2. durch Umsetzung von Theophyllinnatrium mit der ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters.

Die Theophyllinverbindung des *Lithiumsalzes* der ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters ist in Wasser sowie in heißem Alkohol leicht löslich.

Über ω -Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-amino-phenylesters und ihre Derivate;¹⁾

von J. Abelin.

[II. Mitteilung.]

In der vorhergehenden Mitteilung wurden einige ω -Alkylsulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters nebst einigen ihrer pharmakologisch interessanten Derivate beschrieben. Es wurde nun weiter versucht, die ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters nicht durch Kondensation des Formaldehydnatriumbisulfits mit dem p-Amidosalol, sondern nach dem Salolprinzip von Nencki aus Salicylsäure und der ω -Methylsulfonsäure des p-Amidophenols bei Gegenwart von Phosphoroxchlorid gemäß folgender Gleichung:

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

darzustellen. Die Versuche führten nicht zum gewünschten Ziel, da die ω -Methylsulfonsäure des p-Amidophenols durch das Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur zersetzt wird.

Es wurden außerdem die höher molekularen Aldehydbisulfite sowohl der aliphatischen, als auch der aromatischen Reihe auf ihr Verhalten Aminen gegenüber untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, daß die Beständigkeit der ω -Alkyl- bzw. Arylsulfonsäuren der aromatischen Amine mit steigendem Molekulargewicht der Aldehydkomponente abnimmt. Beim p-Amidosalol liegen die Verhältnisse wie folgt: die ω -Methylsulfonsäure des p-Amidosalols (bzw. deren Natriumsalz) ist vollkommen beständig. Viel unbeständiger sind die Salze der entsprechenden ω -Äthyl- und Propylsulfonsäuren. Die Alkalisalze der ω -Amylsulfonsäure sind schon in solchem Maße unbeständig, daß sie nicht rein erhalten werden konnten. Auch scheint Substitution im Aldehydrest die Beständigkeit der ω -Sulfonsäuren zu vermindern; Acetaldehydbisulfit reagiert mit dem p-Amidosalol, dagegen gibt Chloraldehydbisulfit und p-Amidosalol keine wohldefinierte Verbindung.

Von den aromatischen Aldehydbisulfiten reagiert am besten Benzaldehydbisulfit. Substitution im Phenylrest setzt die Beständigkeit der ω -Sulfonsäure herab: Salicylaldehydbisulfit gibt keine dem Benzaldehyd analoge Kondensation mit dem p-Amidosalol.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den ω -Sulfonsäuren des p-Amidophenols und des p-Phenetidins. Die hier gemachten Beobachtungen über die Beständigkeit der verschiedenen ω -Sulfonsäuren der Amine stehen im besten Einklang mit den Versuchen von Kerp¹⁾ über die Aldehydbisulfite.

Nach Kerp erleiden die Aldehydbisulfite in wäßriger

¹⁾ Kerp, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt Berlin, 21, 180.

Lösung eine hydrolytische Spaltung, deren Grad — abgesehen von der Konzentration und der Temperatur — von der Natur des betreffenden Aldehydes abhängt. So hydrolysiert beim Auflösen in Wasser eine $\frac{1}{30}$ n-Formaldehydnatriumbisulfitlösung zu 0,155 Proz., eine $\frac{1}{30}$ n-Acetaldehydnatriumbisulfitlösung zu 0,71 Proz., eine $\frac{1}{30}$ n-Benzaldehydnatriumbisulfitlösung zu 4,90 Proz. Das Verhältnis der hydrolytischen Spaltungen dieser Aldehyde ist wie 1:4,6:31,6.

