

c. *Salpetrige Säure und Benzaldiphenylmaleinäthylimidin.*

3 g fein zerriebenes Benzaldiphenylmaleinäthylimidin werden in 6 ccm Benzol suspendirt und mit salpetriger Säure nitriert. Nach dem Eindunsten der Benzollösung bleibt ein Oel zurück, das häufig erst nach längerer Zeit erstarrt. Es wird mit Alkohol verrieben und mehrfach umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei 151° und bildet prachtvolle, hellgelbe, unregelmässig geformte Blätter, die anscheinend unzersetzt sublimiren, häufig beiderseits zugespitzt und sternförmig vereinigt sind. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$
	I.	II.	III.	
C	66.42	67.30	—	67.08 pCt.
H	4.79	4.46	—	4.35 »
N	—	—	8.70	8.70 »

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel $C_{18}H_{14}N_2O_4$. Somit kann der Körper nicht vom Benzaldiphenylmaleinäthylimidin deriviren, da dieses 25 Kohlenstoffatome enthält. Dagegen scheint er ein Nitroderivat des noch unbekanntes Diphenylmaleinäthylimids, $C_{16}H_{10}O_2 : N \cdot C_2H_5$, zu sein. Die Benzalgruppe ist also abgespalten worden. Ausserdem ist die Nitrogruppe eingetreten und zwar wahrscheinlich in das Aethyl, da bei unseren bisherigen Nitirungen niemals die Phenylgruppen angegriffen worden sind.

617. Robert Otto und Adelbert Rössing: Weitere Beiträge zur Kenntniss aromatischer Thiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

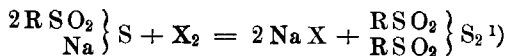
(Eingegangen am 18. November.)

A. *Neue Versuche zur Darstellung einfach geschwefelter Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren (Benzolsulfthiosulfonsäureanhydrid, Toluolsulfthiosulfonsäureanhydrid).*

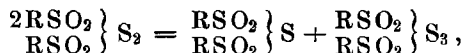
Bei Einwirkung von Chlor sowohl wie von Jod auf Alkalisalze aromatischer Thiosulfonsäuren bilden sich, wie von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit J. Tröger vor einiger Zeit nachgewiesen worden ist ¹⁾, Polythionverbindungen, die als Thioanhydride von Thio-

¹⁾ R. Otto und J. Tröger: Thioanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 1125.

sulfonsäuren oder geschwefelter Thiosulfonsäuren (Polythiosulfonsäuren) angesehen werden können. Vorwiegend ergaben sich bei den Versuchen Trithion- und Pentathionverbindungen, die Tetrathionverbindungen, wenn überhaupt, immer nur in geringen Mengen, muthmaasslich weil diese, wie man wohl annehmen darf, sich zunächst und zwar nach Gleichung:



bildenden Verbindungen (Benzol- bzw. Toluolthiosulfonsäureanhydrid) sofort weiter, gemäss der Gleichung:



zerlegt, also in Trithionverbindungen (Benzol- bzw. Toluolthiosulfonsäureanhydrid) und Pentathionverbindungen (Benzol- bzw. Toluoldisulfthiosulfonsäureanhydrid) ohne Weiteres gespalten werden oder doch diese Umwandlung unter der Einwirkung des Halogens erfahren.²⁾

Um nun die Frage zu entscheiden, ob nicht auf andere Weise die Thiosulfonsäuren sich unter Bildung wesentlicher Mengen von Tetrathionverbindungen würden zerlegen lassen, haben wir im Anschluss an die beregten neuerdings eine Anzahl weiterer, wie hier schon bemerkt werden möge, erfolgloser Versuche angestellt, über welche wir zunächst in dieser Abhandlung Bericht erstatten wollen.

