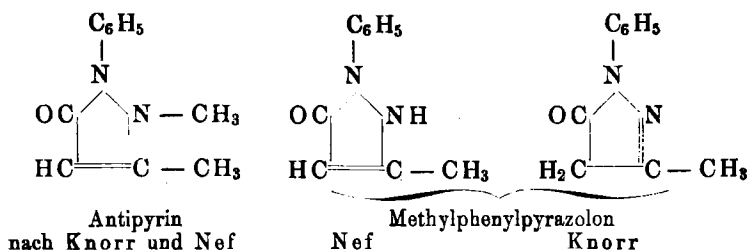


sprechendes, diäthylirtes Spaltungsproduct des Antipyrins scheint sich also nicht zu bilden, und nur eine Zerstörung des Antipyrins, wie beim Erhitzen mit Natrium allein, zu erfolgen.

Schliesslich wurde noch der wichtige Versuch gemacht, ob sich wie das Antipyrin auch dessen Muttersubstanz, das Methylphenylpyrazolon, gegen Natrium und Kohlensäure verhält. Dies ist nun keineswegs der Fall. Es konnte weder eine Verbindung mit $2\text{CO}_2\text{Na}$ noch mit 2H und keine Spaltung des Pyrazolons herbeigeführt werden. Der Pyrazolring im Methylphenylpyrazolon verhält sich also gegenüber Natrium und Kohlensäure ganz anders als derjenige im Antipyrin. Es spricht dies nicht gerade zu Gunsten der Auffassung Nef's¹⁾, dass in beiden Körpern der gleichconstituirte Ring vorhanden sei:



Die Formeln Knorr's veranschaulichen dagegen das verschiedenartige Verhalten beider Körper in befriedigender Weise.

Heidelberg, im Juni 1892.

276. C. Schall und J. Uhl: Reactionen des Additionsproductes aus Schwefeldioxyd und Phenolnatrium (Natriumsulfonsäurephenylester = $\text{NaSO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$) und dessen Einwirkung auf Jodoform. Entstehung von Rubbadin.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Gleiche Moleküle Schwefeldioxyd und Phenolnatrium vereinigen sich zu einem Product, für das die Formel eines Natriumsulfonsäurephenylesters = $\text{NaSO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ anzunehmen ist.

Denn mit Alkyljodiden erhält man daraus die Phenylester der bekannten Alkylsulfonsäuren.:



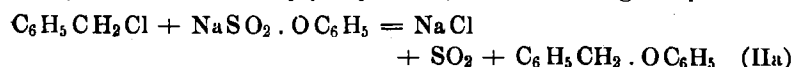
¹⁾ J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 124 (1891).

Die über diesen Gegenstand, in einer vorläufigen Notiz (diese Berichte XXV, 1490) bereits angezeigte Publication ist durch Erkrankung des Herrn stud. Kopp verzögert worden.

Herr Uhl hat inzwischen eine Fortsetzung der angefangenen Arbeit beendigt und zunächst Benzylchlorid und Phosgen auf den Natriumsulfonsäurephenylester einwirken lassen, um zu sehen ob auch Chloride, ähnlich den Jodiden, sich mit dem erwähnten Sulfonsäureesterderivat umsetzen würden.

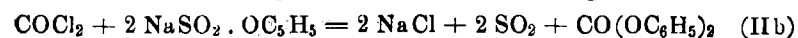
Allein dasselbe reagirt auf obige Chloride in der Hauptsache nur als Phenolnatrium, indem Schwefeldioxyd entweicht.

So ergab die Wechselwirkung gleicher Moleküle Estersalz und Benzylchlorid stets Benzylphenyläther¹⁾, der Gleichung entsprechend:



ob man nun halbstündig im offenen Kolben und Anilinbade, oder bei 180° im zugeschmolzenen Rohr erhitzte. Ausbeute 16 pCt. der von der Formel verlangten.

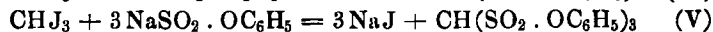
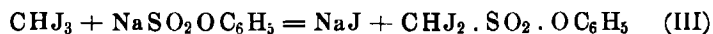
Aehnlich wie Benzylchlorid verhielt sich Phosgen:



d. h. es entstand Kohlensäurephenylester²⁾ neben Kochsalz und Schwefeldioxyd bei zweistündigem Erhitzen auf 180° im Rohr. Ausbeute gering = 8 pCt. der zu erwartenden Menge.

Aehnlich wie die Versuche mit Chloriden verliefen die mit Bromiden.

Wir kehrten demnach zu den Jodiden zurück und wählten zunächst Jodoform, in der Hoffnung, dass eine der drei möglichen Gleichungen:



sich verwirklichen lasse. Der thatsächlich stattfindende Reactionsverlauf ist indessen ein ganz anderer. Man erhält statt esterartiger Körper einen schwefelhaltigen, gut krystallisirenden Farbstoff in ganz befriedigender Ausbeute. Das in verschiedener Beziehung interessante Verhalten desselben, welches auf eine eigenthümliche Constitution schliessen lässt, sowie den Mechanismus seiner Bildung haben wir genauer untersucht.

¹⁾ Der Benzylphenyläther schmolz bei 38°, kochte bei 286° uncorr. und zerlegte sich mit Salzsäure in Benzylchlorid und Phenol. Eine Analyse ergab 84.6 pCt. Kohlenstoff und 6.54 pCt. Wasserstoff statt 84.78 pCt. Kohlenstoff und 6.53 pCt. Wasserstoff.

²⁾ Schmolz bei 78° und lieferte in der Natronschmelze Salicylsäure.

Jodoform und Natriumsulfonsäurephenylester liessen wir, gemäss Gleichung V, im Verhältniss von drei auf eine Molekel, zwei Stunden, innig gemischt, bei 180° auf einander einwirken, nachdem wir gefunden, dass wenn mehr als 1 Molekül Jodoform auf 3 Moleküle Ester verwendet wurde, oder wir höher als 200° erhitzen, ein jodhaltiger, dunkler, amorpher, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper entstand.

Bei Oeffnung des Einschlussrohres entweicht unter mässigem Druck befindliches Schwefeldioxyd und es bleibt eine cantharidin-glänzende Masse von butterartiger Beschaffenheit. Durch Verreiben derselben mit Natriumbisulfidlösung entfernt man freies Jod, giesst letztere ab und behandelt das Zurückbleibende, von unverändertem Aussehen, ohne Weiteres mit Wasserdampf. Zunächst gehen Oeltröpfchen in geringer Menge über, die sich durch Geruch, Jodgehalt und Siedepunkt als Methyljodid erwiesen, später wird das in der Vorlage sich Aufsammlende allmählich fest und es gelingt durch Umkrystallisation aus warmem Ligoïn den Schmelzpunkt desselben auf 62° bleibend zu bringen. Der Vergleich mit einem von Herrn Kopp dargestelltem Präparat lehrte, dass hier Methylsulfonsäurephenylester vorlag, der in der bereits angekündigten Abhandlung eingehend beschrieben werden soll.

Bei fortgesetztem Uebertreiben mit Wasserdampf destillirt schliesslich nur noch reines Wasser und es hinterblieb im Kolben eine dunkelgefärbte, zähflüssige Masse, die bei dem Erkalten fest und sehr spröde wird. Man pulverisirt nach Entfernung des adhärenenden Wassers und Trocknen bei 100° und zieht mit viel kochendem Benzol längere Zeit unter Rückflusskühlung aus. Der allergrösste Theil der gepulverten Substanz löst sich nicht, in das Benzol geht, in geringer Menge, eine braun gefärbte, zähflüssige Schmiere, welche nach Abdestillation des Kohlenwasserstoffs zurückbleibt und an Ligoïn noch etwas Methylsulfonsäurephenylester abgibt.

Die ausgezogene, gepulverte Substanz wird, nach Auswaschen mit wenig kaltem Benzol in gerade zureichender Menge kochenden Alkohols gelöst und soviel Wasser zugesetzt, dass in der Siedewärme noch eben eine leichte Trübung entsteht. Bei langsamer Abkühlung und nachfolgendem Stehenlassen in einer Kältemischung scheiden sich reichlich kleine, unter dem Mikroskop als Blättchen erscheinende Krystalle ab, welche geruchlos, von roth bis schwarzbrauner Färbung, letztere bei dem Zerreiben in Rothbraun umändern.

Dieses Grundes wegen und da die Constitution des Körpers, soweit sie in dieser Abhandlung aufgeklärt wird, zu schleppenden Benennungen führt, haben wir es vorgezogen, die neue Verbindung kurzweg als Rubbadin (von ruber roth, und badius kastanienbraun) von nun an zu bezeichnen.

Rubbadin ist schwefelhaltig, sintert bei etwa 145° C. und beginnt bei 160° sich aufzublähnen und anscheinend zu zersetzen. Nach verschiedenen Umkrystallisationen aus Alkohol, bei denen das Ausfallende gleiche äussere Beschaffenheit beibehielt¹⁾, trockneten wir bei 110° bis zu bleibendem Gewicht und analysirten. — Verbrennung und Schwefelbestimmung sub I entstammen dem Material einer, sub II erneuter Darstellung. Es führen I und II mit Hilfe sofort zu erwähnender Moleculargewichtsbestimmung eindeutig zur Formel $C_{44}H_{32}S_4O_8$.

