annähernd der eines Salzes der  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\beta$ -sulfonsäure mit einem inaktiven Kation entspricht, war nach 1-tägigem Stehen unverändert; 4-maliges weiteres Umlösen aus Essigester hatte auf Schmelzpunkt und Drehung keinen Einfluß.

$C_{13}H_{14}O_5NBrS$  (386.2). Ber. C 40.38, H 6.26, N 3.63.  
Gef. „ 40.43, 40.51, „ 6.68, 6.52, „ 3.75.

#### B) *N*-Methyl-*N*-benzyl-hydroxylamin.

Das erforderliche Methyl-benzyl-amin wurde nach den Angaben von J. Meisenheimer und E. Kiderlen\*) aus Monomethyl-anilin hergestellt; von der Vorschrift wurde nur insofern abgewichen, als nicht, wie dort, das freie *p*-Nitroso-methyl-benzyl-anilin, sondern dessen gut krystallisierendes salzsaures Salz isoliert wurde.

Das Pikrat des Methyl-benzyl-amins fällt aus Äther sofort als gelber Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 113–116° schmilzt.

$C_{14}H_{14}O_7N_4$  (350.1). Ber. N 16.00. Gef. N 15.96, 16.04.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd: 5 g Methyl-benzylamin (größere Mengen anzuwenden, empfiehlt sich nicht) werden mit der

\*) A. 488, 258 [1924].

1 $\frac{1}{2}$ -fachen berechneten Menge 6-proz. Wasserstoffsuperoxyds (35 g) 10 Stdn. kräftig geschüttelt, über Nacht sich selbst überlassen, am anderen Tage nochmals 10 Stdn. geschüttelt und wieder 14 Stdn. sich selbst überlassen. 24-stdg. Schütteln ohne Unterbrechung ist weniger vorteilhaft. Das Reaktionsprodukt hat sich dann als schwach gelb gefärbtes Öl am Boden des Gefäßes angesammelt, während ursprünglich das in Wasser so gut wie unlösliche Amin die obere Schicht bildet. Das Gemisch wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit viel Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der gelb gefärbte Rückstand im Vakuum (12 mm) destilliert. Dabei werden folgende 2 Fraktionen erhalten: 1. 2.3 g zwischen 110° und 130°; 2. 0.8 g zwischen 130° und 160°. Im Destillationskolben bleibt meistens ein Rückstand von 1–2 g. Der größte Teil der ersten Fraktion geht zwischen 110° und 120° über.

Bei der oben beschriebenen Methode bleibt stets ein Teil desamins (10–15%) unverändert, doch bildet es mit Chlorcalcium eine Anlagerungs-Verbindung und wird so beim Trocknen der ätherischen Lösung vollkommen entfernt.

Die erste Fraktion wird mit etwa der gleichen Gewichtsmenge niedrig siedenden Petroläthers versetzt und stark gekühlt; das Methyl-benzyl-hydroxylamin scheidet sich in farblosen Krystallen ab und schmilzt nach raschem Absaugen in der Kälte und Nachwaschen mit Petroläther bei 41–42°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Methyl-benzyl-hydroxylamin in Petroläther spielend leicht, bei –20° aber schwer löslich.

0.1189 g Sbst.: 0.3058 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O. — 0.1110 g Sbst.: 10.1 ccm trockn. N (17°, 738 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON (137.1). Ber. C 70.02, H 8.09, N 10.22. Gef. C 70.14, H 8.22, N 10.40.

Eine Untersuchung der bei der Oxydation auftretenden Nebenprodukte ergab keine weiteren einheitlichen Produkte (vergl. die Dissertation von H. Denner, Tübingen 1930, S. 21–22).

