

507. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Sulfobenzids und des Sulfotoluids gegen schmelzendes Kali.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 2. August.)

Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche, die Constitution der Monosulfonsäure des Sulfobenzids durch Spaltung derselben in Körper von bekannter Constitution zu ermitteln, hat Hr. Dr. Böttinger auf meine Veranlassung die Güte gehabt, das Verhalten der beiden einfachsten Sulfone der aromatischen Reihe gegen schmelzendes Kali zu studiren. Ich erlaube mir, über die von ihm gewonnenen Resultate auf Grund seiner mir vorliegenden Mittheilungen in Nachstehendem zu berichten.

Trägt man Sulfobenzid in kleinen Antheilen in schmelzendes Kali, so erfolgt sofort lebhaftere Reaction. Es entweichen Dämpfe, welche den Geruch des Diphenyls besitzen. Auf dem Kali lagert sich anfangs eine zähflüssige, dunkelgefärbte Masse ab; erst nach andauerndem Umrühren erlangt die Schmelze homogenes Aussehen und schäumt alsdann.

Die Dämpfe wurden in einem Trichter aufgefangen, der über die als Schmelzgefäß dienende Silberschale gestülpt war. Das Condensationsproduct liess sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Sulfobenzid (Schmelzpunkt 128—129°), welches sich der Reaction entzogen hatte, und in Diphenyl (Schmelzpunkt 70—71°)¹⁾ zerlegen. Ein Versuch, bei welchem als Schmelzgefäß eine Retorte mit angefügter Vorlage diente, führte zu demselben Resultate.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Unter Entweichen von schwefliger Säure schied sich eine kleine Menge eines gelbgrauen Körpers aus, der nicht näher untersucht wurde. Nach der Entfernung desselben durch Filtration wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug vom Aether befreit und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Die unterhalb 300° übergehende Flüssigkeit (a) ist farblos und riecht nach Phenol. Oberhalb 300°, etwa bis 350°, geht nur wenig, zuletzt gelb gefärbte Flüssigkeit (b) über. Der verkohlende Retortenrückstand entwickelt ziemliche Mengen schwefliger Säure.

Die Flüssigkeit a wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, die alkalische Lösung vom ungelöst gebliebenen Oele (c) getrennt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das sich abscheidende Oel besitzt den

¹⁾ Hr. Crafts hat den Siedepunkt des Diphenyls mit seinem Luftthermometer bei 251.3°—252.8° unter 714.7 mm Druck gefunden.

Geruch des Phenols. Es wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung nach dem Entwässern verdunstet, der Rückstand destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 181—185° über (I), einige Tropfen zwischen 185—200°, der minimale Rest erst oberhalb 300°.

Das zwischen 181—185° Uebergegangene (I) besass alle Eigenschaften des Phenols. Ihm hafteten Spuren von Thiophenol an. Es zeigte den charakteristischen Geruch nach dieser Verbindung, und seine wässrige Lösung gab mit Bleiacetat eine geringe Menge eines gelben Niederschlags (Phenylbleimercaptid).

Das Oel c lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf eine reichliche Menge eines Oeles, welches in Aether übergeführt und nach dem Verjagen des Aethers von neuem der Destillation unterworfen wurde; unterhalb 275° gingen kleine Mengen von Diphenyl über; die Hauptmenge destillirte zwischen 275—290°. Aus ihr schied sich beim Stehen noch Diphenyl aus. Nach mechanischer Entfernung dieser Verbindung bestand das Product vorwiegend aus Phenylsulfid: $(C_6H_5)_2S$. Dementsprechend lieferte es bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure im Wesentlichen Diphenylsulfon (Schmelzpunkt 128°).

Aus dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheile des Oeles c krystallisirte nach längerem Stehen eine sehr geringe Menge eines weissen, bei ungefähr 154° schmelzenden Körpers, der über 80 pCt. Kohlenstoff enthielt.

Hiernach zerfällt das Sulfobenzid bei der Einwirkung von schmelzendem Kali, unter Bildung von schwefligsaurem Salze, im wesentlichen in Phenol und Diphenyl, daneben entstehen in geringer Menge Phenylsulfid, Phenylmercaptan und andere nicht definirbare Körper. Bei einem sorgfältig ausgeführten Versuche wurden aus 10 g des Sulfons 12 g Tribromphenol, entsprechend 79.1 pCt. der theoretischen Ausbeute an Phenol erhalten.

Beim Schmelzen von Sulfotoluid (Paratolylsulfon) mit Kali entwickelten Dämpfe, die den Geruch nach Diphenyl, modificirt durch den eines anderen Körpers, zeigten. Auf dem Kali lagerte sich zunächst eine dunkle, in der Hitze zu einem Oele schmelzende Masse ab, deren wässrige Lösung mit Salzsäure eine Fällung gab (Kresolkalium?). Die wässrige Lösung der Schmelze entwickelte beim Ansäuern mit Schwefelsäure viel schweflige Säure und liess ein Oel fallen, das in Aether mit Hinterlassung eines graugelben Körpers (s. oben) sich löste.

Die ätherische Lösung des Oels hinterliess beim Verdunsten dunkel gefärbte Krystalle vom charakteristischen Geruche des Parakresols, die mit Eisenchlorid eine schmutzigblaue Farbenreaction gaben. Das Product enthielt aber noch dickflüssige, hoch siedende, schwefelhaltige Verbindungen. Bei dem Versuche, dasselbe durch

Destillation in seine Bestandtheile zu zerlegen, erfolgte starke Zersetzung.

Hiernach zerlegt sich das *p*-Tolylsulfon beim Schmelzen mit Kali, analog dem Phenylsulfon, im wesentlichen in schweflige Säure, Parakresol und Diphenyl.

508. Wilhelm Königs und J. U. Nef: Ueber Py-3-Phenylchinaldinsäure und Py-3-Phenylchinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Darstellung des bisher unbekanntenen Py-3-Phenylchinolins ist schon von Geigy und Königs¹⁾ versucht worden, weil verschiedene Beobachtungen, namentlich über das Verhalten²⁾ des Apocinchens und seiner Aether gegen Oxydationsmittel und gegen schmelzende Alkalien, darauf hindeuten schienen, dass das Py-3-Phenylchinolin als die Stammsubstanz des Apocinchens, und also auch der Chinaalkaloide, zu betrachten sei.

Seitdem hat diese Base noch an Interesse gewonnen durch die schönen Untersuchungen von G. Goldschmiedt, welcher nachwies³⁾, dass auch ein Alkaloid des Opiums, das Papaverin, sich höchst wahrscheinlich vom Py-3-Phenylchinolin ableitet.

Es ist uns jetzt gelungen, die zuletzt genannte Base darzustellen aus dem Py-3-Phenylchinaldin, welches Geigy und Königs (l. c.) zuerst durch Condensation von *o*-Amidobenzophenon mit Aceton und alkoholischem Kali gewonnen hatten.

Da das Phenylchinaldin durch verdünnte, schwefelsaure Chromsäurelösung nur sehr schwierig angegriffen wird, so fanden wir es zweckmässig, zunächst das Phtalon darzustellen und dann dieses zu oxydiren. Wir erhielten so mit der grössten Leichtigkeit und in befriedigender Ausbeute Phenylchinaldinsäure, welche beim Erhitzen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2400.

²⁾ Comstock und Königs, Diese Berichte XVIII, 2379.

³⁾ Wiener Monatshefte 1885, 954.