Kerp hat auch die Dissoziationskonstanten dieser Aldehydbisulfitlösungen bestimmt. Er fand folgende Werte: bei einer $\frac{1}{30}$ n-Formaldehydnatriumbisulfitlösung ist $K = 0,11 \cdot 10^{-6}$, bei einer $\frac{1}{30}$ n-Acetaldehydnatriumbisulfitlösung ist $K = 2,06 \cdot 10^{-6}$, bei einer $\frac{1}{30}$ n-Benzaldehydnatriumbisulfitlösung ist $K = 1,10 \cdot 10^{-4}$. Das Verhältnis ist wie 1:20:875.

Das Acetaldehydnatriumbisulfit und das Benzaldehydnatriumbisulfit sind also in ihren Lösungen viel stärker hydrolytisch gespalten als das Formaldehydnatriumbisulfit. Das gleiche Bild zeigen auch die entsprechenden ω -Sulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und des p-Phenetidins. Die Alkalisalze der ω -Methylsulfonsäure des p-Amidosalols sind in Wasser klar löslich und reagieren neutral; die wäßrigen Lösungen der ω -Äthylsulfonsäuresalze des p-Amidosalols bleiben nur kurze Zeit klar und geben bald eine Trübung, die mit dem Auftreten eines intensiven Geruches nach Acetaldehyd verbunden ist. Die Alkalisalze der ω -Benzylsulfonsäure des p-Amidosalols werden vom Wasser noch schneller zersetzt, und es gelingt unter keinen Umständen, die Kondensation des Benzaldehydnatriumbisulfits mit dem p-Aminophenylester der Salicylsäure in wäßriger Lösung durchzuführen. Am besten geht die Reaktion in einer wäßrig-alkoholischen Lösung von ganz bestimmter Konzentration vor sich. Die Alkalisalze der ω -Methylsulfonsäure des p-Phenetidins hydrolysieren sehr wenig, die der ω -Benzylsulfonsäure dagegen sehr stark.

Die ω -Alkyl- (Methyl-, Äthyl-, Propyl-) und die ω -Benzylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters und des p-Phenetidins unterscheiden sich in ihrem Verhalten Eisenchlorid gegenüber: die ω -Alkylsulfonsäuren geben violette oder rotviolette Färbungen, die ω -Benzylsulfonsäuren geben meistens braun gefärbte Niederschläge; eine schwache Violettfärbung tritt erst nach längerer Zeit ein.

Ebenso wie der p-Aminophenylester der *Salicylsäure* lassen sich auch die p-Aminophenylester der *Kresotinsäuren* mit Formaldehydnatriumbisulfit zu den entsprechenden ω -Methylsulfonsäuren kondensieren. Die entstehenden Salze sind beständig, wasserlöslich und gut krystallisierend.

Aus der ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters und dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon gelingt es, unter bestimmten Umständen salzartige Verbindungen zu erhalten.¹⁾ Anders verläuft diese Reaktion mit dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (Antipyrin). Es entsteht dabei ebenfalls eine salzartige Verbindung, aber *merkwürdigerweise nicht mit dem Antipyrin, sondern mit dem p-Amidosalol*:

p-Amidosalolverbindung der ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters.

Analog verläuft die Reaktion bei der ω -Methylsulfonsäure des p-Phenetidins. Der Unterschied besteht nur darin, daß die ω -Methylsulfonsäure des p-Phenetidins sowohl bei Gegenwart von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, als auch bei Gegenwart von

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon das p-Phenetidinsalz der ω -Methylsulfonsäure des p-Phenetidins

bildet.

Die Reaktion ist im experimentellen Teile näher beschrieben.

Natriumsalz der ω -Methylsulfonsäure des p-Amidophenols,

27 g p-Amidophenol puriss. Merck, 52 g Formaldehydbisulfit und 50 g Wasser wurden auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten erwärmt. Die dunkel gefärbte Lösung wurde heiß filtriert und nach kurzer Zeit (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltriert. Dieselben wurden schnell auf Ton und Filtrierpapier getrocknet und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise vollkommen farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. Die Reinheit des Produktes hängt namentlich von den Mengenverhältnissen zwischen p-Amidophenol, Formaldehydnatriumbisulfit und Wasser, vor allem aber von der Dauer des Erhitzens des Gemisches und der Schnelligkeit der weiteren Verarbeitung ab.