Saures Tartrat: 5.7 g Methyl-benzyl-hydroxylamin werden mit 6.27 g (1 Mol.) *d*-Weinsäure in alkohol. Lösung versetzt; nach dem Verdunsten des Alkohols krystallisiert der Rückstand allmählich. Nach gutem Abpressen und Nachwaschen mit Essigester verbleiben 10.9 g saures Tartrat, das in Wasser und Alkohol spielend löslich ist. In Essigester ist die Löslichkeit sehr viel geringer, doch tritt beim Sieden mit dem Lösungsmittel Zersetzung ein. Das einzig brauchbare Lösungsmittel ist *n*-Propylalkohol. In der Wärme ist das saure *d*-Tartrat darin sehr leicht löslich, krystallisiert aber aus konzentrierten Lösungen nach dem Erkalten in 2–3 Tagen in feinen, farblosen Krystallen wieder aus. 10.9 g ergaben aus etwa der gleichen Gewichtsmenge *n*-Propylalkohol 7.8 g vom Schmp. 86–91°.

0.1432 g Sbst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = +0.47^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47^\circ$ . — 0.1470 g Sbst., in 5.12 ccm (1 Mol.)  $\frac{1}{10}$ -*n*. Salzsäure gelöst und auf 10 ccm mit Wasser verdünnt:  $\alpha_D = +0.24^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +23^\circ$ .

Weiteres 3-maliges Umkrystallisieren aus *n*-Propylalkohol änderte weder den Schmelzpunkt, noch die Drehung. Das 4-mal umkrystallisierte Salz wurde mit wässriger Sodalösung zerlegt; die mit Äther ausgeschüttelte Base, nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ein schwach gelb gefärbtes Öl, zeigte in Alkohol keine Spur einer Drehung; die Lösung in verd. Salzsäure war ebenfalls völlig inaktiv.

Das saure Tartrat ist ziemlich stark hygroskopisch und wird beim Stehen an der Luft klebrig, was den Schmelzpunkt sehr beeinflusst.

0.1157 g Sbst.: 0.2122 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1123 g Sbst.: 5.05 ccm trockn. N (20.5°, 731 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N (287.2). Ber. C 50.15, H 5.97, N 4.88. Gef. C 50.02, H 6.09, N 5.03.

$\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonat: 2.8 g Methyl-benzyl-hydroxylamin werden mit einer Lösung von 6.3 g  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure in Essigester versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden 2 ccm Wasser zum zurückbleibenden Öl gegeben, worauf es allmählich fest wird. Durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Wasser werden die schön ausgebildeten Krystalle von noch anhaftendem Öl befreit: 4.7 g vom Schmp. 73—79°, die beim Umlösen aus wenig Wasser ihren Schmelzpunkt beibehalten.

0.7580 g Sbst. verloren im Vakuum bei 64° nach 2½ Stdn. 0.0153 g an Gewicht.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>NBrS + ½ H<sub>2</sub>O (457.2). Ber. H<sub>2</sub>O 1.97. Gef. H<sub>2</sub>O 2.02.

0.2253 g luft-trockn. Sbst., in Wasser zu 10 ccm gelöst, 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = +2.69^\circ$ ,  $[M]_D = +273^\circ$ , das ist der für Salze der  $\alpha$ -Brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsäure mit inaktivem Kation gültige Wert.

0.1386 g Sbst.: 4.1 ccm trockn. N (24°, 734 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>NBrS (448.2). Ber. N 3.13. Gef. N 3.28.

### C) *N*-Methyl-*N*-benzyloxy-sulfanilsäure.

Methylierung der Sulfanilsäure<sup>5)</sup>: Eine gesättigte wäßrige Lösung von 50 g sulfanilsaurem Natrium wird mit je 1.1 Mol. Dimethylsulfat und 2-n. Natronlauge geschüttelt. Nach dem Erkalten und einigem Stehen beginnen sich feine, flimmernde Krystalle abzuscheiden, die bei Kühlung in einer Kältemischung sich noch stark vermehren: Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser 17 g fast farbloses dimethyl-sulfanilsaures Natrium; das sich aus wenig Wasser abscheidende Salz enthält zunächst 6 Mol. Krystallwasser, verliert aber an der Luft sehr schnell 2 Mol. unter Verwitterung; das 4 Mol. Wasser enthaltende Salz ist luft-beständig.