	Gefunden		Ber. für $C_{44}H_{32}S_4O_8$
	I.	II.	
C	65.38	65.01	64.70 pCt.
H	4.16	4.11	3.92 >
S	15.94	16.13	15.69 >
O	—	—	15.59 >
			100.00 pCt.

Das Moleculargewicht wurde nach E. Raoult mit dem von ihm angegebenen Apparat zur Ermittlung der Siedepunktserhöhung bestimmt. Als Lösungsmittel diente reiner Alkohol dessen Constante = 11.5.

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{32}S_4O_8$
0.5	0.07	821	
1.93	0.027	822	816
2.51	0.034	849	

Rubbadin löst sich schon in der Kälte reichlich in Alkohol, Essigäther und Phenol, weniger in heissem Eisessig und siedendem Nitrobenzol. Wasser, Aether, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol nehmen es nicht auf. Durch Schütteln bis nichts mehr gelöst (I), und vermittelst Abkühlung einer wärme gesättigten Lösung (II) fanden wir:

I. 100 ccm absoluter Alkohol lösen bei 20° 34.275 g = 42.84 pCt. reinstes Rubbadin.

II. 100 ccm absoluter Alkohol lösen bei 20° 34.218 g = 42.77 pCt. reinstes Rubbadin.

Letzteres zeigt ferner die Eigenschaft sich leicht in verdünnter Natronlauge und Ammoniak, schwerer in den concentrirteren Reagentien mit intensiv bordeauxrother Farbe aufzulösen. Aus solchen Solutionen wird es durch Säurezusatz, aus ammoniakalischer Verbindung schon durch Hinzufügen von Wasser unverändert wieder ab-

¹⁾ Nebst dem angegebenen Sinterungspunkt und Zersetzungstemperatur. (Stets in genau gleichen Capillaren gemessen.)

geschieden. Für das Vermögen des Rubbadins, sich salzartig mit Alkalien zu vereinigen, sprechen Fällungen, welche entstehen, wenn der neue Körper in eben zureichender Alkalimenge aufgenommen (eventuell nach genügender Abstumpfung durch Salpetersäure) und alsdann Bleiacetat, Silbernitrat oder Kupfersulfat in Solution zugefügt wird. Bleisalz liefert einen violett gefärbten, fein krystallinischen, Silbersalz einen ähnlichen, rothbraunen Niederschlag. Ersetzt man Silber durch Kupfer, so wird die Farbe des Präcipitats dunkler. Die genannten Ausscheidungen liessen sich nicht umkrystallisiren.

Rubbadin besitzt im geringen Grade die Eigenschaften eines Farbstoffs. In alkoholischer und verdünnt ammoniakalischer Lösung geht es direct auf Wolle, Seide und Baumwolle, bezw. der zwei ersteren mit schwach bordeauxrother, der letzteren mit eigenthümlich gelblich-hellviolettem Ton. Will man mit Rubbadin in fix alkalischem Bade auffärben, so muss man geheizte Stoffe verwenden, da nur das Rubbadin selbst und seine durch das Wasser zerlegbaren Salze die Faser tingiren.

Alkoholische 0.1 pCt. Rubbadinlösung liefert in 1 cm dicker Schicht ein einseitiges Absorptionsspectrum, in welchem Blau und ein Theil des Grünen vollständig fehlt. Bei stärkerer Concentration verschwindet auch das Gelb und es bleibt nur noch Roth und etwas Grün übrig.

Um eine gute Ausbeute an Rubbadin zu erhalten, muss man die Einschlussröhren bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Inhalts anfüllen. Da bei bestimmter bleibender Temperatur der Druck des durch Dissociation abgespaltenen, gasförmigen Bestandtheils der sich wieder zu vereinigen vermag, constant und unabhängig von der zersetzten Menge¹⁾ so folgt, dass, bei Anwendung grösserer Gewichte des sich spaltenden Natriumsulfonsäurephenylesters, wenn nur der Wärmegrad der Dissociation unverändert, doch nicht mehr zersetzt wird, d. h. eine grössere Ausbeute die Folge sein muss. Aus 27 g Jodoform und 36 g des Natriumsalzes erhält man ca. 18 g Rubbadin.

Behufs eingehender Untersuchung der bei Bildung des letzteren entstehenden Nebenproducte wurde der Röhreninhalt, wie nachstehend angegeben, behandelt. Bei Anwendung von 9 g des Natriumsalzes und 6.5 g Jodoform gefunden:

ca. 300 ccm = 0.66 g Schwefeldioxyd (u. Zimmer-Temp. u. Dr.). Durch Auffangen über Quecksilber und Absorption mittels Alkali. Enthält vielleicht etwas Kohlendioxyd.

ca. 70 ccm = 0.067 g. Kohlenoxyd. Nach Wegnahme des schwefligsauren Gases, mit Palladiumchlorür festgestellt, in salzsaurer Kupferchlorürlösung aufgenommen.

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch II (1887) 670—683.

Sehr geringe Mengen Wasser: In Tröpfchen an der Spitze des Einflussrohrs, stark sauer reagierend.

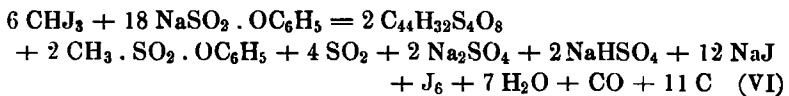
ca. 2.5 g freies Jod: Durch Ausziehen des Rohrinhalts mit Aether und Verdunsten. (Enthielt geringe Mengen Methylsulfonsäurephenylester.)

ca. 1.4 g Natriumsulfat (Na_2SO_4) } Die von Jod be-
ca. 4 g Jodnatrium } freite Masse mit
kleinen Mengen heissen Wassers nachfolgend ausgekocht. Die ersten Theile des Auszugs beim Ansäuern und Kochen keine merklichen Mengen Schwefeldioxyd mehr gebend. Hierauf der ganze Extract zur Trockne gebracht, schwach geglüht, filtrirt und die beiden überwiegenden Hauptbestandtheile Jodnatrium und Natriumsulfat in üblicher Weise genähert bestimmt.

ca. 4 g Rubbadin: Durch Umkrystallisation des Ausgekochten aus Alkohol, wie beschrieben.

0.3 g Kohle oder überwiegend kohlehaltige Substanz als Rückstand bei der Umkrystallisation des Rubbadins.

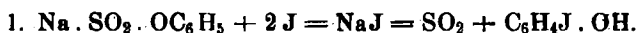
Sehr geringe Mengen Methylsulfonsäurephenylester und Methyljodid, in besonderer Darstellung (dieselben Gewichte an Ausgangsmaterial wie angegeben) nach geschildertem Verfahren. Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun folgende Gesamtumsetzungsgleichung construiren



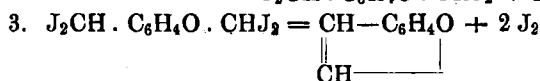
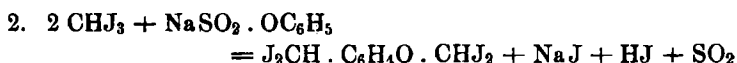
Dieselbe erfordert bei Anwendung von 9 g Estersalz und 6.5 g Jodoform: 0.7 g Schwefeldioxyd, 0.08 g Kohlenoxyd, 0.35 g Wasser, 2.1 g freies Jod, 1.4 g neutrales und saures Natriumsulfat, 5.1 g Jodnatrium, 4.5 g Rubbadin, 0.36 g Kohle, 0.39 g Methylsulfonsäurephenylester. — Diese Zahlen stimmen genügend mit den gegebenen Versuchsdaten überein. Man findet weniger Methylsulfonsäurephenylester als sich aus VI berechnet. Offenbar zerlegt sich der einmal gebildete Ester, bei Gegenwart von Jod, sehr langsam unter Bildung von Methyljodid und benzollöslicher Schmiere wie sie bei Rubbadindarstellung auftritt. Dieses Jodid verdankt einer secundären Reaction seinen Ursprung.

Der Methylsulfonsäurephenylester selbst entsteht jedenfalls nach Gleichung I, S. 1875. Das hierzu nothwendige Methyljodid muss offenbar durch Reduction des Jodoforms mittels Jodwasserstoff beschafft worden sein. Wie entsteht letzterer? Nach vorläufigen Versuchen wirkt freies Jod auf trocknes, in wasserfreiem Schwefel-

kohlenstoff suspendirtes Natrium des Sulfonsäureesters unter Zerlegung desselben und Entstehung von Jodphenol ein.