Als gutes Kriterium für die Reinheit des erhaltenen Produktes dient seine vollkommene Farblosigkeit; es ist dann an der Luft ziemlich beständig, während auch nur ganz schwach verunreinigte Proben rasch eine Dunkel-färbung annehmen und sich weiter zersetzen.¹⁾

¹⁾ Nach den Angaben der Patentschrift 69707 [Ber. d. d. chem. Ges. 26, 650 (1893)] erhält man Bisulfitverbindungen der Methylenamidophenole, indem man die Amidophenole in Gegenwart von Natronlauge mit Formaldehyd kondensiert und auf die erhaltenen

Während sich bekanntlich das p-Amidophenol und seine substituierten Derivate in alkalischer Lösung an der Luft rasch schwärzen, bleibt eine mit konz. Natronlauge alkalisch gemachte Lösung des Natriumsalzes der ω -Methylsulfonsäure des p-Amidophenols auch bei öfterem Umschütteln vollkommen hell. Erst nach mehrstündigem Stehen tritt ganz allmählich eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein.

Dagegen wird die Substanz in saurer Lösung leicht oxydiert. Eisenchlorid (10 Proz.) erzeugt eine vorübergehende Grün-, Blau- und schließlich eine intensive Violett-färbung. Kaliumbichromat und Schwefelsäure rufen eine bordeauxrote Färbung hervor.

Das Salz wird bei etwa 90° braun gefärbt, bei weiterem Erhitzen tritt Verkohlung ein. Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Zur Analyse kam ein bei 110° getrocknetes Produkt.

0,4081 g	gaben	0,1208	Na ₂ SO ₄ .
0,4170 g	„	0,1375	Na ₂ SO ₄ .
0,2050 g	„	12,0 ccm	Stickgas bei 19° und 722 mm Druck.
0,1997 g	„	0,2072	BaSO ₄ .

	Ber. für C ₇ H ₅ NSNa	Gef.
N	6,22	6,50
S	14,23	14,25
Na	10,02	10,15 9,60

Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes fallen Mineralsäuren die freie ω -Methylsulfonsäure des p-Amidophenols in Form von prachtvollen glänzenden Blättchen aus, die in Wasser sowie in Alkohol gut löslich sind.

Schiff'schen Basen die Bisulfite einwirken läßt. Man soll dabei Verbindungen vom Typus

erhalten.

Nach den Angaben des D. R.-P. 70541 [Ber. d. d. chem. Ges. 26, 968 (1893)] sollen dieselben Methylbisulfidverbindungen auch bei der Einwirkung von oxymethylsulfonsauren Salzen auf die Amidophenole entstehen.

Bei den Versuchen zur Darstellung der ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters nach dem Salolprinzip von Nencki wurden molekulare Mengen Salicylsäure und Natriumsalz der ω -Methylsulfonsäure des p-Amidophenols unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 125—130° im Ölbade erhitzt. Es trat eine lebhafte Salzsäureentwicklung auf, gleichzeitig machte sich auch ein intensiver Geruch nach *schwefliger Säure* bemerkbar, was auf eine Zersetzung hindeutete. Das Reaktionsprodukt enthielt beträchtliche Mengen unveränderter Salicylsäure.