I. Einwirkung von Brom auf toluolthiosulfonsaures Kalium.

Unter einer gut schliessenden Glasglocke wurde über einer Schale, die eine concentrirte wässrige Lösung von etwa 20 g toluolthiosulfonsauren Kaliums (2 Mol.) enthielt, eine solche mit 8 g Brom (2 Mol.) aufgestellt und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das nach dem Verschwinden des Broms in der farblosen Salzlösung entstandene Product konnte an seinem Verhalten gegen Lösungsmittel (Aether und Essigäther) und an dem Schmelzpunkte der einzelnen Krystallisationen nur als ein Gemenge von Penta- und Trithionverbindung mit einer kleinen Beimengung der gesuchten Tetrathionverbindung erkannt werden, wie die bei den oben beregten Versuchen erhaltenen Producte der Einwirkung von Jod und Chlor auf die Thiosalze.

¹⁾ R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest, X ein Halogenatom bedeutend.

²⁾ Wir werden auch in dieser Mittheilung die oben erwähnten Verbindungen kurz als bezw. Tri-, Tetra- oder Pentathionverbindungen bezeichnen.

II. Einwirkung von Kupfersulfat auf thiosulfonsaure Salze in wässriger Lösung.

In einem interessanten und inhaltreichen Aufsätze: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels, welcher im Bande III auf S. 957 dieser Berichte erschienen ist und nicht zum geringen Theile die Anregung zu dieser Arbeit und den ihr vorangegangenen gegeben hat¹⁾, ist von C. W. Blomstrand u. A. mitgetheilt worden, dass, wie Kupferoxydsalze durch unterschwefligsaure Alkalien reducirt würden, unter Bildung von Doppelsalzen des Kupferoxyduls, diese Reduction auch geschehe durch Alkalisalze organischer Thiosulfonsäuren, und dass letztere Verbindungen dadurch ganz besonders ausgezeichnet seien. In dem durch Vermischen der Lösung des Kupfersalzes mit der des thiosulfonsauren Salzes entstehenden weissen Niederschlage des Doppelsalzes wies nun weiter Blomstrand die Anwesenheit eines Sulfanhydrides nach, das sich durch Ausziehen mit Chloroform gewinnen liess und entweder der Formel $R_2S_4O_4$ oder $R_2S_5O_4$ entsprechen, also aus der Tetrathionverbindung oder der Pentathionverbindung bestehen sollte. Es schien uns hiernach angezeigt, die Versuche zu wiederholen, weil sie vielleicht zu einer einfachen Methode der Darstellung der Tetrathionverbindungen führen konnten.

1. Benzolthiosulfonsaures Kalium und Kupfersulfat.

Eine Lösung von 40 g benzolthiosulfonsaurem Kalium in Wasser wurde in der Kälte mit einer gleichen Lösung von Kupfervitriol im Ueberschuss versetzt. Der sofort entstandene gelblichweisse, nach dem Auswaschen rein weisse, krystallinische Niederschlag des Doppelsalzes trat an die bekannten Lösungsmittel für die Polythionverbindungen wiederum von diesen wesentlich nur die Penta- und Trithionverbindung ab.

Das Doppelsalz ist luftbeständig und wird beim Erhitzen mit Kalilauge schnell unter Bildung von Kupferoxydulhydrat zerlegt, welches sich bald in schwarzes Schwefelkupfer umwandelt. Zur

¹⁾ Es sind das ausser der Eingangs dieser Abhandlung erwähnten Arbeit namentlich noch die folgenden: R. Otto und J. Tröger: Kleine Mittheilungen über aromatische Thiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 491. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Kenntniss aromatischer und aliphatischer Thiosulfonsäuren. Diese Berichte XXIV, 1147. In dieser Abhandlung findet sich auf S. 1151 in dem Satze, welcher mit den Worten beginnt: »Die Zersetzungsproducte der präexistirenden Tetrathionverbindung« — ein Druckfehler, welcher den Sinn des Satzes erheblich beeinträchtigt. Es heisst da: »und da geringe Mengen der Tetrathionverbindung«; es muss aber heissen: »und dass geringe Mengen der Tetrathionverbindung«, auch steht in demselben Satze besser hinter: »darf mindestens als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden« statt des Komma ein Semikolon.