0.7250, 0.8210 g luft-trockn. Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.1760, 0.1994 g an Gewicht. — 0.3522 g Sbst.: 0.0816 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NSNa + 4 H<sub>2</sub>O (295.2). Ber. H<sub>2</sub>O 24.41, Na 7.79. Gef. H<sub>2</sub>O 24.28, 24.29, Na 7.50.

Beim Stehen an der Luft nimmt das entwässerte Salz leicht 4 Mol. Krystallwasser wieder vollständig auf.

Das Bariumsaltz ist schwerer löslich; es krystallisiert in Nadeln, die, um eine Verwitterung zu vermeiden, scharf abgepreßt und sofort analysiert wurden.

1.4050 g Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.1310 g an Gewicht.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O (591.7). Ber. H<sub>2</sub>O 9.13. Gef. H<sub>2</sub>O 9.32.

0.3108, 0.3265 g trockn. Sbst.: 0.1343, 0.1410 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba (537.7). Ber. Ba 25.55. Gef. Ba 25.43, 25.52.

Die freie Dimethyl-sulfanilsäure gewinnt man durch Zerlegen des Bariumsalses mit der nötigen Menge Schwefelsäure. Den von E. Bamberger und F. Tschirner<sup>6)</sup> angegebenen Zers.-Pkt. 270—271° findet man nur bei sehr raschem Erhitzen; bei normaler Art des Anheizens liegt der Zers.-Pkt. bei 263°. Den Angaben der genannten Autoren entsprechend, enthält die luft-trockne Säure 1 Mol. Krystallwasser.

<sup>5)</sup> Wir haben — ohne Erfolg — auch die *N*-Acetyl-sulfanilsäure zu methylieren versucht. Dabei stellten wir fest, daß diese Säure sich gut aus Eisessig umkrystallisieren läßt (+ 2 H<sub>2</sub>O) und bei 244° (unt. Zers.) schmilzt.

<sup>6)</sup> B. 32, 1892 [1899].

Bei der

### Sulfurierung des Monomethyl-anilins

folgten wir der Vorschrift von R. Gnehm und Th. Scheutz<sup>3)</sup>. Nach Ausfällung der Schwefelsäure krystallisiert im Falle der Verarbeitung von 150 g Monomethyl-anilin beim Erkalten des auf etwa 600 ccm eingeeengten Filtrats ein erheblicher Teil (80 g) aus, der hauptsächlich aus der schwerer löslichen, nadelförmigen Methyl-metanilsäure besteht, in geringer Menge aber auch die großen Krystallplatten der leichter löslichen Methyl-sulfanilsäure enthält, die nach Möglichkeit ausgelesen werden. Nach weiterem Einengen erhält man noch etwa 125 g Säure-Gemisch. Die Fraktionen werden, jede für sich, weiter aus Wasser umkrystallisiert und die höchst (über 280°) schmelzenden Anteile, Methyl-metanilsäure, abgetrennt. Die niedriger (etwa zwischen 235° und 245°) schmelzenden Fraktionen werden in die Bariumsalze umgewandelt und nunmehr diese aus Wasser fraktioniert krystallisiert. Bei den Bariumsalzen sind die Löslichkeiten umgekehrt: Die schwerst löslichen Fraktionen enthalten die Methyl-sulfanilsäure, die schließlich durch Umlösen aus Wasser rein erhalten wird. Den Zers.-Pkt. fanden wir höher als die Literatur angibt, nämlich bei 250°. Nach den bisherigen Angaben<sup>7)</sup> krystallisiert die Säure wasser-frei. Wir fanden, daß die großen Krystallplatten der Säure an der Luft sehr leicht verwittern, wobei sie sich emaille-artig trüben; sie enthalten zunächst 1 Mol. Krystallwasser.

