

176. R. Escales: Ueber das Verhalten von Phenylhydrazin gegen Sulfinssäuren.

(Eingegangen am 22. März.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Tiemann.]

Mischt man die wässrigen Lösungen von Benzolsulfinssäure und salzsaurem Phenylhydrazin, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt; beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt ganz allmählich eine Trübung und Abscheidung von Krystallen ein, sofort und vollständiger geht die Reaktion vor sich auf Zusatz einer ziemlichen Menge concentrirter Salzsäure zu der erwärmten Lösung. Das richtige Verhältniss der beiden Agentien ist 1 Molekül Hydrazin auf 3 Moleküle Sulfinssäure. Das abfiltrirte Reaktionsprodukt bestand aus weissen Krystallblättchen und stellte eine ziemlich rein aussehende Masse dar, so dass es direkt analysirt wurde.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57.3	57.0	—	—	— pCt.
H	4.7	4.26	—	—	— „
N	6.8	6.3	6.4	6.5	5.6 „
S	19.3	—	—	—	— „

Hieraus berechnet sich ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{22}N_2S_3O_4$  für den die Theorie C 57.8, H 4.4, N 5.6, S 19.3 verlangt.

Allein es liess sich aus dieser empirischen Formel keine Konstitution für eine Verbindung aufstellen, die den beiden Agentien entsprochen hätte. Ausserdem variirte der Schmelzpunkt des Produktes bei den verschiedenen Darstellungen bedeutend, so dass die Vermuthung nahe lag, es möchte hier ein Gemisch vorliegen.

Um jede eventuelle Zersetzung auszuschliessen, wurde die erhaltene Substanz in der Kälte mit absolutem Aether extrahirt, und durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation gelang es, zwei Bestandtheile daraus zu isoliren und so jenes für eine einheitliche Verbindung gehaltene Reaktionsprodukt als ein Gemisch zweier Körper zu identificiren.

Der in Aether leicht lösliche Bestandtheil stellte nach dem Verdunsten des Aethers eine mehr amorphe Masse dar, aus der durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem die Substanz leicht löslich ist, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 44—45° erhalten wurden. Die Löslichkeit der Verbindung, der Schmelzpunkt sowie die analytischen Resultate zeigten, dass dieser Körper identisch sei mit

dem von Otto auf anderm Wege erhaltenen Benzoldisulfoxyd<sup>1)</sup>  
 $C_6H_5S \cdots SO_2C_6H_5$ .

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{10}S_2O_2$	
C	57.2	57.6	pCt.
H	4.1	4.0	»
S	25.6	25.6	»

Der in Aether unlösliche Theil des Gemisches wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147° erhalten.

Gefunden			
C	57.22	57.82	— — pCt.
H	4.92	4.87	— — »
N	—	—	11.6 11.55 »

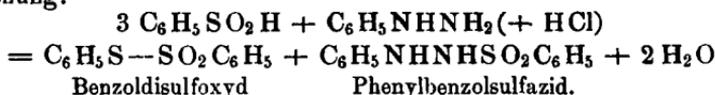
Hieraus berechnet sich ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ , für den die Theorie die Werthe: C 58.06, H 4.84, N 11.3 pCt. verlangt.

Eine Verbindung von dieser Formel ist von E. Fischer aus Benzolsulfochlorid und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung erhalten und Phenylbenzolsulfazid benannt worden (Annalen Bd. 190); auf anderm Wege, nämlich durch Reduktion des aus salpetersaurem Diazobenzol und benzolsulfinsaurem Natrium entstehenden Benzolsulfodiazobenzols  $C_6H_5N=N \cdots SO_2C_6H_5$  hat auch Koenigs (diese Berichte X, 1531) diese Verbindung dargestellt. Der von mir erhaltene Körper erwies sich identisch mit diesem Phenylbenzolsulfazid, dem die Formel  $C_6H_5NH \cdots NHSO_2C_6H_5$  zukommt. Der Schmelzpunkt stimmte mit den Angaben von E. Fischer überein, ebenso die Unlöslichkeit in Wasser. Dagegen löste sich die Verbindung nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, im Widerspruch zu der Mittheilung von Koenigs; doch zeigte ein zum Vergleich aus Sulfochlorid und Hydrazin dargestelltes Präparat dasselbe Verhalten.

Die Verbindung ist also unlöslich oder sehr schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff; ebenso in kaltem Alkohol, worin sie sich jedoch beim Erwärmen ziemlich leicht löst.

Ueber Versuche mit diesem Phenylbenzolsulfazid soll weiter unten noch berichtet werden.

Benzolsulfinsäure und salzsaures Phenylhydrazin setzen sich also in wässriger Lösung bei Gegenwart conc. Salzsäure um nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des Benzoldisulfoxyds ist, offenbar durch einen Druckfehler, in v. Richter's organischer Chemie als 130° C. angegeben.