Analyse wurde es zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Reste der Polythionverbindungen — nach seiner Behandlung mit Aether — wiederholt mit Chloroform, schliesslich zur Entnahme etwa noch vorhandenen freien Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

1.0255 g desselben gaben 0.2015 Halbschwefelkupfer und 0.172 Dikaliumsulfat, entsprechend 15.67 pCt. Kupfer und 6.95 pCt. Kalium.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel:



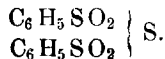
welche 15.52 pCt. Kupfer und 7.1 pCt. Kalium verlangt.

Von einer directen Wasserbestimmung musste Abstand genommen werden, da das Salz, welches bis 100^0 keine Gewichtsabnahme zeigte, wenig über dieser Temperatur sich eingehend zersetzte.¹⁾

Wir wollen schliesslich noch darauf aufmerksam machen, dass hinsichtlich des Verhaltens gegen Kupfersulfat sich das thiobenzolsulfonsaure Salz durchaus dem thioschwefelsauren Kalium an die Seite stellt. Wie nach Rammelsberg²⁾ Kupfersulfat und thioschwefelsaures Kalium auf einander gemäss der Gleichung:

$$2\text{CuSO}_4 + 4\text{Ka}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{Ka}_2\text{SO}_3 + \text{Ka}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ka}_2\text{S}_4\text{O}_6,$$

auf einander reagiren, also unter Bildung eines Doppelsalzes aus Kaliumthiosulfat und Cuprosumthiosulfat Tetrathionsäuresalz entsteht, so entsteht aus jenem organischen Thiosalze und Kupfersulfat neben einem Doppelsalze aus thiobenzolsulfonsaurem Kalium und thiobenzolsulfonsaurem Kupferoxydul die dem tetrathionsauren Salze entsprechende Tetrathionverbindung:



2. Toluolthiosulfonsaures Kalium³⁾ und Kupfersulfat.

Zu dem Versuche wurden 40 g Salz angewandt, welche, wie die entsprechende Benzolverbindung behandelt, ein äusserlich dem aus

¹⁾ Zur Analyse wurde die durch Verkohlen des Salzes erhaltene Masse mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Lösung eingedunstet und über dem Rückstande zur möglichsten Zerstörung der organischen Substanz rauchende Salpetersäure wiederholt abgeraucht. Die Lösung des so resultirenden Salzurückstandes in Salzsäure wurde dann zur Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff behandelt und in dem Filtrate das Kalium als Sulfat bestimmt.

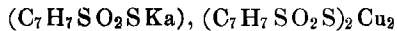
²⁾ Poggendorff's Annalen 56, 321.

³⁾ *p*-toluolthiosulfonsaures Kalium krystallisirt, wie schon Casanova fand (diese Berichte XX, 2087) und wir bei dieser Gelegenheit bestätigen können, mit 1 Molekül Krystallwasser.

dieser mittelst Kupfersulfat erhaltenen Doppelsalze durchaus gleichen des Doppelsalz lieferte. Auch dieses trat an die bekannten Lösungsmittel¹⁾ nur Producte ab, die im Wesentlichen nach ihrem Schmelzpunkte nur aus Penta- und Trithionverbindung bestehen konnten.

Die Analyse des weiter durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gereinigten und schliesslich über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes, welches beim Erhitzen für sich und mit Kalilauge das Verhalten der entsprechenden Benzolverbindung zeigte, führte zu folgenden Ergebnissen.

1.314 g des Salzes gaben 0.283 g Halbschwefelkupfer und 0.1495 g Dikaliumsulfat, entsprechend 17.2 pCt. Kupfer und 5.1 pCt. Kalium. Hieraus lässt sich die Formel:



berechnen, welche 17.47 pCt. Kupfer und 5.36 pCt. Kalium verlangt.