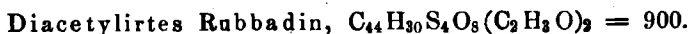


Das freie Jod aber kann man sich in folgender Weise aus Jodoform und Natriumsulfonsäureester entstanden denken:



d. h. es bildet sich nach 2 Jodwasserstoff, nach 3 das verlangte freie Jod (neben einem Acetylderivat). Auf das nach 1 gebildete Jodphenol scheint sich nun hauptsächlich die weitere Jodeinführung durch Jodoform zu erstrecken. Unter Jodwasserstoffabspaltung werden immer höher geiodete Oxybenzole geliefert, die schliesslich, bei der hohen Temperatur, in Jodwasserstoff, Jod, Kohle und Kohlenoxyd zerfallen, alles, mit Ausnahme des ersteren gefundene Endproducte. — Der Jodwasserstoff aber wirkt neben der Jodoformreducirung noch sauerstoffziehend und daher wasserabspaltend auf weitere Molekeln des Estersalzes, wodurch die Bildung von Rubbadin erklärbar. Denn in dessen Molekel $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$ kommt auf ein Schwefelatom weniger Sauerstoff als in der des Estersalzes $\text{NaSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$. Die Rubbadinmolekel enthält ferner (selbst bei Abzug alles zuführbaren Jodoformkohlenstoffs) mehr Kohlenstoffatome auf 1 Schwefelatom als das Estersalz. Es muss daher ein Theil des letzteren seinen Phenylkern abspalten, damit er sich in das Atomgerüst des Rubbadins einfüge und dessen Kohlenstoffgehalt erhöhe. Der vom Phenyl getrennte Rest aus Natrium und Oxyden des Schwefels mag gleich dem oben erwähnten Jodwasserstoff sauerstoffziehend wirken und so die Bildung von Natriumsulfaten veranlassen.

Eine genauere Einsicht in die verschiedenen Phasen des Rubbadinbildungsprocesses als die hier gegebene, erfordert eingehendere Kenntniss des inneren Aufbau's der Rubbadinmolekel. Wir haben zunächst Derivate unserer Substanz dargestellt.



Rubbadin mit etwa der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur allmählichen Lösung erhitzt. Hierauf Wasserzusatz und Weitererwärmung bis zur Zerstörung des Anhydrids. Beim Erkalten Ausfallen einer schwarzen, schlammigen Masse, die nach Abfiltration, Auswaschen mit Wasser, Exsiccator-trocknung ein dunkelbraunes Pulver vorstellt. In heissem Chloroform gelöst und in der Wärme bis zu schwacher Trübung mit Ligroin ver-

setzt. Abkühlung und Einstellen in eine Kältemischung. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens resultirt ein grangelbes, un- deutlich krystallinisches Pulver, welches sich bei 130° im Kohlen- dioxydstrom (um bei schwefelhaltigen Körpern leicht eintretende Oxydationen zu vermeiden) unzersetzt trocknen liess. Die unter (I) folgende Verbrennung und Schwefelbestimmung ist von gleichem Material, letztere (II) von erneut dargestelltem.

	Gefunden		Berechnet für $C_{44}H_{30}S_4O_6(C_2H_3O)_2$
	I.	II.	
C	63.81	—	64.00 pCt.
H	3.98	—	4.00 »
S	14.17	13.92	14.22 »
O	—	—	17.78 »
			100.00 pCt.

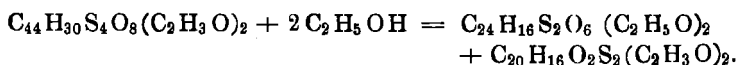
Eine Bestimmung der Acetylgruppen, durch Verseifung und Ueber- treiben der gebildeten Essigsäure mit Wasserdampf ergab:

	Gefunden	Berechnet für die Diacetylverbindung
Essigsäure	12.90	13.33 pCt.

Diacetylrubbadin sintert bei 155° C und zersetzt sich bei hö- herem Erhitzen ohne zu schmelzen. In Chloroform leicht schon in der Kälte, erst in der Wärme aber in Aceton (reichlich), Eisessig (ziemlich) löslich. Von Essigäther, Alkohol, Benzol und Toluol, auch wenn kochend, nur sehr schwer, von Schwefelkohlenstoff, Aether, Ligroïn auch dann nicht aufgenommen.

Spaltung des diacetylirten Rubbadins.

Dieselbe erfolgt durch längeres Kochen mit Alkohol am Rück- flusskühler. Ein Theil der Diacetylverbindung löst sich im Sprit, während der andere Theil als braunrothes Pulver zurückbleibt, welches erneute Weingeistmengen nicht mehr aufnehmen. Die in den Alkohol übergegangene, daraus durch Wasser mit blassröther Farbe (ähnl. dem p-Phenylendiamin) fällbare, sowie die in Sprit unlösliche Substanz lassen sich beide aus Chloroform unter Zusatz von Ligroïn (wie bei dem Diacetylrubbadin beschr.) umkrystallisiren. Aussehen unver- ändert. Wir betrachten die Spaltung des Diacetylrubbadins vorläufig als im Sinne folgender Gleichung vor sich gehend:



Damit stimmen die gefundenen Analysenzahlen nicht sonderlich. Da aber die Spaltungsproducte keinen Schmelzpunkt zeigen und die Darstellung grösserer Mengen mühsam, so war die Anzahl der Um-

krystallisationen zur Erzielung völliger Reinigung sowohl schwer festzustellen, als auch beschränkt. Verbrennung und Schwefelbestimmung beider Körper ist mit Material verschiedener Darstellung wiederholt und stimmen die Zahlen untereinander gut überein.

	Gefunden		Ber. auf $C_{23}H_{23}S_2O_3$ (in Alkohol lösl., bei 110° sinternd, über 200° sich zersetzend, in schw. erwärmter Natron- lauge löslich.)
	I.	II.	
C	59.78	59.78	60.65 pCt.
H	4.03	4.05	4.69 „
S	10.81	11.26	11.55 „
O	—	—	23.11 „
			<hr/> 100.00 pCt.

	Gefunden			Ber. für $C_{24}H_{23}S_2O_4$ (in Alkohol unlösl., über 200° sich allmählich zersetzend) erst beim Kochen in Natronlauge löslich
	I.	II.	III.	
C	65.79	65.64	65.73	65.74 pCt.
H	4.04	4.09	4.08	5.02 „
S	14.29	—	—	14.62 „
O	—	—	—	14.62 „
				<hr/> 100.00 pCt.

Hexabromderivat des diacetylrubbadins,



Ein Gramm Diacetylrubbadin wird in Chloroform gelöst und unter beständiger Eiswasserkühlung Brom (6 Moleküle auf 1 Mol. des Farbstoffs) langsam zufließen gelassen. Nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung hat sich das neue Bromderivat als rothbraune Masse abgeschieden. Aus Essigäther unter Zusatz von Ligroin (in beschr. Art) als fein krystallinisches, rothbraunes Pulver erhaltbar. Schmilzt nicht, zersetzt sich aber über 300° . Analysen sub I, II, III mit Material dreier verschiedener Darstellungen dreimal umkrystallisirt und bei 130° im Kohlendioxidstrom getrocknet.

	Gefunden			Berechnet für $C_{48}H_{30}Br_6S_4O_{10}$
	I.	II.	III.	
C	42.45	—	—	41.92 pCt.
H	2.29	—	—	2.18 „
Br	34.94	34.87	35.36	34.94 „
S	9.18	9.23	8.77	9.32 „
O	—	—	—	11.64 „
				<hr/> 100.00 pCt.

In Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol und Toluol unlöslich, ebenso in Alkohol und Eisessig in der Kälte, in der Wärme aber äusserst wenig. Nur Essigäther nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich auf.

In die verdünnte Natronlauge geht der gebromte Körper bei Erwärmung sehr leicht mit rothvioletter, desgleichen in schwache Sodalösung mit ähnlicher Farbe, nur spurweise aber in concentrirtes Ammoniak.

Engl. Schwefelsäure wirkt verkohlend, concentrirte Salzsäure selbst beim Kochen nicht ein.

Bei versuchter Bromirung des Diacetylrubbadins unter beschriebenen Vorsichtsmaassregeln mit mehr als 6 Molekülen Brom auf 1 Molekül trat Verschmierung ein.

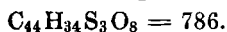
Dimethylrubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2 = 844$.

In wenig überschüssiger, alkoholischer Kalilauge gelöster Farbstoff wurde, mit etwas mehr als der nach obiger Formel zu berechnenden Menge Methyljodid, zwei Stunden am Rückflusskühler auf Wasserbadwärme erhitzt. Die Anfangs bordeauxrothe Lösungsfarbe geht dabei in Hochroth über und scheidet sich nach dem Erkalten die Methylverbindung als dunkelrothbraunes Pulver aus. Dies ändert sich nicht nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Chloroform unter Ligroinzusatz, wie beschrieben. Der so erhaltene Körper sintert bei 147° und zersetzt sich über 210° allmählich. Trocknung bei 130° wie bisher.

	Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2$
C	65.70	65.40 pCt.
H	4.52	4.28 »
S	15.15	15.16 »
O	—	15.16 »
		100.00.

In Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme, wenn auch sehr schwer aufnehmbar, in Alkohol, Amylalkohol-Eisessig. Geht dagegen schon bei Zimmertemperatur, leicht in Chloroform, weniger gut in Essigäther und noch weniger in Aceton. Verdünnte und concentrirte Natronlauge wirken selbst beim Kochen nicht darauf ein. Concentrirte Schwefelsäure löst schon in der Kälte, durch Verdünnen mit Wasser fällt aber die Substanz unverändert wieder aus.

Reductionsverbindung des Rubbadins,



Schüttelt man in concentrirter Natronlauge gelöstes Rubbadin mit Zinkstaub, so schlägt alsbald die rothe Lösungsfarbe in Gelbbraun

um, worauf man mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und mit Salzsäure aus dem Filtrat die neue Substanz in blassrothen Flocken fällt. Mit Wasser gewaschen und exsiccator-trocken werden sie aus Essigäther mit gerade nothwendigem Ligoözinsatz und starker Abkühlung bei der Abscheidung (sonst wie beschrieben), umkrystallisirt. So gereinigt fängt der Körper an bei 101—103° sich aufzublähen und bei weiterem Erhitzen zu zersetzen.

In verdünnter und concentrirter Natronlauge leicht mit brauner Farbe löslich, etwas schwerer in concentrirtem Ammoniak, nur spurweise in verdünntem. Ferner schon in der Kälte leicht von Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton aufgenommen, schwerer von Amylalkohol. In diesen geht die Substanz leicht in der Wärme, schwer dagegen in Aether unter gleichen Umständen, und gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Toluol. Concentrirte Schwefelsäure löst langsam unter Schwefeldioxydentwicklung beim Erwärmen.

Eine Verbindung von all den eben beschriebenen Eigenschaften, nur bei 108—110° sich aufblähend, erhält man durch Reduction von Rubbadin mit Zinkstaub in Eisessiglösung. Nachdem die rothbraune Lösungsfarbe in Gelbbraun umgeschlagen, wird filtrirt und im Filtrat mit Wasser ausgefällt. Das Ausgeschiedene, wie vorhin beschrieben, aus Essigäther unter Ligoözinsatz umkrystallisirt.

Die folgenden Analysen sub (I) und (II) sind mit Präparaten aus alkalischer Lösung, die letzte Analyse sub (III) mit einem solchen, das aus essigsaurer Solution hergestellt wurde, ausgeführt. Vorher Trocknung im Vacuumexsiccator bei gelinder Wärme.

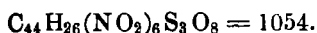
	Gefunden			Ber. für $C_{44}H_{34}S_3O_8$
	I.	II.	III.	
C	67.34	67.14	67.51	66.17 pCt.
H	4.66	5.19	4.36	4.33 >
S	12.01	12.16	11.93	12.21 >
O	—	—	—	16.29 >
				100.00.

Aus den Analysenzahlen ergibt sich, dass alle drei verwandten Präparate dieselbe Zusammensetzung besitzen, gleichgültig ob Rubbadin in Natronlauge oder Eisessig bei der Reduction gelöst war. Nur ist aus der Farbstoffmolekel bei der Hydrirung ein Atom Schwefel herausgenommen, welches daher wohl nicht so fest wie die drei andern im Atomgerüst sitzt. Für jenes Schwefelatom werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen. Eine Spaltung der Molekel findet bei der Reduction nicht statt, da eine specielle Bestimmung durch Siedepunkterhöhung das Moleculargewicht, wie in der Ueber-

schrift dieses Abschnitts angegeben, finden liess. Als Lösungsmittel diente absoluter Alkohol.

		Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{34}S_3O_8$
1.28	0.019	775	786
1.67	0.024	800	
2.53	0.037	786	

Hexanitroderivat des Rubbadins,



Durch Eintragen von Harnstoff vollständig von Stickoxyden befreite, concentrirte Salpetersäure ist vorsichtig in kleinen Portionen zu mit Eis gekühlter, sehr verdünnter Rubbadineisessiglösung zu geben. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaassregeln wird die Reaction leicht so heftig, dass unter massenhafter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs das reagirende Gemisch aus dem Gefäss herausspritzt.

Aus der klaren, hochroth gefärbten Lösung fällt Eiswasser den Nitrokörper in rothen Flocken. Dieselben sind auszuwaschen mit Wasser, bei 100° zu trocknen und aus Essigäther, unter Lignoïn-zusatz, umzukrystallisiren. Analyse sub (II) mit Material erneuter Darstellung. Vorher Erhitzung auf 130° im Kohlendioxydstrom.

	Gefunden		Ber. für $C_{44}H_{26}S_3N_6O_{20}$
	I.	II.	
C	50.16	—	50.09 pCt.
H	2.90	—	2.47 „
S	8.37	8.61	9.11 „
N	—	8.13	7.97 „
O	—	—	30.36 „
			<u>100.00.</u>

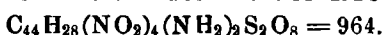
Die gefundenen Zahlen ergeben den Austritt eines Schwefelatoms aus dem Atomcomplex des Rubbadins bei der Nitrirung (dasselbe Resultat wie bei der Reduction des Farbstoffs mit nasc. Wasserstoff). Der ausgetretene Schwefel konnte im Filtrat des Nitrokörpers doch wohl nur als Schwefelsäure vorhanden sein. Eine quantitative Bestimmung derselben (bei Nitrirung von 5 g Farbstoff, nach vollständiger Ausfällung und Auswaschung) im Filtrat ergab auf 100 Th. Rubbadin angewandt, 3.93 pCt. Schwefel als Schwefelsäure. Berechnet 3.92 pCt. Schwefel, wenn ein Molekül Rubbadin 1 Atom Schwefel abgibt.

Das Hexanitroderivat stellt ein lebhaft rothes, fein krystallinisches Pulver dar. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Lignoïn, Benzol, Toluol unlöslich. Von Eisessig und Alkohol in der Wärme

mässig, in der Kälte schwer aufgenommen, leicht von Essigäther und Aceton bei Zimmertemperatur. Schmilzt nicht, fängt bei 203° an sich zu zersetzen. In verdünnte und concentrirte Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung leicht mit gelb-rother Farbe gehend. Genau neutralisirte Lösungen des Nitrokörpers in verdünnter Natronlauge geben mit Silber, Kupfer und Bleisalzen rothe, schmutzigbraune und rothgelbe, amorphe, nicht umkrystallisirbare Niederschläge.

Das Hexanitroderivat färbt in Essigäther oder Ammoniak aufgenommen Seide und Wolle gelb, auch Baumwolle. In concentrirter Schwefelsäure leicht löslich, durch Wasser wieder ausfällbar.

Tetranitro-diamidoderivat des Rubbadins,



Die Reduction der vorstehend beschriebenen Nitroverbindung haben wir nach verschiedenen Methoden ausgeführt. Jedesmal entstand ein, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Phenol, unlöslicher schwarzer Körper.

1. Reduction der verdünnten alkoholischen (96 pCt.) Lösung des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure. Dunkelfärbung und Ausfallen des Amidokörpers. Letzteres geschieht ganz gleich bei der 2. Behandlung des Nitroderivats in verdünnter Eisessiglösung mit Zink. Nur theilweise Abscheidung der amidirten Substanz findet 3. bei zweistündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Solution des Nitrokörpers und 4. bei Behandlung des letzteren in Weingeist mit 3 pCt. Natriumamalgam ¹⁾ statt. Hier wie in 5. der Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge (S. 1884) muss die dunkle Lösung mit Essigsäure angesäuert werden behufs Ausfällung der Amidoverbindung.

Die Nitroamidoverbindung, nach irgend einer der Angaben erhalten, ist in Phenol zu lösen und nach Aetherzusatz der allmählichen Auskrystallisation zu überlassen. Bei Verwendung eines reinen Nitrokörpers erhält man alsdann ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheint, unterhalb 290° nicht schmilzt, bei höherem Erhitzen sich zersetzt. Langsam von verdünnter, rascher von concentrirter Natronlauge wie Ammoniaklösung mit schwarzer Farbe aufgenommen. Weder verdünnte Salz- und Schwefelsäure, noch selbst concentrirte Salzsäure lösen, selbst beim Kochen. Salze damit nicht erhältlich. Der Körper geht in kalte concentrirte Schwefelsäure mit schmutzigbrauner Farbe und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Alle diese Eigenschaften deuten auf eine Nitroamidoverbindung, was auch die folgenden Analysen bestätigen. Diejenige sub (I) mit

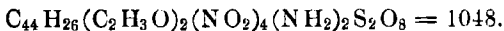
¹⁾ Nach Entfernung des zuerst sich Niederschlagenden gewinnt man auf Wasserzusatz hin den Rest.

Präparat aus Zinn und Salzsäure, die sub (II) mit solchem aus Eisessig und Zinkstaub. Trocknung bei 130° wie bisher:

	Gefunden		Ber. für $C_{44}H_{32}S_2N_6O_{16}$
	I.	II.	
C	55.08	—	54.77 pCt.
H	4.26	—	3.32 »
S	—	6.19	6.64 »
N	—	9.15	8.72 »
O	—	—	26.55 »
			<hr/> 100.00.

Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, dass eine Nitroamidoverbindung thatsächlich vorliegt, welche neben vier Nitrogruppen, zwei Amidgruppen und wiederum ein Schwefelatom weniger als das Hexanitroderivat, zwei weniger als Rubbadin enthält. Dafür sind 2 Wasserstoff-Atome eingetreten (ob vier lässt sich nicht entscheiden.)

Diacetyl-tetranitro-diamidoderivat des Rubbadins,



Der Nitroamidokörper wird mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei er sich allmählich löst. Durch starken Wasserzusatz und weiteres Erwärmen fällt alsdann die Acetylverbindung als dunkles Pulver aus. Aus Eisessig umkrystallisirt und bei 130° im Kohlendioxidstrom getrocknet.

	Gefunden		Ber. für $C_{48}H_{36}S_2N_6O_{18}$
C	55.19		54.96 pCt.
H	3.38		3.44 •
S	—		6.10 »
N	—		8.02 »
O	—		27.48 »
			<hr/> 100.00.

Eine directe Bestimmung der Acetylgruppen ergab:

	Gefunden	Ber. für die Diacetylverbdg.
Essigsäure	11.12	11.45 pCt.

Schwarzbraunes, bei starker Vergrößerung krystallinisch erscheinendes Pulver, welches über 245° sich zu zersetzen beginnt. Unlöslich in Aethyl-, Amylalkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Von siedendem Essigäther sehr schwer, ebenso von kaltem Eisessig, reichlich von kochendem aufgenommen. In concentrirte Schwefelsäure unverändert bei Zimmertemperatur gehend, in kalte, starke

Natronlauge leicht, etwas schwerer in verdünnte. Der Nachweis von Essigsäure in der entstandenen Lösung deutet auf die Abspaltung von Acetylgruppen bei Berührung mit Alkalien.

Verhalten des Rubbadins.

1. Gegen concentrirte Schwefelsäure in der Kälte. 2. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. 3. Gegen verdünnte Salpetersäure bei 200°. 4. Bei der Destillation mit Zinkstaub.

Bei Einwirkung der genannten Agentien treten glatte Umsetzungen oder Spaltungen des Farbstoffs nicht ein. Deshalb nur kurze Mittheilung des Beobachteten.

1. Bringt man Rubbadin zu concentrirter, kalter Schwefelsäure, so wird ein Theil des Farbstoffs unter Schwefeldioxydentwicklung zerstört. Fällt man das Unveränderte durch Wasserzusatz und neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Baryum, so erhält man neben Sulfat ein zur Untersuchung wenig einladendes, schmieriges, zerfließliches Baryumsalz.

2. Verdünnte Salpetersäure bei 200° im Einschlussrohr auf Rubbadin wirkend, zerstört dasselbe unter Bildung von Pikrinsäure und reichlicher Mengen Schwefelsäure. Weiteres nicht isolirbar.

3. Bei Zimmertemperatur greift Kaliumpermanganat, einer alkalischen Rubbadinlösung zugesetzt, den Farbstoff, selbst bei mehrtägigem Luftdurchleiten kaum an. Erst bei dem Kochen tritt Entfärbung ein, wobei der grösste Theil des Rubbadins in wasserlösliche Verbindungen überzugehen scheint. Nur ein kleiner Theil scheidet sich mit dem Mangandioxyd ab und bleibt nach Behandlung mit Bisulfit zurück, ein ebenso kleiner fällt beim Ansäuern des Filtrats vom Mangandioxyd.

4. Destillirt man den Farbstoff, mit Zinkstaub gemischt aus einem Fractionskölbchen, so gehen, unter fortwährendem Steigen des Thermometers gelbgefärbte, aus unreinem Phenol bestehende Oeltröpfchen über.

Spaltung des Rubbadins durch concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Erhitzt man Rubbadin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor zwei Stunden im Rohr auf 180°, so entweicht bei Oeffnung heftig Schwefelwasserstoff und man hat eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Nach Abfiltration vom Phosphor und auf Wasserzusatz entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei 100° zu einer blassroth gefärbten spröden Masse sintert. Nur in Alkalien löslich. Mehrmals darin aufgenommen und wieder ausgefällt, ergab die qualitative Prüfung Gehalt an Phosphor und Schwefel. Von einer Analyse wurde, der Nichtumkrystallisirbarkeit halber, ab-

gesehen. Der sehr hoch schmelzende Körper ist wahrscheinlich der Phosphorig- oder Phosphorsäureester eines complicirt zusammengesetzten Oxymercaptans.

Spaltung des Rubbadins durch verdünnte Salzsäure
bei 200°.

Bildung des Körpers $C_{32}H_{20}S_2O_8 = 596$ unter glatter Abtrennung von 2 Mol. Phenol und 2 Mol. Schwefelwasserstoff.

Rubbadin 4.5 g und 20 ccm verdünnte Salzsäure erhitzen wir 3 Stunden im Rohr auf 200°. Bei Oeffnung geringer Druck und Schwefelwasserstoffentweichung. Inhalt gelbliche Flüssigkeit mit festem, cantharidenglänzenden Körper. Nach Abfiltration von letzterem und gutem Auswaschen mit Wasser, konnte im Filtrat fast 1 g Phenol durch Bromwasser gefällt werden. Durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol am Rückflusskühler löst sich die feste Substanz bis auf einen geringen Rest, worauf sie nach Abscheidung vermittelst Wasserzusatz noch dreimal aus reinem Weingeist umzukrystallisiren ist. Trocknung bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden		Berechnet für $C_{42}H_{20}S_2O_8$
	I.	II.	
C	64.51	64.82	64.43 pCt.
H	4.07	4.12	3.36 »
S	10.74	—	10.73 »
O	—	—	21.48 »
			100.00 pCt.

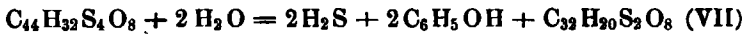
Analysen sub (I) und (II) von verschiedenem Material.

Moleculargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in alkoholischer Lösung ergab:

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{20}S_2O_8$
1.55	0.030	594)	596
2.67	0.049	627)	

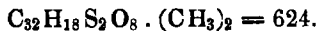
Rothbraunes, krystallinisches Pulver, unter 300° nicht schmelzend, höher erhitzt, sich dunkel färbend unter Zersetzung. Wenn ganz rein in der Kälte reichlich in Alkohol, Essigäther und Aceton, sehr schwer in heissem Eisessig und Aether, nicht in kaltem Eisessig und überhaupt nicht löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol. In kalte, verdünnte, wie concentrirte Natronlauge geht die Substanz leicht mit dunkelrother Farbe, wenig in kochende Sodalösung, fast gar nicht in Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst unverändert bei Zimmertemperatur (Wiederabscheidung auf Wasserzusatz).

Gemäss der im Rohr gefundenen Menge abgespaltenen Phenols, der Verbrennungsergebnisse und auf Grund des Auftretens von Schwefelwasserstoff ist die Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Rubbadin in der Hauptsache durch folgende Gleichung auszudrücken:



Dieselbe verlangt auf 4.5 g angewendeten Farbstoff die Abscheidung von 1.04 g Phenol. Oben wurde ca. 1 g gefunden.

Dimethylirtes Derivat des Salzsäurespaltungsproductes vom Rubbadin.



Etwa 1 g des Salzsäurespaltungsproductes in 30 ccm 10procentiger alkoholischer Kalilauge gelöst, mit einem mässigen Ueberschuss von Methyljodid über die berechnete Menge versetzt (wie sie die Ueberschriftsformel verlangt) zwei Stunden rückfliessend auf 100° erhitzt. Abscheidung der Methylverbindung in kleinen, rothbraunen, glänzenden Blättchen an der Kolbenwandung. Abzufiltriren und zweimal aus Chloroform unter Ligroinzusatz umzukrystallisiren. Trocknung bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_8$
C	65.07	65.38 pCt.
H	4.41	3.85 >
S	10.36	10.26 >
O	—	20.51 >
		<hr/> 100.00 pCt.

Blassrothes, krystallinisches Pulver, bei 200° sinternd, bei höherer Erhitzung sich zersetzend. In der Kälte reichlich löslich in Chloroform, Essigäther, Benzol, wenig in Aceton, spurweise in Toluol. Nur sehr wenig von Toluol, Eisessig und Amylalkohol in der Hitze aufgenommen, gar nicht von Natronlauge, Alkohol, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Substanz geht in concentrirte Schwefelsäure bei Erwärmung und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Diacetylirtes Derivat des Salzsäurespaltungsproductes vom Rubbadin



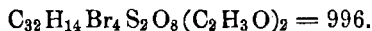
Salzsäurespaltungsproduct mit nur wenig mehr als der der Ueberschriftsformel entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid versetzt und bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Ausfallen der Acetylverbindung auf Wasserzusatz und weiteres Erwärmen. Dieselbe wurde nach Abfiltrirung, Trocknen und zweimaliger Umkrystallisation

aus Chloroform als gelbbraunes, krystallinisches Pulver erhalten, welches bei 198° unter Dunkelfärbung zu sintern beginnt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Trocknung bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{24}S_2O_{10}$ ¹⁾
C	63.68	63.53 pCt.
H	3.81	3.53 »
S	9.63	9.41 »
O	—	23.53 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Unlöslich in Alkohol, Amylalkohol, Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff. In der Wärme sehr wenig von Aceton, Eisessig, Essigäther, Benzol, Toluol, reichlich dagegen von Chloroform aufgenommen. Verseifung der Acetylverbindung tritt durch kurzes Aufkochen mit concentrirter Natronlauge oder längeres bei verdünnter ein. In concentrirte Schwefelsäure geht die Substanz schon bei Zimmer-temperatur, fällt aber auf Wasserzusatz nicht wieder aus

Tetrabrom-diacetylderivat des Salzsäurespaltungs-
products,



Nach der, für die Spaltung des Rubbadins durch Salzsäure angegebenen Formel (VII) [S. 1891] treten dabei 2 Mol. Phenol aus und auf Grund der dargelegten Existenzfähigkeit eines Hexabromrubbadins (S. 1883) war es möglich, dass noch vier Bromatome nach der Losreissung zweier Benzolkerne in das Salzsäurespaltungsproduct eintreten konnten, da im Rubbadin selbst mindestens 6 Phenolreste anzunehmen, wie später noch genauer erörtert werden soll.