0.4764 g kurz abgepreßte Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0410 g an Gewicht.  
 $C_7H_9O_3NS + 1H_2O$  (207.2). Ber.  $H_2O$  8.78. Gef.  $H_2O$  8.61.

Der größte Teil der Säure bleibt auch jetzt noch als bei etwa 240° schmelzendes Gemisch; es wird erneut in die Bariumsalze verwandelt usw.

Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht die Dimethyl-sulfanilsäure, die durch ihren Zers.-Pkt. und durch Analyse ihres Na- und Ba-Salzes identifiziert wurde (vergl. S. 1800).

### Benzylie rung der Methyl-sulfanilsäure.

22 g der Säure werden in 40 ccm warmem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Baryt (17 g) neutralisiert. Die klare Lösung wird mit 1.2 Mol. Benzylchlorid (16.3 g) versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Im Laufe einer Stunde wird portionsweise eine 10-proz. Barylösung, enthaltend 20.5 g Baryt, zugegeben und dann noch eine weitere Stunde erhitzt. Das Benzylchlorid ist dann beinahe verschwunden; der Überschuß wird mit Wasserdampf abgeblasen, in die heiße Lösung Kohlensäure eingeleitet und dann vom Bariumcarbonat abfiltriert. Nach dem Erkalten krystallisiert das Bariumsalz der Methyl-benzyl-sulfanilsäure in glitzernden Krystallen aus. Erhalten werden etwa 36 g = 90% d. Th.

0.9871 g luft-trockn. Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0732 g an Gewicht. —  
 0.4018 g Sbst.: 0.1254 g  $BaSO_4$ .  
 $C_{22}H_{29}O_6N_2S_2Ba + 3H_2O$  (743.8). Ber.  $H_2O$  7.26, Ba 18.47. Gef.  $H_2O$  7.41, Ba 18.36.

Methyl-benzyl-sulfanilsäure: Das Ba-Salz wird in der Siedehitze mit Schwefelsäure zerlegt. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert

<sup>7)</sup> R. Gnehm u. Th. Scheutz, Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 412 [1901]; B. Rassow u. W. Döhle, Journ. prakt. Chem. [2] **98**, 209 [1916]; J. Halberkann, B. **54**, 1836 [1921].

allmählich eine Säure vom Zers.-Pkt. 248—250° aus, die sich aus viel Wasser umlösen läßt.

0.5267 g luft-trockn. Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0333 g an Gewicht.

$C_{14}H_{15}O_3NS + 1H_2O$  (295.2). Ber.  $H_2O$  6.10. Gef.  $H_2O$  6.32.

0.1206 g (getrocknet.) Sbst.: 0.2676 g  $CO_2$ , 0.0634 g  $H_2O$ . — 0.1161 g Sbst.: 5.25 ccm trocken. N (16.5°, 745 mm).

$C_{14}H_{15}O_3NS$  (277.2). Ber. C 60.61, H 5.45, N 5.03. Gef. C 60.52, H 5.88, N 5.23.

Natriumsalz der Methyl-benzyl-sulfanilsäure: Eine Lösung von 1 g Methyl-benzyl-sulfanilsäure in Wasser wird mit Natronlauge versetzt, wobei die ganze Lösung erstarrt. Durch Erwärmen kann das Natriumsalz in Lösung gebracht werden und kristallisiert dann beim Erkalten in farblosen Plättchen aus.

0.4341 g luft-trockn. Sbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0663 g an Gewicht.

$C_{14}H_{14}O_3NSNa + 3H_2O$  (353.24<sup>9</sup>). Ber.  $H_2O$  15.30. Gef.  $H_2O$  15.27.