Die ω -Amyl- und die Trichloräthylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters konnten wegen der Unbeständigkeit der entsprechenden Natriumbisulfite in reinem Zustande nicht erhalten werden. Die Bindung zwischen dem Valeraldehyd und dem Bisulfit ist sehr locker, die Verbindung besitzt auch in trockener Form einen deutlichen Aldehydgeruch, ihre wäßrige Lösung ist trüb und zeigt an der Oberfläche Tröpfchen von Valeraldehyd. Die Kondensation des Valeraldehydbisulfites mit dem p-Amidosalol verläuft daher nicht glatt. Wenn auch die von Schiff¹⁾ gemachte Annahme, daß die Aldehydbisulfite von organischen Basen zerlegt werden, keine allgemeine Gültigkeit hat, so scheint sie doch beim Valeraldehydbisulfit eine Bestätigung zu finden. Die wahrscheinlichste Annahme ist die, daß neben der Bildung der ω -Sulfonsäure auch Schiffsche Basen aus dem abgespaltenen Aldehyd und dem Amin entstehen. In der Tat ergaben die Natriumbestimmungen immer zu kleine Werte.

Aus Valeraldehydbisulfit und dem Salicylsäure-p-aminophenylester wurde ein Produkt erhalten, das aus der 10fachen Menge 45—50prozentigem Alkohol in schneeweißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisierte. Zersetzungsp. 126—127°. Das Produkt sersetzt sich

¹⁾ Schiff, diese *Annalen* **140**, 125.

an der Luft, wobei ein deutlicher Valeraldehydgeruch auftritt.

Bei den Versuchen, das *Chloraldehydnatriumbisulfid* mit dem *p*-Amidosalol zu vereinigen, wurde ein *halogenfreies* Produkt erhalten, das sich bei 155° zersetzte.

Von den *aromatischen* Aldehydbisulfiden reagiert am glattesten das Benzaldehydbisulfid. Die entstehenden ω -Benzylsulfonsäuren sind in trockner Form beständig, werden aber durch Wasser sehr leicht zerlegt.

*Natriumsalz der ω -Benzylsulfonsäure des Salicylsäure-
p-aminophenylesters.*

5 g Salicylsäure-*p*-aminophenylester (Schmelzp. 152 bis 153°) werden in etwa 40 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur suspendiert und mit einer Lösung (bzw. Suspension) von 8,5 g Benzaldehydbisulfid in 30—35 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wird kurze Zeit (etwa 2 Minuten) auf einem kochenden Wasserbade erwärmt, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Dieselbe wird heiß filtriert und stehen gelassen. Das ausgeschiedene Salz wird mehrmals aus der 8—10fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, bis das Produkt nicht mehr nach Benzaldehyd riecht. Es kommt dabei oft vor, daß sich beim Umlösen zuerst ein flockiger Niederschlag abscheidet und erst dann die eigentliche Krystallisation eintritt. In diesem Falle verfährt man so, daß man die heiß filtrierte Lösung einige Zeit stehen läßt, die ausgeschiedenen Flocken schnell abfiltriert und dann das Filtrat sich selbst überläßt. Farblose Nadeln, die sich bei 117 — 119° unter Gasbildung zersetzen. Wasser ruft Hydrolyse hervor, Säuren erzeugen eine gelbliche ölige Fällung, die erst nach einiger Zeit krystallinisch wird. Durch Versetzen mit konz. Natronlauge entsteht eine voluminöse

Fällung, gleichzeitig tritt ein deutlicher Benzaldehydgeruch auf. Die wäßrige Lösung des Salzes reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, gibt aber zum Unterschiede von den anderen untersuchten ω -Methylsulfonsäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters keine *Rotviolett-färbung mit Eisenchlorid*. Man erhält vielmehr mit Eisenchlorid einen bräunlichen Niederschlag, der nach 3—5 Minuten in Lösung geht. Die Flüssigkeit färbt sich braun und nach einiger Zeit violett. Bei der Darstellung des Natriumsalzes der ω -Benzylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters muß die Anwendung von Natriumacetat vermieden werden, da dieses infolge seiner alkalischen Reaktion das Benzaldehydbisulfit sehr leicht zerlegt.

0,5210 g gaben 0,081 Na_2SO_4 .

0,410 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 16° und 720 mm Druck.

0,1865 g „ 0,3725 CO_2 und 0,0651 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NSNa} + \text{H}_2\text{O}$

Gef.