B. Verhalten der Polythionverbindungen gegen Phosphorpentachlorid.

In einer der oben erwähnten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss aromatischer und aliphatischer Thiosulfonsäuren²⁾ sind u. A. Versuche der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkalilauge von Thiosulfonsäuren beschrieben worden, welche durch eine Angabe von W. Spring veranlasst wurden, wonach das Natriumsalz der Aethylthiosulfonsäure durch Phosphorchlorid in ein Chlorid verwandelt werden sollte, welches mit Natronlauge das ursprüngliche Salz regenerire, demnach der Formel $C_2H_5S_2OCl$ entsprechen müsste. Hiernach und da die Thiosulfonsäuren sich gegenüber anderen Agentien nicht wie Hydroxylverbindungen verhalten, sondern wie solche mit dem Radical SH, würden denn die in Rede³⁾ stehenden Verbindungen die Erscheinung der Desmotropie zeigen. Es wurde aber, namentlich auf Grund von Versuchen mit aromatischen Thiosulfonsäuren, ganz bestimmt nachgewiesen, dass die Angabe von Spring auf einem Irrthume beruht, dass Phosphorpentachlorid wie freies Chlor auf thiosulfonsaure Salze einwirkt, d. h. dieselben unter Bildung von Phos-

0.980 g des Salzes verloren bei 150° 0.0753 = 7.7 pCt. Wasser (berechnet 7.4 pCt.).

Das entsprechende Natriumsalz hingegen krystallisirt, übereinstimmend mit der betreffenden Angabe von Blomstrand (diese Berichte III, 963), mit 2 Molekülen Krystallwasser.

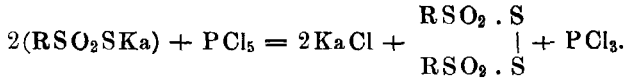
1.4129 g des Salzes verloren bei 150° 0.2137 g = 15.13 pCt. Wasser (berechnet 14.8 pCt.).

¹⁾ Denen wir noch das Chloroform hinzufügten.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1147.

³⁾ Sie werden z. B. durch Halogonalkyle in Thioäther (die sogenannten Disulfoxyde) verwandelt.

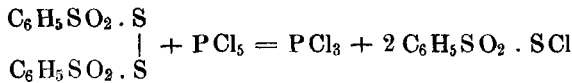
phortrichlorid in Thioanhydride von Thiosulfonsäuren verwandelt, zunächst wohl in die schlechtweg als Tetrathionverbindungen bezeichneten Körper:



Da diese Polythionverbindungen durch Kali leicht thiosulfonsaure Salze regeneriren, z. B.:



so liegt es auf der Hand, dass man nicht berechtigt ist, mit Spring aus der Regenerirung von Aethylthiosulfonsäuresalz bei Behandlung des Productes der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Thiosalz einen sicheren Schluss auf das Vorhandensein des oben erwähnten Chlorides in diesem Producte zu ziehen. Bei jener Gelegenheit wurden nun Versuche in Aussicht gestellt, welche das Verhalten jener Thioanhydride gegen Phosphorchlorid, namentlich aber feststellen sollten, ob unter der Einwirkung des genannten Chlorides sich aus jenen Verbindungen Chloride von geschwefelten Sulfonsäuren bilden, ob z. B. die Tetrathionverbindung der Benzolreihe mit jenem Chlorid im Sinne der Gleichung:

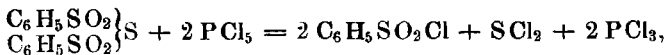


reagirt, also eine Verbindung liefert, welche durch Kali in ein Salz einer geschwefelten Benzolsulfonsäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{OKa}$ sich muthmaasslich würde verwandeln lassen.

Ueber die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche soll nun in Nachstehendem berichtet werden.