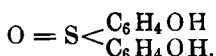
Wir versetzten die Chloroformlösung der Diacetylverbindung mit der berechneten Menge (4 Mol. Brom auf 1 Mol. Substanz) Brom unter Umschütteln. Nach einigen Tagen war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Die entstandene Bromverbindung fiel auf Zusatz von wenig Ligroin und durch starke Abkühlung als blassrothes, krystallinisches Pulver aus. Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Chloroform und Trocknen bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{20}Br_4S_2O_{10}$
C	—	43.37 pCt.
H	—	2.01 »
Br	31.76	32.13 »
S	6.39	6.42 »
O	—	16.07 »
		<hr/> 100.00 pCt.

¹⁾ Ein Monacetyl würde 63.95 pCt. C, ein Triacetyl 63.15 pCt. C fordern.

Die neue Substanz zersetzt sich über 200⁰ unter Aufblähen, ist so gut wie unlöslich in Aether, Ligroin, Eisessig, Aethyl- und Amylalkohol, sehr schwer in der Wärme durch Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff aufnehmbar. Der Körper geht leicht in Natronlauge mit schön violetter Farbe und schon in der Kälte reichlich in Chloroform, Essigäther und Aceton. Die Einführung von mehr als vier Bromatomen in die Molekel des diacetylrten Salzsäure-spaltungsproductes gelang nicht.

Spaltung des Rubbadins durch schmelzendes Aetznatron
Bildung von Dioxidiphenylsulfoxyd = C₁₂H₁₀SO₃ = 234,



Löst man Rubbadin in concentrirter, chemisch reiner Natronlauge und erhitzt, über freier Flamme, mässig im Silbertiegel, so tritt nach Wasserverdampfung und nach dem Zäh- und Dickflüssigwerden der Schmelze ein Umschlag derselben von roth in schmutzig gelbbraun ein. Die Reaction ist beendet, sobald, unter ständigem Umrühren, der Farbenwechsel in der ganzen Masse vor sich gegangen. Dabei sind die Tiegelwände allmählich mit einem dichten Schwefelsilberüberzug bedeckt worden (Schwefelaustritt aus der Substanz). Nach Aufnehmen der Schmelze in Wasser und Ansäuern¹⁾ erhält man entweder Abscheidung brauner Flocken, oder dunkler pechartiger Massen.

Zur Phenolentfernung kocht man diese längere Zeit mit Wasser aus, löst nach Abfiltration das Unaufgenommene in Aether und schüttelt diesen mit Bicarbonatlösung, welche sich dunkel färbt. Man trennt letztere vom Aether, säuert sie an und destillirt mit Wasserdämpfen. Es geht Salicylsäure in sehr mässigen Mengen über. Zuweilen erhielten wir ein constant bei 134⁰ erweichendes, also den Schmelzpunkt der Brenzschleimsäure zeigendes Product, welches aber immer noch Violetfärbung mit Eisenchlorid gab.

Die vom Bicarbonat getrennte, ätherische Lösung giebt nach Verdunstung des Aethers ein bald erstarrendes, gelbbraunes, zähes Oel, leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Auf Zusatz von wenig Wasser zur Solution in letzterem und starker Abkühlung fällt ein sandiges, graugelbes Pulver aus. Wiederholt in gleicher Art umkrystallisirt schmilzt es schliesslich bleibend bei 95.5⁰ C.²⁾ [nach dem Trocknen im Vacuum-Exsiccator]. Analysen sub I, II, III mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt.

¹⁾ Lebhaftere Kohlendioxydentwicklung.

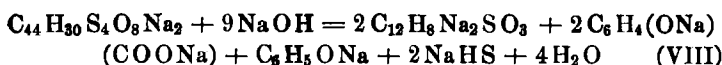
²⁾ Bei dem Schmelzen tritt Dunkelfärbung ein, dasselbe lässt sich trotzdem gut beobachten.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{12}H_{10}SO_3$
C	61.39	61.62	—	61.54 pCt.
H	4.66	4.42	—	4.27 >
S	14.04	14.10	14.10	13.67 ^
O	—	—	—	20.52 >
				100.00 pCt.

Eine Molecular-Gewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in alkoholischer Lösung ergab:

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}SO_3$
0.75 pCt.	0.035	246)	234
1.72 >	0.090	220 {	

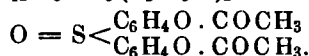
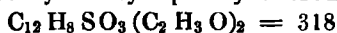
So gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, von heissem Chloroform nur schwer, leicht schon von kaltem Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Amylalkohol und Natronlauge aufgenommen, von letzterer mit braungelber Farbe. Ausbeute an reiner Substanz 40—45 pCt. des angewandten Gewichts an Rubbadin. Darauf fussend, dürfte wohl nachfolgende Umsetzungs-gleichung die Spaltung des Farbstoffs durch schmelzendes Natron am besten ausdrücken:



Demnach sollte sich eine erheblichere Menge Salicylsäure bilden als thatsächlich gefunden. Bei der hohen Tiegeltemperatur, kann aber ein Theil der entstehenden Säure in Kohlendioxyd und Phenol zerfallen sein. Darauf deutet die bereits erwähnte, reichliche Kohlen-dioxydentwicklung bei Ansäuerung der Schmelze. Dieselbe lieferte, wie berichtet, Phenol in zu erwartender Menge (nach VIII) und das entstandene Natriumsulphydrat wird seinen Schwefel sofort an das Silber der Tiegelwandung abgegeben oder sich mit überschüssigem Natron umgesetzt haben.

Wir haben zunächst Derivate der bei 95.5° schmelzenden Substanz dargestellt und darauf dieselbe in ihrer Constitution als ein Dioxydiphenylsulfoxyd festzustellen gesucht. Daher die folgenden Ueberschriften.

Diacetyldioxydiphenylsulfoxyd.



Dioxydiphenylsulfoxyd wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt. Auf Wasserzusatz und vollständiges Erkaltenlassen hin fällt

das Acetylproduct aus und zeigt nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vacuumexsiccator den Schmelzpunkt 108 bis 109°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig (event. unter Zufügung von Wasser) steigt die Erweichungstemperatur bleibend auf 110.5°. Exsiccator-trocken ergab sich:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_5$
C	60.50	60.38 pCt.
H	4.44	4.40 „
S	—	10.06 „
O	—	25.16 „
		<hr/> 100.00 pCt.

Eine Bestimmung der Acetylgruppen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8SO_3(C_2H_5O)_2$
Essigsäure	36.73	37.73 pCt.

Monacetylverbindung = 21.47 pCt. berechnet. Eine Molecular-Gewichtsbestimmung in Eisessiglösung durch Siedepunkterhöhung ergab (Constante = 25.3):

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Gefunden	Mol.-Gewicht Ber. für $C_{16}H_{14}SO_5$
0.69	0.05	349	} 318
1.72	0.16	272	

Krystallinisches Pulver von graugelber Farbe. Schon in der Kälte reichlich in Chloroform, Essigäther, Toluol, Benzol, erst in der Wärme, aber dann ziemlich leicht in Eisessig, Aethyl- und Amylalkohol, schwerer in Aether und überhaupt nicht in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Substanz wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter, kurzes Aufkochen mit concentrirter Natronlauge verseift.

Condensation des Dioxydiphenylsulfoxyd mit verdünnter Salzsäure bei 200°.

Polymeres Dioxydiphenylsulfoxyd = $(C_{12}H_{10}SO_3)_x$.

Dioxydiphenylsulfoxyd im Rohr mit verdünnter Salzsäure 2 Stunden auf 200° erhitzt. Bei der Oeffnung kein Druck, Inhalt bestehend aus einem dunkelbraunen, goldglänzenden Körper und darüber befindlicher, schwach gelb gefärbter Salzsäure. Abgiessen derselben, Pulverisiren der beim Erkalten allmählich spröde werdenden Substanz, zweimalige Umkrystallisation aus heissem Alkohol und Trocknen bei 130° im Kohlendioxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{10}SO_3)_x$
C	62.01	61.54 pCt.
H	4.38	4.27 „
S	13.86	13.67 „
O	—	20.52 „
		<hr/> 100.00 pCt.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf Dioxydiphenylsulfoxyd, da aber das Verhalten der neuen Verbindung von dem des letzteren abweicht, und auf eine Polymerisation oder Condensation schliessen liess, so wurde eine Mol.-Gewichtsbestimmung vermittelt Siedepunkterhöhung in alkoholischer Lösung ausgeführt.