C	54,67	54,47
H	3,64	3,88
N	3,19	3,11
Na	5,24	5,04

Natriumsalz der ω -Benzylsulfonsäure des p-Phenetidins,

7 g p-Phenetidin werden in 21 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 15 g Benzaldehydnatriumbisulfit in 35 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird auf einem kochenden Wasserbade 1—2 Minuten erwärmt, sofort filtriert und stehen gelassen. Für die Analyse wurde das Produkt viermal aus der sechsfachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Das auf diese Weise gereinigte Salz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei $132\text{—}133^\circ$.

Der Eintritt des ω -Benzylsulfonsäurerestes in das Molekül des Phenetidins bedingt eine ganze Reihe neuer chemischer Reaktionen, die das Natriumsalz der ω -Ben-

zylsulfonsäure des p-Phenetidins von anderen p-Phenetidin- oder p-Amidophenolderivaten unterscheiden lassen. In wäßriger Lösung hydrolysiert das Natriumsalz und gibt eine milchig trübe Opaleszenz.

Eisenchlorid erzeugt zuerst keine Trübung. Erst beim Umschütteln des Gemisches treten verschiedene Färbungen auf und die Lösung nimmt zuletzt eine deutliche Violettfärbung an. Chlorkalklösung erzeugt keine Färbung; werden aber nachträglich 2 ccm 1prozentiger Carbollösung zugesetzt, so entsteht bald eine blaue bis grüne Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak viel intensiver wird. 4—6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1—2 Tropfen 10prozentiger Kaliumbichromatlösung erzeugen eine blaugrüne Färbung, die bei weiterem Zutropfen von Kaliumbichromat zuerst rot, und dann prachtvoll violett wird. Bromwasser ruft keine Färbung hervor. Die alkalische Lösung des Natriumsalzes färbt sich an der Luft *nicht*. (Unterschied von dem gewöhnlichen Verhalten der p-Amidophenol- und Phenetidin-derivate.)

0,2525 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 19° und 716 mm Druck.

0,5098 g „ 0,1025 Na₂SO₄.

0,1850 g „ 0,3503 CO₂ und 0,0805 g H₂O.

Ber. für C ₁₅ H ₁₆ O ₄ NSNa + H ₂ O		Gef.
C	51,87	51,65
H	4,61	4,83
N	4,26	4,04
Na	6,63	6,52

Eine Wasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes nicht ausgeführt werden.

Salzsaures Salz des p-Aminophenylesters der o-Kresotinsäure.

Aus dem p-Aminophenylester der o-Kresotinsäure durch 3ständiges Kochen mit 5prozentiger alkoholischer Salzsäure. Krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure. Farblose Nadeln, hydrolysiert leicht, schwer löslich in Alkohol. Wird bei 170° braun gefärbt, bei 223—224° tritt vollkommene Zersetzung ein.

0,1937 g gaben 9,4 ccm Stickgas (über H₂O) bei 20° und 721 mm Druck.

0,207 g, suspendiert in 150 ccm H₂O, verbrauchten bei der Titration unter Anwendung von Lackmus als Indikator 7,5 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₃ NH ₂ ·HCl	Gef.
N	5,00	5,23
HCl	13,06	13,33

Salzsaures Salz des p-Aminophenylesters der m-Kresotinsäure.

Die *p*-Aminophenylester der *o*- oder *m*-Kresotinsäure können entweder durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen¹⁾ oder durch Behandeln der Acetyl-*p*-aminophenylester der *o*- oder *m*-Kresotinsäure mit 5prozentiger alkoholischer Salzsäure erhalten werden. Die freien Basen zersetzen sich leicht, dagegen sind ihre salzsauren Salze ziemlich beständig. Der *p*-Aminophenylester der *p*-Kresotinsäure ist sehr unbeständig und konnte daher nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Die Reinigung durch Überführung in das salzsaure Salz ergab ebenfalls kein befriedigendes Resultat.