I. Trithionverbindung der Benzolreihe und Phosphor-pentachlorid.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die genannte Polythionverbindung nach Gleichung:

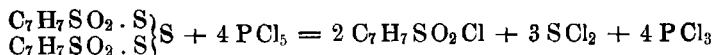


also unter Bildung von Phosphorchlorür, Chlorschwefel und Benzolsulfonchlorid ein. Angewandt wurden auf jede Molekel der Trithionverbindung 2 Molekeln des Chlorids. Die Reaction geht erst bei höherer Temperatur vor sich, indem allmählich Verflüssigung der

Masse eintritt. Das nach etwa anderthalbstündigem Erhitzen im Oelbade erhaltene flüssige Product, welches deutlich nach Chlorschwefel roch, wurde in Wasser gegossen, wobei sich Schwefel abschied und ein nach Benzolsulfonylchlorid riechendes Oel ungelöst blieb, welches nach seiner Trennung von der sauren wässerigen Flüssigkeit mit wässrigem Ammoniak gekocht wurde. Es löste sich darin bis auf kleine Mengen Schwefel auf und aus der Lösung wurde eine reichliche Menge von Benzolsulfonamid (Schmelzpunkt: 148—150°), aber keine Spur eines Amides oder Ammoniumsalzes einer geschwefelten Benzolsulfonsäure ($C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot SH$) erhalten. Die saure wässrige, vom Benzolsulfonylchlorid abgegangene Flüssigkeit enthielt schweflige Säure und phosphorige Säure.

II. Pentathionverbindung der Toluolreihe und Phosphor-pentachlorid.

Ebenso erfolglos war der Versuch der Ueberführung der Pentathionverbindung der Toluolreihe in das Chlorid einer geschwefelten Toluolsulfonsäure ($C_7H_7SO_2 \cdot S \cdot OH$) mittelst Phosphorchlorid, vielmehr reagierten die Verbindungen im Sinne der Gleichung:



aufeinander, verhielten sich also ähnlich wie Phosphorchlorid und die Trithionverbindung der Benzolreihe. Im Wasserbade fand kaum Reaction statt, diese trat vielmehr erst ein, als das Gemisch aus Thioanhydrid (1 Mol.) mit dem Chlorid (4 Mol.) höher im Oelbade, schliesslich bis zum gelinden Sieden, erhitzt wurde. Beim Abkühlen des flüssigen Reactionsproductes schieden sich reichliche Mengen grosser, tafelförmiger Krystalle aus, die den Schmelzpunkt von 64 bis 67° zeigten und sich durch Ammoniak in bei 134—136° schmelzendes Amid verwandeln liessen, also nur aus Paratoluolsulfonylchlorid bestehen konnten. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug aus 5 g der Pentathionverbindung 4 g, statt 4.6 g, d. i. die der obigen Gleichung entsprechende. Die von den Krystallen des Sulfonsäurechlorids abgegangene Flüssigkeit (F) enthielt ausser einem Reste dieser Verbindung nur noch Chlorschwefel und Phosphorchlorür, keine Spur des Chlorides einer geschwefelten Toluolsulfonsäure, wie aus der Abwesenheit von Amid oder Ammoniumsalz dieser Säure unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf F gefolgert werden konnte.

C. Neue Versuche zur Ueberführung von Thiosulfonsäuren in Chloride der Formel: RS_2OCl .

Die in Vorstehendem beregten früheren Versuche haben die Unmöglichkeit der Ueberführung von Thiosulfonsäuren mittelst Phosphorchlorid in solche Chloranhydride dargethan, welche bei Einwirkung

von Kali die Säuren regeneriren, also aus diesen durch Substitution von Cl für OH entstanden sein müssten. Es lag nun nahe, die Lösung des Problems durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid auf die Alkalisalze der Thiosulfonsäuren zu versuchen, da ausgeschlossen war, dass diese Chloride gleich dem Phosphorpentachlorid wie freies Chlor wirkten. Aber auch diese Versuche haben, soweit sie sich auf das genannte Problem beziehen, wie vorweg bemerkt werden mag, nur negative Ergebnisse geliefert.