#### Oxyd der Methyl-benzyl-sulfanilsäure (IV).

7.5 g Methyl-benzyl-sulfanilsäure, in der Siedehitze in 100 ccm Eisessig und 70 ccm Wasser (in dieser Mischung ist die Löslichkeit der Säure größer als in Wasser oder Eisessig) gelöst, werden nach dem Erkalten zu 12.5 g etwa 70-proz. Benzopersäure (2 $\frac{1}{2}$ -fache berechnete Menge, in 20 ccm Eisessig gelöst) zugegeben. Nach etwa 5 Min. färbt sich die Lösung schwach blau, nach  $\frac{1}{2}$  Sde. beginnen sich schöne, farblose Krystalle abzuscheiden, und die Farbe der Lösung schlägt nach hellgelb um. Der Niederschlag wird nach 1-tägigem Stehen abgesaugt und mit Eisessig und zuletzt mit Wasser tüchtig gewaschen. So werden in nahezu quantitativer Ausbeute 7.5 g farbloser, schöner Kryställchen vom Zers.-Pkt. 218° erhalten, die in Eisessig schwer, in Wasser etwas leichter löslich sind. Der Zers.-Pkt. der Säure ist sehr scharf und wird durch Umkrystallisieren aus etwa 50-proz. Essigsäure, worin die Substanz am leichtesten löslich ist, nicht verändert.

0.1303 g Sbst.: 0.2736 g  $CO_2$ , 0.0626 g  $H_2O$ . — 0.1228 g Sbst.: 5.3 ccm trocken. N (17°, 739 mm).

$C_{14}H_{14}O_4NS$  (293.2). Ber. C 57.30, H 5.16, N 4.78. Gef. C 57.27, H 5.37, N 4.94.

#### N-Methyl-N-benzyloxy-sulfanilsäure (III).

5 g Amin-oxyd werden in 10 ccm 4-n. Natronlauge gelöst und im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach 15 Min. beginnt die rot gefärbte Lösung sich stark zu trüben, und ein Geruch nach Benzaldehyd macht sich deutlich bemerkbar. Nach 20 Min. erstarrt die ganze Lösung beim Erkalten zu einem Brei winziger Kryställchen, die binnen  $\frac{1}{2}$  Tages merklich grobkrystallinischer werden und sich dann unter Verwendung gehärteter Filter absaugen lassen. Der gelbe Niederschlag wird erst tüchtig mit 4-n. Natronlauge und dann mit Alkohol gewaschen, wobei 3.5 g Substanz beinahe farblos auf dem Filter verbleiben. Die Mutterlauge wird nochmals 15 Min. auf 100° erhitzt und beim Erkalten der Lösung eine weitere Krystallisation von 0.6 g erhalten. Aus Alkohol läßt sich das Natriumsalz ausgezeichnet schön umkrystallisieren.

14.4 g Natriumsalz konnten in 400 ccm Alkohol in der Siedehitze bis auf einen geringen, rot gefärbten Rückstand, von welchem abfiltriert wurde, in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten krystallisierten 12.4 g

<sup>9</sup>) Dieser Zusammensetzung des Na-Salzes nach könnte die Säure mit der von A. Michaelis u. E. Godchaux, B. 23, 558 [1890], identisch sein.

Natriumsalz in farblosen, glitzernden Blättchen aus, die in Wasser spielend leicht, in Methylalkohol bedeutend schwerer und in Natronlauge beinahe unlöslich sind. Die Krystallisations-Fähigkeit aus methylalkohol. Lösung ist sehr gering.

0.7652 g luft-trockn. Stbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0220 g an Gewicht.

$C_{14}H_{14}O_4NSNa + \frac{1}{2}H_2O$  (324.2). Ber.  $H_2O$  2.77. Gef.  $H_2O$  2.80.

0.3330 g getrockn. Stbst.: 0.0730 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{14}H_{14}O_4NSNa$  (315.2). Ber. Na 7.30. Gef. Na 7.10.