Farblose Nadeln, färbt sich gegen 180° rot und wird bei 222° vollkommen zersetzt.

0,2035 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 18° und 720 mm Druck.

0,2072 g, in 150 ccm Wasser suspendiert, verbrauchten bei der Titration unter Anwendung von Lackmus 73,8 ccm $\frac{n}{100}$ n-NaOH.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₃ NH ₂ ·HCl	Gef.
N	5,00	5,24
HCl	13,06	12,98

Natriumsalz der ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters der o- oder m-Kresotinsäure,

40 g *p*-Aminophenylester der *o*- oder *m*-Kresotinsäure, 50 g Formaldehydnatriumbisulfit, 100 ccm Wasser, 150 ccm Alkohol und etwa 10 g Natriumacetat werden bis zur Auflösung erhitzt, filtriert und stehen gelassen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird

¹⁾ D. R.-P. 70714.

die Substanz analysenrein erhalten. Das Natriumsalz ist in Wasser, besonders bei schwachem Erwärmen, leicht, in Alkohol und Aceton schwer löslich.

Natriumsalz der ω -Methylsulfonsäure des p -Aminophenylesters der ortho-Kresotinsäure.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt beim Versetzen mit einigen Tropfen Eisenchlorid zuerst eine vorübergehende Violett- und dann eine deutliche Grünfärbung. Beim Stehen an der Luft verschwindet die Färbung allmählich, man erhält einen grauen und dann einen fast farblosen Niederschlag. Bromwasser ruft eine Violettfärbung hervor. Das Salz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. Beim Erhitzen im Capillarrohr wird es bei 205—210° schwach gefärbt und bei 221—222° unter Gasentwicklung vollkommen zersetzt.

0,5232 g verloren bei 4—8 stündigem Erhitzen auf 100—105°
0,0240 g Wasser.

0,5060 g gaben 0,0940 Na_2SO_4 .

0,2555 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.

0,1980 g „ 0,3480 CO_2 und 0,0765 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NSNa} + \text{H}_2\text{O}$

Gef.

C	47,75	47,88
H	4,24	4,29
N	3,71	4,00
Na	6,11	6,03
H_2O	4,77	4,60

Natriumsalz der ω -Methylsulfonsäure des p -Aminophenylesters der m-Kresotinsäure.

Die wäßrige Lösung gibt mit einigen Tropfen Eisenchlorid zuerst eine Violettfärbung und dann eine Trübung. Bromwasser erzeugt eine Violettfärbung. Wird bei 120° schwach gelb gefärbt, bei 226—227° tritt unter Orange- färbung und Gasentwicklung vollkommene Zersetzung ein.

0,5215 g verloren bei 110° 0,0255 g Wasser.

0,5135 g gaben 0,0935 Na_2SO_4 .

0,2080 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{14}O_6NSNa + H_2O$		Gef.
N	3,71	4,06
Na	6,11	5,91
H ₂ O	4,77	4,88

*ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters
der o-Kresotinsäure.*

Aus dem Natriumsalz durch Versetzen mit Säuren. Farblose, glänzende Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich. Eisenchlorid erzeugt eine rot-violette Färbung. Färbt sich bei 104° rot, die Farbe verschwindet aber bei weiterem Erhitzen. Vollkommene Zersetzung und Gasentwicklung tritt bei 134—136° ein. Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

0,1987 g gaben 7,3 ccm Stickgas bei 18° und 724 mm Druck.

0,1873 g „ 0,3503 CO₂ und 0,0846 H₂O.

0,1910 g „ 0,3567 CO₂ „ 0,0846 H₂O.

Eine Wasserbestimmung konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure nicht ausgeführt werden.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_6NS + H_2O$		Gef.
C	50,70	51,01 50,87
H	4,79	5,02 4,92
N	3,95	4,10

*ω-Methylsulfonsäure des p-Aminophenylesters
der m-Kresotinsäure,*

Nadeln. Zersetzungsp. 133—134°.

