

azoamidobenzol einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_9N_3$ gefunden, der bei 109° schmilzt. Infolge seiner Zersetzung bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in Anilin und *o*-Phenylendiamin geben sie ihm die Formel



und bezeichnen ihn als Phenylazimidobenzol, das sie sich aus einem *o*-Amidoazobenzol entstanden denken. Nach den neueren Untersuchungen von Zincke und Campbell¹⁾ über die Azimidverbindungen giebt es zwei isomere Reihen von Azimidokörpern, die sie als Azimide und Pseudoazimide bezeichnen. Erstere entstehen aus den *o*-Diaminen und salpetriger Säure, letztere sind Oxydationsproducte von *o*-Amidoazokörpern. Es musste somit der aus dem *o*-Amidodiphenylamin erhaltene Körper verschieden sein von dem Phenylazimidobenzol Gattermann⁷ und Wichmann's, worauf der um 20° verschiedene Schmelzpunkt beider Körper hindeutet, und es wäre demnach das bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol entstehende Nebenproduct richtiger als Phenylpseudoazimidobenzol zu bezeichnen. Um mit aller Bestimmtheit die Verschiedenheit beider Körper nachzuweisen, fehlte es mir noch an genügendem Material. Es soll vor allem das Verhalten dieses Körpers bei der Reduction beobachtet werden, da bei einer derartigen Reaction nicht gut Anilin und *o*-Phenylendiamin entstehen kann. Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers ist Hr. Paul Fischer beschäftigt, der auch eine nähere Charakterisirung der vorher beschriebenen Verbindungen begonnen hat.

286. H. C. Parker: Ueber Di-*p*-Tolylsulfoxyd.

(Eingegangen am 25. Juni.)

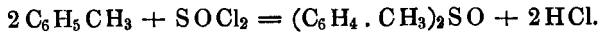
Verschiedene Versuche wurden im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit angestellt, um aus dem Toluol einen dem Diphenylsulfoxyd entsprechenden Körper herzustellen.

Es ist mir jetzt gelungen, das Di-*p*-Tolylsulfoxyd nach der von Colby und Mc. Loughlin²⁾ angegebenen Methode herzustellen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 389.

²⁾ Colby und Mc. Loughlin, diese Berichte XX, 195.

Man behandelt eine Lösung von Thionylchlorid in Toluol mit Chloraluminium. Die Verbindung findet nach folgender Gleichung statt:



Zu einem Gemisch von 50 g Toluol und 16 g Thionylchlorid, in einem Kolben mit Rückflusskühler, auf dem Wasserbade, wurde in kleinen Mengen 31 g Chloraluminium hinzugesetzt. Die Reaction tritt sofort ein, unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure. Um die Masse, welche sich dunkel färbt, in Lösung zu halten, mussten noch 25 g Toluol hinzugefügt werden. Man erhitzt jetzt noch zwei Stunden auf dem Wasserbade und giesst nach dem Erkalten in Wasser. Das sich ausscheidende Oel wird abgehoben, mit starker Natronlauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und filtrirt.

Der Ueberschuss von Toluol wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt.

Der Rückstand krystallisirt in hellbraunen Warzen. Durch Umkrystallisation aus Petroleumäther erhält man das reine weisse Di-*p*-Tolylsulfoxyd vom Schmp. 92° C. in langen, flachen Krystallen. Die Ausbeute beträgt 12½ g.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Petroleumäther.

In vielen Fällen erhielt ich ein dunkelrothes Oel, aus welchem bis jetzt noch kein krystallinischer Körper erhalten werden konnte.

Die Analyse des bei 92° C. schmelzenden Körpers ergab:

- I. 0.1988 g gaben 0.5321 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.
- II. 0.2290 g gaben 0.6147 g Kohlensäure und 0.1300 g Wasser.
- III. 0.1429 g gaben 0.1435 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden			
	für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{SO}$	I.	II.	III.	
C	73.04	72.99	73.19	—	pCt.
H	6.09	6.69	6.31	—	»
S	13.91	—	—	13.79	»
O	6.96	—	—	—	»

Durch Reduction einer alkoholischen Lösung mit Natrium erhält man *p*-Ditolylsulfid¹⁾ in feinen Nadeln, Schmp. 56° C.

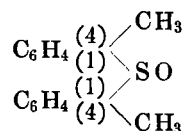
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man Di-*p*-Tolylsulfon, Schmp. 158° C.

Wird ein Ueberschuss von Permanganat angewandt, so entsteht die von Michael und Adair²⁾ beschriebene *p*-Sulfobenzid-dicarbonensäure.

¹⁾ Otto, diese Berichte XII, 1176.

²⁾ Michael und Adair, diese Berichte XI, 119.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass dem Körper folgende Formel zukommt



und derselbe als

Di-*p*-Tolylsulfoxyd

zu bezeichnen ist.

Es sei hier nun noch bemerkt, dass das Diphenylsulfoxyd (C_6H_5)₂SO, durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilberdiphenyl und von Phosphorpentoxyd auf Benzolsulfinsäure in Benzol entsteht, aber nur in kleiner Menge.

Die Ditolylverbindung auf diese Weise herzustellen ist mir bis jetzt noch nicht gelungen.

Die Versuche mit dem Ditolyl- und dem Diphenylsulfoxyd werden weiter fortgeführt.

New York, im Mai 1890.

Organ. Laboratorium. School of Mines, Columbia College.

287. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. IV.

(Eingegangen am 25. Juni.)

13. In diesen Berichten XXI, 1, 1882 und 3044 habe ich Versuche über Diffusion von Lösungen einiger Doppelsalze mitgeteilt, aus welchen hervorgeht, dass einige Doppelsalze in ihren Lösungen in die Einzelsalze zersetzt diffundiren, während bei andern Doppelsalzen eine solche Zersetzung nicht nachzuweisen ist. Für die Doppelsalze der einen Gruppe ist es auch aus andern, chemischen Gründen wahrscheinlich, dass sie beim Auflösen in Wasser zersetzt werden, während die Doppelsalze der andern Gruppe durch ihr sonstiges Verhalten sich als moleculare Verbindungen, welche nicht den Charakter eigentlicher Doppelsalze zeigen, darstellen. Ob aber die Doppelsalze der ersten Gruppe völlig oder nur theilweise in die Einzelsalze zersetzt in der Lösung enthalten sind, darüber geben uns die Diffusionsversuche keinen Aufschluss, nur soviel geht aus diesen hervor, dass die Doppelsalze in den völlig gesättigten Lösungen entweder gar nicht oder doch in viel geringerem Grade zersetzt sind, als in den