Procentgehalt der Lösung	Erhöhung	Gefunden	Mol.-Gewicht Ber. für $(C_{12}H_{10}SO_2)_2$
0.55	0.014	452 †	468
1.24	0.032	446 †	

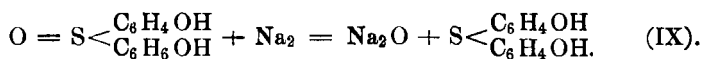
Es haben sich demnach 2 Mol. Dioxydiphenylsulfoxyd vereinigt.

Pulver, aus rothbraunen, mikroskopischen Kryställchen bestehend, welche bei 188° an den Rändern zu schmelzen beginnen. Die vollständige Verflüssigung ist wegen der dunklen Farbe schwer zu beobachten. Versuche mit (für diesen Fall) bekannten Methoden misslingen. Unlöslich in Benzol, Toluol, Aether, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mässig von heissem Eisessig, reichlich beim Erwärmen von Essigäther, Aethyl-Amylalkohol und Phenol aufgenommen. In Natronlauge, concentrirtes Ammoniak und Sodalösung leicht mit violetter Farbe gehend.

Färbt in alkoholischer Lösung Wolle und Seide direct schwach bordeauxroth, jedoch mit einem mehr violetten Ton als Rubbadin, ähnlich gebeizte Wolle.

Ermittelung des durch Natronschmelze erhaltenen Rubbadin-Spaltungsproducts als Dioxydiphenylsulfoxyd.

Colby und Loughlin (diese Berichte XX, 195) geben an, dass Diphenylsulfoxyd durch Schmelzen mit Natrium in Diphenylsulfid übergehe. Ist dies richtig, so stand zu hoffen, dass analog Dioxydiphenylsulfoxyd in Dioxydiphenylsulfid, einen schon von Fr. Krafft (diese Berichte VII, 1165) dargestellten Körper übergehe, vielleicht nach der Gleichung



Schmilzt man nun Dioxydiphenylsulfoxyd im Röhrchen achtsam mit Natrium über freier Flamme, so entwickelt sich deutlich Geruch nach Geranien. Durch Ansäuern der vorsichtig in Wasser gelösten Schmelze erhält man einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der aus wenig heissem Eisessig, event. unter Wasserzusatz, umkrystallisirt werden kann. Es resultirt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, anfangs bei 138 , schliesslich bei 140° sich constant verflüssigend.

Diese Substanz sollte nun, wenn Gleichung (IX) sich thatsächlich vollzogen hatte, identisch sein mit dem von Krafft durch Diazotirung

von Thioanilin bereiteten Dioxydiphenylsulfid. Jene Diazotirung führten wir nach der so bequemen Methode von Knövenägel (diese Berichte XXIII, 299b) mit Amylnitrit und dem salpetersauren Salz aus und wandelten dann in bekannter Weise die Diazoverbindung¹⁾ in das Dioxydiphenylsulfid um. Wir erhielten ein blassgelbes, sandiges Pulver (die Abscheidung glänzender Blättchen nach Krafft gelang nicht), das aus Eisessig umkrystallisirt, schliesslich bleibend bei 143° schmolz und unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erschien.²⁾

Mit Ausnahme der Differenz im Schmelzpunkt, die auch von hartnäckig anhaftender Verunreinigung herrühren konnte, war das Verhalten des aus der Natriumschmelze wie aus der Diazotirung resultirenden Dioxydiphenylsulfids genau das gleiche.

Um aber klar zu sehen, haben wir das Krafft'sche Dioxydiphenylsulfid durch Oxydation in unser Dioxydiphenylsulfoxyd überzuführen gesucht. Dies gelang, aber erst nach Acetylirung des Krafft'schen Körpers, Lösen desselben in Eisessig und Zusatz des berechneten Gewichts Kaliumpermanganat. Es resultirte eine ganz blassgelbe Substanz, deren Menge bequem nur zu zweimaliger Umkrystallisation aus Eisessig hinreichte, worauf der Schmelzpunkt zu 108.5° bestimmt wurde. Der so erhaltene Körper musste nun das von uns (pag. 21) beschriebene Diacetyldioxydiphenylsulfoxyd vorstellen, dessen Verflüssigungstemperatur ebenfalls zunächst bei 108—109° lag und erst bei wiederholtem Umkrystallisiren, ebenfalls aus Eisessig, auf 110.5° stieg. Da ferner das Verhalten der beiden fraglichen Verbindungen, soweit wir es untersuchen konnten, das gleiche, so halten wir es für bewiesen, dass unser vermitteltst Natronschmelze erhaltenes Spaltungsproduct des Rubbadins, die Constitution eines Dioxydiphenylsulfoxyds besitzt.

Zusammenstellung der Resultate.

Einwirkung von Benzylchlorid auf phenolschwefligsaures Natron, besser Natriumsulfonsäurephenylester, giebt Benzylphenyläther, $\text{Na} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{SO}_2$.

Phosgen giebt desgleichen Kohlensäurephenylester, $2(\text{Na} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) + \text{COCl}_2 = 2\text{NaCl} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Jodoform und Natriumsulfonsäurephenylester zusammen auf 180° erhitzt, liefern einen als Rubbadin bezeichneten Körper = $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$.

1) Schöne gelbe Nadeln, mit Aether zu waschen.

2) G. Tassinari (Atti d. R. Acc. d. Linc. Rndet. 1886, II, p. 639—643) oder diese Berichte XX, Ref. 210, will aus Phenol und Chlorschwefel ebenfalls ein bei 150° schmelzendes Dioxydiphenylsulfid und zwar in weissen Krystallblättchen erhalten haben.

Rothbraunes, krystallinisches Pulver, ohne Schmelzpunkt, sich leicht in Alkohol, Essigäther, Phenol lösend. Besitzt Farbstoffcharakter. Complicirte Entstehungsgleichung. In Natronlauge löslich. Von Derivaten des Rubbadins wurden dargestellt (sämmtlich ohne Schmelzpunkt):

Diacetylrtes Rubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(C_2H_3O)_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Gelbbraunes Pulver in Chloroform und heissem Aceton leicht löslich. Lässt sich verseifen und spaltet sich durch längeres Kochen mit Alkohol in einen spritlöslichen Körper und einen durch Weingeist nicht aufnehmbaren.

Diacetylhexabromderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{24}Br_6S_4O_8(C_2H_3O)_2$. Bromirung in Chloroform unter Eiskühlung. Rothbraunes, feinkrystallinisches Pulver. Leicht in Natronlauge mit rothvioletter Farbe und in Essigäther löslich.

Dimethylrubbadin, $C_{44}H_{30}S_4O_8(CH_3)_2$. Mit alkoholischer Kalilauge und Methyljodid. Rothbraune, mikroskopische Kryställchen. In Natronlauge unlöslich, reichlich in Chloroform, ziemlich in Essigäther.

Reductionsverbindung des Rubbadins, $C_{44}H_{34}S_3O_8$. Durch Behandlung des Farbstoffs in alkalischer oder essigsaurer Lösung unter Verlust von 1 Atom Schwefel. Rosafarbenes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton und Eisessig. In Natronlauge mit brauner Farbe löslich. Kein Farbstoff.

Hexanitroderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{26}(NO_2)_6S_3O_8$. Mittels concentrirter Salpetersäure unter Eiskühlung und Austritt eines Schwefelatoms. Lebhaft rothes, feinkrystallinisches Pulver. Farbstoff. In Natronlauge mit rothgelber Farbe, sonst reichlich in Essigäther und Aceton löslich.

Tetranitrodiamidderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{28}(NO_2)_4(NH_2)_2S_2O_8$. Bildet sich aus dem Hexanitroderivat nach den gebräuchlichen Amidirungs- und Hydrirungsmethoden unter Austritt von 1 Atom Schwefel aus dem Nitroderivat. Schwarzes, in allen Lösungsmitteln ausser Phenol und Natronlauge unlösliches Pulver.

Diacetyltetranitrodiamidderivat des Rubbadins, $C_{44}H_{26}(NO_2)_4(NH_2)_2(C_2H_3O)_2S_2O_8$. Mit Essigsäureanhydrid. Schwarzbraunes, in heissem Eisessig leicht lösliches Pulver.

Ferner wurde Verhalten des Rubbadins gegen kalte, concentrirte Schwefelsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, der Destillation mit Zinkstaub (Phenol) und der Behandlung mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° ohne nennenswerthe Resultate untersucht. Mit verdünnter Salpetersäure bei 200° entsteht Pikrinsäure.