Aus dem 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon bzw. aus dem Hexamethylentetramin und der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters erhält man die entsprechenden salzartigen Verbindungen, dagegen gelingt es nicht, das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (Antipyrin) mit der ω-Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters zu vereinigen.

Werden molekulare Mengen von Antipyrin und der ω-Methylsulfonsäure des p-Amidosalols in Wasser zu-

sammengebracht und schwach erwärmt, so entweicht schweflige Säure, das Gemisch färbt sich gelb und es entsteht eine halbfeste, gelb gefärbte Masse, die beim weiteren Erwärmen unter fortwährender Abgabe von SO_2 farblos und fest wird. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol und Wasser erhält man ein farbloses, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich ist. Wird es an der Luft liegen gelassen, so färbt es sich nach 24–48 Stunden gelblich. Das Rohprodukt läßt sich aus Alkohol und Wasser umkrystallisieren. Man erhält farblose Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser die Antipyrinreaktion nicht mehr geben und einen konstanten Zersetzungsp. von 149° zeigen.

Dasselbe Produkt erhält man auch, wenn man molekulare Mengen von Antipyrin und ω -Methylsulfonsäure des p-Amidosalols in Alkohol unter Zusatz von Wasser erwärmt. Auch in diesem Falle entweicht schweflige Säure und die Lösung nimmt eine Gelbfärbung an. Gelingt es durch längeres Erwärmen auf dem Drahtnetz und abwechselnden Zusatz von Alkohol und Wasser eine vollkommen klare Lösung zu erzielen, so scheidet dieselbe beim Erkalten farblose Nadeln aus, die sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser bei 149° zersetzen. Nach eingehender Untersuchung dieses Körpers, seiner Aufspaltung und Verfolgung seiner Reaktionen ist es gelungen, seine Konstitution aufzuklären und dieselbe durch seine Synthese zu bekräftigen. *Der Körper ist kein Antipyrinderivat, sondern er stellt eine salzartige Verbindung zwischen der freien Base des p-Amidosalols und der ω -Methylsulfonsäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters dar¹⁾:*

¹⁾ Gemeinsam mit Dr. M. Perelstein konnte nachgewiesen werden, daß analog auch die Reaktion zwischen p-Phenetidin und

Die Verbindung gibt die Formaldehydreaktion, reduziert ammoniakalische Silberlösung und wird beim Versetzen mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat, oder bloß beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung des p-Amidosalols vom Schmelzp. 151—152° zerlegt. Sie löst sich klar in Natronlauge auf und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung verseift. Die beiden dabei entstehenden Komponenten, die Salicylsäure und der p-Amidophenylrest, lassen sich leicht nachweisen. Die Salicylsäure durch ihren Schmelzp. von 159°, Violettfärbung mit Eisenchlorid und Krystallform, der p-Amidophenylrest durch die bekannte Indophenolreaktion. Die mehrmals aus Alkohol plus Wasser umkrystallisierte Verbindung wurde analysiert.

- I. 0,1965 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 15° u. 718 mm Druck.
 II. 0,1990 g „ 9,4 ccm „ „ 19° „ 720 „ „

0,2630 g gaben 0,1095 BaSO₄.

0,1825 g „ 0,3935 CO₂ und 0,0860 H₂O.

	Ber. für C ₂₇ H ₂₄ O ₉ N ₄ S	Gef.
C	58,70	58,80
H	4,35	4,42
N	5,07	5,28 5,35
S	5,80	5,71

der ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins verläuft. Aus der ω-Methylsulfonsäure des p-Phenetidins (D. R.-P. 209695) entsteht beim Erwärmen in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung unter Schwefeldioxydentwicklung ein Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser einen Zersetzungsp. von 140° hat.

0,2010 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 16° und 700 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₁ O ₆ N ₂ S	Gef.
N	7.61	7,73