Silbersalz: 1.5 g Natriumsalz, in Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 0.8 g Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz krystallisiert bald aus. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser bleiben 1.6 g gut ausgebildete, nicht ganz farblose Krystalle zurück, die sehr licht-empfindlich sind und sich bald braun färben. Das Salz kann auch durch wiederholtes Umlösen aus Wasser, worin es in der Wärme leicht löslich ist, nicht farblos erhalten werden.

0.2016 g Stbst. verbrauchten 5.03 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KCNS-Lösg.

$C_{14}H_{14}O_4NSAg$  (400.1). Ber. Ag 26.96. Gef. Ag 26.91.

Bariumsalz: Wurde durch 4-stdg. Erhitzen des Amin-oxys mit 10-proz. Baryt-lösung auf 100° dargestellt und war nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, worin es erheblich schwerer löslich ist als das Na-Salz, farblos. Die Ausbeuten sind jedoch schlechter als beim Na-Salz.

0.2830 g luft-trockn. Stbst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0066 g an Gewicht.

$C_{28}H_{28}O_8N_2S_2Ba + 1H_2O$  (739.8). Ber.  $H_2O$  2.43. Gef.  $H_2O$  2.33.

0.1350 g getrockn. Stbst.: 0.0436 g  $BaSO_4$ .

$C_{28}H_{28}O_8N_2S_2Ba$  (721.8). Ber. Ba 19.04. Gef. Ba 19.00.

Das *d, l*-[ $\alpha$ -Phenyl-äthyl]-amin-Salz, aus dem Ag-Salz mit *d, l*-[ $\alpha$ -Phenyl-äthyl]-amin-Chlorhydrat gewonnen, krystallisiert aus Wasser in beinahe farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 153—155°.

*d*-[ $\alpha$ -Phenyl-äthyl]-ammoniumsalz: Beim Zusammengeben von 3.31 g *d*-[ $\alpha$ -Phenyl-äthyl]-amin mit einer Lösung von 8.62 g Natriumsalz in 27 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Salzsäure (1 Mol.) sammelt sich unter Selbsterwärmung der Lösung am Boden des Kolbens sofort ein schwach gelb gefärbtes Öl an, das rasch krystallisiert. Nach völligem Erkalten wird das Salz abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 10.8 g nicht ganz farblose Krystalle, die bei 135—138.5° schmelzen. Das Salz ist in Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Wasser erheblich schwerer und in Essigester sehr schwer löslich. Beim Umlösen aus diesen Mitteln wurde der Schmp. 137—140° erreicht; Drehung und Schmp. blieben beim Umkrystallisieren aus allen genannten Lösungsmitteln konstant.

0.4141 g Stbst., in Alkohol zu 10 ccm gelöst, 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = +0.368^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +4.44^\circ$ ,  $[M]_D = +18.4^\circ$ .

0.1231 g Stbst.: 0.2868 g  $CO_2$ , 0.0730 g  $H_2O$ . — 0.1245 g Stbst.: 7.8 ccm trockn. N (22.5°, 730 mm).

$C_{22}H_{28}O_4N_2S$  (414.3). Ber. C 63.72, H 6.33, N 6.76. Gef. C 63.54, H 6.63, N 6.95.

Die Zerlegung des Salzes mit Natronlauge lieferte ein völlig inaktives Na-Salz.

### Oxyd der *N*-Methyl-*N*-benzyl-metanilsäure.

Methyl-benzyl-metanilsäure, nach den Angaben von R. Gnehm und Th. Scheutz<sup>9)</sup> dargestellt, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus etwa 70-proz. Essigsäure bei 148—152° (obige Autoren geben keinen Schmelzpunkt an).

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 63, 418 [1901].