I. Benzolthiosulfonsaures Kalium und Phosphoroxychlorid.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Oxychlorid¹⁾ auf das Salz äusserst heftig ein, indem es sich in Folge der Aufnahme von Schwefel gelb färbt. Ein sehr allmählich und unter guter Kühlung hergestelltes Gemenge von bei 130° getrocknetem und feingepulvertem thiosulfonsaurem Kalium mit soviel Oxychlorid, dass dasselbe einen dünnen Brei bildete, wurde mehrere Stunden, zuerst gelinde, dann bis zum schwachen Sieden erhitzt, worauf das erkaltete Reactionsproduct langsam unter guter Kühlung in verdünnte überschüssige Sodalösung gegossen wurde. Das darin unlösliche, dickliche Oel Oe gab beim Kochen mit wässrigem Ammoniak, unter theilweiser Lösung, grosse Mengen des Amides der Benzolsulfonsäure (Schmp. 148°), nur kleinste Mengen von benzolthiosulfonsaurem Salz, konnte also wesentlich nur aus Benzolsulfonchlorid bestehen, das gesuchte Chlorid: $C_6H_5S_2OCl$, wenn überhaupt, lediglich in ganz untergeordneter Menge enthalten. Das in Ammoniak unlöslich gebliebene Oel, den geringeren, etwa den vierten Theil von Oe ausmachend, enthielt als wesentlichsten Bestandtheil Benzoldisulfoxyd²⁾: $C_6H_5SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5$.

Es wurde demgemäss durch Behandlung mit siedender Kalilauge leicht in Phenyldisulfid und benzolsulfinsäures Salz, d. s. die Spaltungsproducte des Thioäthers durch Kali, übergeführt.

Aus diesem Versuche ergibt sich soviel mit völliger Gewissheit, dass bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzolthiosulfonsaures Salz die grösste Menge dieses in Benzolsulfonchlorid übergeführt wird, eine Reaction, die in einem Ersatze der Gruppe SKa des Salzes durch Cl des Oxychlorides besteht, und dass demnach dem letzteren gegenüber das Thiosalz sich wie eine einen Schwefelwasserstoffrest (SH) enthaltende Verbindung und nicht wie eine Hydroxylverbindung verhält. Welche Schicksale die Reste der unter Bildung von Benzolsulfonchlorid aufeinander einwirkenden Körper, die Gruppen SKa und

¹⁾ Frisch rectificirtes, von Salzsäure möglichst freies Präparat.

²⁾ Benzoldisulfoxyd wird durch kochendes wässriges Ammoniak nur sehr langsam in Disulfid und Sulfinsäuresalz zerlegt.

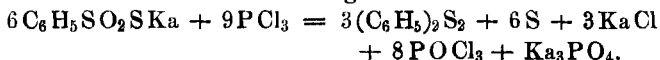
PO, erleiden, ob diese etwa, vielleicht nur vorübergehend, sich zu einer Verbindung $PO(SKa)_3$ vereinigen und worauf ferner die Bildung des Disulfoxydes zurückzuführen ist, das sind Fragen, die sich erst auf der Grundlage weiterer Versuche beantworten lassen, die ausserhalb des Rahmens unserer vorliegenden Arbeit lagen, weshalb wir davon Abstand nahmen. So viel steht aber fest, dass der Weg zum Benzolsulfonchlorid bei der fraglichen Reaction nicht über das benzolsulfinsäure Salz gehen kann, welches aus dem Thiosalze durch Verlust von Schwefel entstehen könnte. Das wird dadurch bewiesen, dass Phosphoroxychlorid auf das Sulfin säuresalz, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, allerdings sehr lebhaft einwirkt, aber keineswegs unter Bildung von Benzolsulfonchlorid. Das durch Erhitzen des trocknen Natriumsalzes mit einem Ueberschuss von Oxychlorid während einiger Stunden erhaltene, reichlich Chlornatrium enthaltende Product gab beim Eingiessen in überschüssige Sodalösung eine gelblich-weiße, schleimige Masse M, die nur sehr schwach nach Benzolsulfonchlorid roch und beim Kochen mit Ammoniakflüssigkeit keine nennenswerthe Menge von Benzolsulfonamid lieferte. Das in der Ammoniakflüssigkeit nicht Lösliche von M, weitaus den grössten Theil des Productes ausmachend, erstarrte bald und war in Alkohol sowie anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich, bestand demnach wohl aus Condensationsproducten der Sulfin säure, wie sie schon früher von dem Einen von uns wiederholt beobachtet worden sind¹⁾.