Dieser Prozess geht analog vor sich, wie die Zersetzung der Benzolsulfinsäure für sich unter den gleichen Bedingungen:



In beiden Fällen geben die beiden zu Benzoldisulfoxyd zusammen tretenden Moleküle Sulfinsäure je ein Atom Sauerstoff ab; während in der zuletzt angegebenen Reaktion nun ein weiteres Molekül Sulfinsäure auf Kosten dieses Sauerstoffs zu Benzolsulfosäure oxydirt wird, resultirt bei Gegenwart des Phenylhydrazins ein Amidoderivat der Sulfosäure, nämlich das Sulfazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{---NH---NHC}_6\text{H}_5$ .

Es tritt daher ein Molekül Sulfosäure gleichsam in statu nascendi mit Hydrazin zusammen; bei Anwendung fertig gebildeter Benzolsulfosäure tritt unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ein; auch benzolsulfosaures Phenylhydrazin wird beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt. Dagegen reagirt das sulfinsäure Hydrazin mit concentrirter Salzsäure beim Erwärmen unter Abscheidung des Sulfazids.

Das benzolsulfinsäure Hydrazin erhält man beim Mischen der ätherischen Lösungen gleicher Moleküle von Sulfinsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung in glänzenden Krystallen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt dünne, glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $130\text{---}131^\circ$  darstellen.

Das Salz löst sich in heissem Wasser, etwas erwärmtem Alkohol, ist dagegen unlöslich oder sehr schwer löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; es löst sich leicht in wässriger Natronlauge.

Das Verhalten der Benzolsulfinsäure gegen salzsaures Phenylhydrazin in wässriger Lösung bei Gegenwart concentrirter Salzsäure kann als Erkennungsmittel für jene Säure benutzt werden; in verdünnter Lösung tritt die Trübung erst beim Schütteln ein.

Auch gegen andre substituirte Ammoniake wurde das Verhalten der Sulfinsäure geprüft; doch tritt nur mit salzsaurem Diphenylamin eine Reaktion ein (die Produkte wurden nicht näher untersucht), während die Säure mit Anilin, Methylanilin, Guanidin und Harnstoff unter den gleichen Bedingungen nicht reagirte.

#### Ueber Phenylbenzolsulfazid.

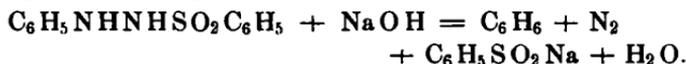
Dieser von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Benzolsulfchlorid<sup>1)</sup>, von Koenigs durch Reduktion des Benzolsulfodiazobenzols

<sup>1)</sup> Dieser Methode bedient man sich am besten zur Darstellung grösserer Mengen, doch arbeitet man zweckmässig in alkoholischer Lösung, da die Verbindung in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Den entstehenden Krystallbrei

und von mir aus Benzolsulfinsäure und salzsaurem Phenylhydrazin erhaltene Körper  $C_6H_5NHNHSO_2C_6H_5$  zeigt in mancher Hinsicht ein interessantes Verhalten.

Erwärmt man das Azid mit Natronlauge, in der es in der Kälte, ebenso wie in Wasser ganz unlöslich ist, und Fehling'scher Lösung, so wird letztere energisch reducirt; erhitzt man aber die Verbindung mit wässriger Natronlauge allein, so zersetzt sie sich gleichfalls und reducirt dann nicht mehr.

Die Spaltung verläuft unter energischer Stickstoffentwicklung der Hauptmenge nach in folgender Weise:

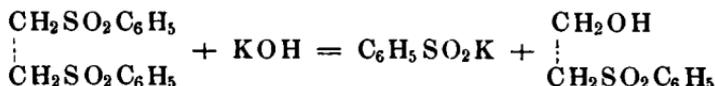


Diese Gleichung drückt die Endprodukte der Reaktion aus. Da aber diese Zersetzung als eine Verseifung aufzufassen ist, so muss zunächst unter Wasseraufnahme neben  $C_6H_5SO_2Na$  das hypothetische



gebildet werden, das sofort zerfällt in  $C_6H_6 + N_2 + H_2O$ .

Dass bei der Verseifung die Sulfogruppe  $C_6H_5SO_2$  als Sulfinsäure und nicht als Sulfosäure abgespalten wird, ist wohl auffällig, doch schon in ähnlichen Fällen beobachtet. So erhielt Otto <sup>1)</sup> beim Erhitzen von Aethyldiphenylsulfon mit verdünnter Kalilauge auch Sulfinsäure, während die Hydroxylgruppe an die Stelle des Sulfo- restes tritt.



Die Produkte bei der Spaltung wurden folgendermaassen identificirt:

Im Destillat wurde ein leichtbewegliches Oel erhalten, das im Scheidetrichter getrennt, mit Aetzkali getrocknet und überdestillirt wurde. Durch den constanten Siedepunkt  $82-83^\circ$ , sein Erstarren in der Kälte, den Geruch etc. wurde es leicht als Benzol erkannt.