Beim Zusammengeben der Lösungen von 5 g Säure in 50 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser und 7 g etwa 70-proz. Benzopersäure in 5 ccm Eisessig trat bald eine vorübergehende Violettfärbung auf, die nach 2 Stdn. in hellgelb umgeschlagen war. Die klare Lösung wurde nach 7-tägigem Stehen im Vakuum fast zur Trockne eingengt, das Auskrystallisierte abgesaugt, mit Äther, mit Chloroform und nochmals mit Äther zur Entfernung der Benzoe- und Benzopersäure gewaschen. Es blieben 4.6 g einer farblosen Verbindung zurück, die sich bei 150° bräunte und bei 162—168° zersetzte. Beim Umkrystallisieren von 1 g aus Wasser wurden 0.8 g vom Zers.-Pkt. 180—183° erhalten.

0.2870 g luft-trockn. Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0.0167 g an Gewicht.

$C_{14}H_{18}O_4NS + 1H_2O$  (311.2). Ber.  $H_2O$  5.79. Gef.  $H_2O$  5.82.

0.1380 g getrockn. Subst.: 0.2891 g  $CO_2$ , 0.0702 g  $H_2O$ . — 0.1232 g getrockn. Subst.: 5.25 ccm trockn. N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{18}O_4NS$  (293.2). Ber. C 57.30, H 5.16, N 4.78. Gef. C 57.14, H 5.69, N 4.85.

0.5 g vom Zers.-Pkt. 180—183° wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Kochen der klaren Lösung trat plötzlich eine Trübung auf. Jedenfalls wird dabei Krystallwasser abgegeben, und die schwerer lösliche, wasser-freie Verbindung fällt aus. Aus der rasch filtrierten Lösung krystallisierten beim Erkalten 0.4 g vom Zers.-Pkt. 200° aus. Die Substanz war jetzt lösungsmittel-frei.

0.1256 g Subst.: 0.2627 g  $CO_2$ , 0.0628 g  $H_2O$ . — 0.1283, 0.1242 g Subst.: 5.2, 5.05 ccm trockn. N (19°, 738 mm; 19°, 736 mm).

$C_{14}H_{18}O_4NS$  (293.2). Ber. C 57.30, H 5.16, N 4.78. Gef. C 57.04, H 5.60, N 4.60.

Durch erneutes Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Verbindung vom Zers.-Pkt. 182—184° zurückerhalten.

### 359. Hans Pringsheim und Harry Weiß: Über die Kryoskopie von Glykogen und Inulin in Acetamid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1932.)

Im Laufe der letzten zwei Jahre haben wir unsere früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Kryoskopie von Glykogen und Inulin, unterstützt von den HHrn. Burmeister, Ganzlin und Bondi und in dauernder Verständigung mit den HHrn. Reilly und Donovan in Cork, fortgesetzt und den Versuch gemacht, eine möglichste Vermeidung aller Fehlerquellen zu erreichen. Diese können betreffen einmal die kryoskopische Bestimmung an sich und andererseits den Reinheits-Zustand der zu prüfenden Polysaccharide.

Was die Bestimmung der Gefrierpunkts-Depression betrifft, so verwandten wir ein bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Alkohol-Äther umkrystallisiertes und bei 78° über Phosphorpentoxyd bei 14 mm getrocknetes Acetamid. Die Bestimmung wurde in einem nur mit Glasschliffen verschlossenem Apparat mit eingeschmolzenem Beckmann-Thermometer vorgenommen; sie lieferte bei Rohrzucker als Prüfsubstanz ein mit der Theorie gut übereinstimmendes Molekulargewicht (ber. 342, gef. 338) bei einer Unterkühlung von  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ °, die in allen unseren Bestimmungen eingehalten wurde. Die Lösung der Substanzen dauerte bei laufendem Rührer ca.  $\frac{1}{4}$  Stde. Eine Verbesserung bestand darin, daß wir zum Aufschmelzen

<sup>1)</sup> B. 62, 2378 [1929], 63, 1096, 1093, 2636, 3210 [1930].