II. Benzolthiosulfonsaures Kalium und Phosphorchlorür.

Der Versuch, welcher wie der im Vorhergehenden beschriebene angestellt wurde, ergab beim Eintragen des Reactionsproductes - P - in überschüssige Sodalösung unter beträchtlicher Abscheidung von Schwefel ein dickliches Oel - Oe -, welches beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak reichliche Mengen von Toluolsulfonamid, nur Spuren von Thiosulfonsäuresalz lieferte, also in seinem ammoniaklöslichen Theile fast nur aus Toluolsulfonchlorid bestehen konnte. Das ammoniakunlösliche Product von Oel erstarrte nach einiger Zeit und bestand wesentlich aus Phenyldisulfid. In der wässrigen, beim Eintragen des Productes P in Sodalösung entstandenen Flüssigkeit liessen sich reichliche Mengen von Phosphorsäuresalz nachweisen, so dass angenommen werden darf, dass das Phosphorchlorür auf den grössten Theil des

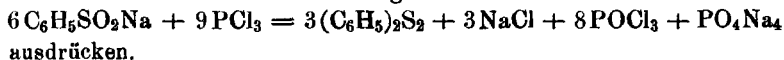
¹⁾ Vergl. Anm. 1 auf S. 2185 der Abhandl. von R. Otto und C. Pauly: Zur Kenntniss und Bildung der Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds in diesen Berichten Bd. X. Auch bei spontaner Zersetzung des Benzoldisulfoxyds, durch monatelanges Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure entstehen solche Producte.

Thiosalzes reducierend — unter Bildung von Phenyldisulfid und Oxychlorid etwa im Sinne der Gleichung:



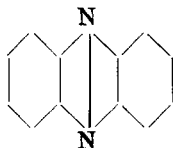
eingewirkt hatte. Dass auch auf benzolsulfinsaures Natrium Phosphorchlorür unter Bildung von Phenyldisulfid reagirt, haben wir endlich durch einen besonderen Versuch dargethan. Dieser, der analog dem erwähnten der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzolsulfinsaures Natrium angestellt wurde, ergab ein in der Sodalösung unlösliches krystallinisches Product, welches aus Alkohol in den für Phenyldisulfid charakteristischen, bei 60° schmelzenden Nadeln krystallisirte. In der wässrigen Salzlösung liessen sich reichliche Mengen von phosphorsaurem Salze nachweisen.

Das Verhalten des Phosphorchlorürs gegen das benzolsulfinsaure Salz lässt sich durch die Gleichung:

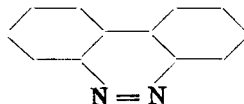


618. Ernst Täuber: Zur Kenntniss des Diphenylenazons. (Eingegangen am 3. December.)

Das Diphenylenazon, dessen Synthese kürzlich ¹⁾ beschrieben wurde, ist ein Isomeres des Phenazins oder Azophenylens. Die beiden Verbindungen stehen zu einander in denselben Beziehungen wie Anthracen und Phenanthren:



Phenazin.



Diphenylenazon.

Diese Beziehungen fordern zu einem Vergleich der beiden Körper auf.

Das Diphenylenazon wurde deshalb noch etwas eingehender untersucht als dies bisher geschehen ist, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der für das Azodiphenylen von seinem Entdecker Claus in einer Reihe von Abhandlungen, welche in den Jahrgängen V bis VIII dieser Berichte erschienen sind, angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3081 ff.