Der Destillationsrückstand wurde durch Schütteln mit Aether von Nebenprodukten befreit; es bildet sich nämlich neben den oben angeführten Substanzen etwas Azobenzol (rothe Krystalle vom Schmelzpunkt  $67-68^\circ$ ), das auch die rothe Färbung bei der Spaltung verursacht.

rührt man in so viel Wasser, am besten warmes, dass das salzsaure Hydrazin, das sich nebenbei bildet, gelöst bleibt. Auf diese Weise wird das Auskochen mit Wasser, bei dem leicht Zersetzung eintritt, vermieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 155.

Die wässrige Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich in Aether löste und nach dem Verdunsten desselben in farblosen oder durch Beimengung etwas gefärbten prismatischen Krystallen erhalten wurde. Diese lösten sich in warmem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, die mit Barytwasser neutralisirt wurde. Das Baryumsalz ergab bei der Analyse 32 bis 35 pCt. Baryum; berechnet für  $(C_6H_5SO_2)_2Ba$  — 35.7 pCt. Ba.

Die erhaltene Sulfinssäure wurde auch durch ihr Verhalten gegen salzsaures Phenylhydrazin identificirt; ebenso durch die Reaktion mit concentrirter Schwefelsäure, mit der sie erwärmt, ähnlich wie die Merkaptane, schön blaue Färbung giebt.

Diese blaue Färbung giebt auch das Sulfazid mit Schwefelsäure, während sich das sulfinsäure Hydrazin dunkelbraun färbt.

Um auf diese Weise Sulfochlorid und Phenylhydrazin ziemlich glatt in Sulfinssäure und Benzol zu verwandeln, ist es nicht nöthig, das Sulfazid als Zwischenprodukt zu isoliren; Hydrazin und Sulfochlorid mit wässriger Natronlauge übergossen, spalten sich beim Erwärmen in der gleichen Weise, wobei jedenfalls intermediär das Azid entsteht, ein Beweis, dass das Sulfochlorid substituierend auf Hydrazin einwirkt, bevor es durch Natronlauge unter Bildung von sulfinsäurem Natrium zersetzt wird.

Es lag der Gedanke nahe, durch Anwendung von Methylphenylhydrazin, Aethyl- und Diphenylhydrazin zu Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl zu gelangen. Wegen Mangel an Material konnten nur mit dem Diphenylhydrazin Versuche unternommen werden, die zu einem negativen Resultate führten, da, wie es schien, die Sulfogruppe sich hier nicht einführen lässt, die Bildung des Azids als Zwischenprodukt jedoch erforderlich ist.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenylbenzolsulfazids gegen Natriumalkoholat. Uebergiesst man das in absolutem Alkohol suspendirte Azid mit der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol gelöst, so tritt sofort Lösung ein, und kurz darauf erstarrt die Flüssigkeit wieder zu einem Krystallbrei.

Dieser stellt eine Natriumverbindung dar.

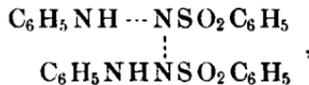
	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{11}NaN_2SO_2$
Na	8.13	—	8.5 pCt.
N	8.2	8.6	10.3 „

Das schlecht stimmende analytische Resultat ist auf die ausserordentlich leichte Zersetzlichkeit der Substanz zurückzuführen.

Ein Theil der Krystalle, der nicht ganz trocken gepresst war, stiess unter einem Wasserluftpumpenexsiccator ganz spontan starke weisse Dämpfe aus und verwandelte sich in eine schaumige Masse.

Möglicherweise wurde die Zersetzung durch einen Tropfen Wasser herbeigeführt, der auf die Krystalle von der Pumpe her gekommen sein mag. Ein anderer Theil der Substanz wurde trocken in ein Präparatenglas eingefüllt, das mit einem Kork verschlossen wurde. Nach kurzer Zeit trat unter den oben angegebenen Erscheinungen stürmische Zersetzung ein.

Diese Verbindung scheint wohl zur Darstellung weiterer Derivate des Sulfazides geeignet; möglicherweise dürfte dieselbe auch mit Jod ein Tetrazon:



geben.

Freiburg i./B., den 20. März 1884.

Laboratorium des Herrn Prof. E. Baumann.

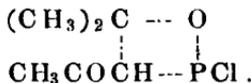
### 177. A. Michaelis: Ueber Acetonphosphorverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt von Herrn Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Aceton und Phosphorchlorür eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PCl}$  entsteht, aus der durch Einwirkung von Wasser die Säure  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_4$  erhalten wurde. Ich habe jetzt diese Verbindungen und einige Derivate derselben näher untersucht und bin dabei, wie ich gleich hier anführen will zu einer anderen Ansicht über die Constitution derselben geführt, als sie mir in meiner ersten Mittheilung wahrscheinlich schien. In dem Chlorid ist, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, nur noch ein Ketonrest enthalten, während der andere eine moleculare Umlagerung wie im Mesityloxyd erfahren hat und durch ein Phosphor- und Sauerstoffatom eine ringförmige Bindung hergestellt ist, entsprechend der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1273.