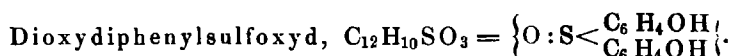
Dagegen lieferte Salzsäure verdünnt im Rohr bei 200° ein interessantes Spaltungsproduct des Rubbadins = $C_{32}H_{20}S_2O_8$, entstehend nach der Gleichung $C_{44}H_{32}S_4O_8 + 2H_2O = 2H_2S + 2C_6H_5OH + C_{32}H_{20}S_2O_8$ unter Abspaltung von Phenol und Schwefelwasserstoff. Hellbraunes, krystallinisches Pulver, reichlich in Essigäther und Aceton löslich. Ohne Schmelzpunkt wie die folgenden Derivate der Substanz. Von Natronlauge mit dunkelrother Farbe aufgenommen.

Dimethylverbindung des Spaltungsproducts, $C_{32}H_{18}S_2O_8(CH_3)_2$. Alkoholische Kalilauge und Methyljodid. Rothbraune mikroskopische Kryställchen. Leicht in Chloroform, Essigäther, Benzol löslich, nicht in Alkali.

Diacetylverbindung des Spaltungsproducts, $C_{32}H_{18}S_2O_8(C_2H_3O)_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Verseifbares, gelbbraunes, krystallinisches Pulver, leicht in Chloroform löslich.

Tetrabromdiacetylverbindung des Spaltungsproducts, $C_{32}H_{14}Br_4S_2O_8(C_2H_3O)_2$. Aus dem Acetylderivat durch Bromirung in Chloroform. Hellrothe, mikroskopische Kryställchen, in Chloroform, Essigäther, Aceton reichlich, in Natronlauge mit violetter Farbe löslich.

Durch Schmelzen mit reinem Aetznatron spaltet sich Rubbadin unter Bildung von:



Als Nebenproduct findet sich Phenol und Salicylsäure, ausserdem tritt Schwefel aus. Reaktionsgleichung pag. 20. Dioxydiphenylsulfoxyd ist ein krystallinisches, graugelbes Pulver, bei 95.5° schmelzend, leicht in Natronlauge, Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton, Amylalkohol löslich. Zur Erhärtung der Formel folgende Derivate:

Diacetylderivat, $C_{12}H_8S_2O_3(C_2H_3O)_2$. Mit Essigsäureanhydrid. Graugelbes, krystallinisches, verseifbares, bei 110.5° schmelzendes Pulver, reichlich in Chloroform, Essigäther, Benzol löslich.

Polymeres Dioxydiphenylsulfoxyd, $(C_{12}H_{10}SO_3)_2$. Im Rohr mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Farbstoff. Rothbraune mikroskopische Kryställchen, bei 188° zu erweichen beginnend. Reichlich in Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol sowie in Alkalien und Sodalösung mit violetter Farbe löslich.

Als ein Diphenylsulfoxyd wurde das Hauptspaltungsproduct der Natronschmelze des Rubbadins festgestellt:

Durch Ueberführung dieses Hauptspaltungsproducts vermittels Natriumschmelze in eine Verbindung, welche ausser etwas differiren-

dem Schmelzpunkte (3°) genau gleiches Verhalten mit Dioxyphenylsulfid = $S(C_6H_4OH)_2$ besass, wie es aus Thioanilin nach Krafft durch Diazotirung etc. erhalten wird.

2. Durch Oxydation des Krafft'schen, acetylrten Dioxydipenylsulfids vermittels Permanganat zu Diacetyldioxydiphenylsulfoxyd $O = S(C_6H_4O.CH_3CO)_2$. Der so erhaltene Körper konnte als identisch mit dem Diacetylderivat des Hauptspaltungsproducts der Rubbadinnatronschmelze angesehen werden.

Theoretische Schlussfolgerungen.

Constitutionsformel des Rubbadins: Dasselbe enthält Oxyphenylen- oder Phenoxygruppen. Dafür spricht der Uebergang von Phenol bei der Destillation mit Zinkstaub. Auch die Bildung von Pikrinsäure bei Einschluss mit Salpetersäure ist dieser Annahme nicht entgegen. Ferner erhält man kein Rubbadin, wenn man mehr als 1 Mol. Jodoform auf 3 Mol. Natriumsulfonsäurephenylester nimmt. Zur Bildung von 1 Mol. Rubbadin sind laut Umsetzungsgleichung 9 Mol. des Estersalzes, daher auf Grund des eben Gesagten nicht mehr als 3 Jodoformmolekeln nothwendig. Demzufolge können nur 3 Kohlenstoffatome von diesem am Aufbau der Rubbadinmolekel theilgenommen haben. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass wegen der Beständigkeit der Gruppe C_6H_5O , nur 2 Kohlenstoffatome der Farbstoffmolekel aus dem Jodoform stammen (welches ja für sich leicht 2 Kohlenstoffatome als Acetylen zu liefern vermag) und dass der Rest von 42 Kohlenstoffatomen (Rubbadin besitzt 44) aus 7 Atomgruppen zu je 6 Kohlenstoffatomen besteht, von denen, da nur 32 Wasserstoffatome vorhanden, nicht alle Phenoxygruppen sein können. Die Wahrscheinlichkeit der Aufnahme von Jodoformkohlenstoff in die Atomgruppierung des Rubbadins geht ja wohl unzweifelhaft aus der Bildung von Salicylsäure beim Schmelzen des Farbstoffs mit Natron hervor, denn jene Säure verdankt ihre Entstehung jedenfalls der Atomgruppe $HO.C_6H_4.CH = ^1$). Da nun im Rubbadin, wie aus Acetyl- und Methylverbindung zu schliessen, 2 Hydroxyle vorhanden, so spricht diese Thatsache für die zweimalige Anwesenheit des obigen Complexes $HO.C_6H_4.CH =$ und somit auch für die Einfügung zweier Methine aus dem Jodoform in den Atombau des Farbstoffs.

Durch diese Methingruppen im Rubbadin nähert sich dasselbe in seiner Constitution vielleicht den Aurinen.

Aus der Bildung von 2 Mol. Dioxydiphenylsulfoxyd in der Natronschmelze aus 1 Mol. Farbstoff laut Umsetzungsgleichung geht hervor, dass zwei Schwefelatome im Rubbadin an Kohlenstoff gebunden.

¹⁾ Wegen der umlagernden Wirkung der Alkalischemelze ist die Stellung des Hydroxyls zum Methin in diesem Complex ganz unbestimmt.

Zwei weitere Schwefelatome sind jedenfalls in anderer und lockrerer Art gebunden, da sie, das eine bei der Reduction oder Nitrirung, das andere bei der, auf letztere Operation folgenden Amidirung, austreten.

Da wie oben angemerkt, höchstens 7 Monoxyphenyl- und Phenylengruppen im Rubbadin, laut Formel desselben vorhanden sein können so ist von den acht Sauerstoffatomen des Farbstoffs eines entweder an Schwefel oder an ein Phenoxyll gegangen. Im ersteren Fall Bildung einer Sulfoxydgruppe = (= S = O).

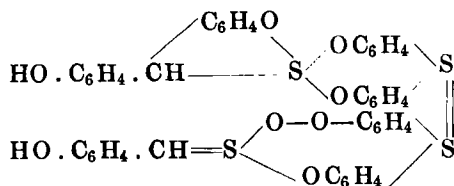
Da aber bei der Reduction mit nascirendem Wasserstoff kein Sauerstoff sich abspaltet, so kann die leicht reducirbare Sulfoxydgruppe nur in ringförmiger Bindung vorhanden sein und das Gleiche gilt für den Sauerstoff von 5 Oxyphenylengruppen, weil nur zwei Hydroxyle vorhanden.

5 Oxyphenylengruppen (= C₆H₄O) enthalten, zusammen mit den zwei HO . C₆H₄ . CH = die 32 Wasserstoffatome des Rubbadins.

Durch Salzsäure werden aus 1 Mol. Farbstoff, 2 Mol. Schwefelwasserstoff, entsprechend den zwei locker gebundenen Schwefelatomen und 2 Mol. Phenol abgespalten. Letztere entsprechen Oxyphenylengruppen, da zwei Hydroxyle im Farbstoffsrest noch vorhanden (Diacetyl-, Dimethylspaltungsproduct).

Fassen wir Alles zusammen, so haben wir im Rubbadin ein substituirtes Methanderivat vor uns mit 2 Phenoxylen und zwei Methingruppen zweimal zum Complex HO . C₆H₄ . CH = verbünden. Die übrigen 5 Oxyphenylengruppen (nach Annahme) enthalten 2 Schwefelatome direct am Kohlenstoff, 2 andere in schwächerer Bindung (etwa an Oxyphenylensauerstoff gekettet). Die Möglichkeit, dass Schwefel und Oxyphenylene in ringförmiger Lagerung zusammengeschlossen, ist vorhanden, ebenso diejenige dass für 2 Oxyphenylengruppen jene Lagerung eine lockrere sein muss als für die 3 übrigen und die 2 Phenoxye. Sieben Sauerstoffatome sind für Oxyphenyl oder Phenylengruppen verbraucht, das achte gehört entweder einer ringförmig geschlossenen Sulfoxydgruppe an oder ist in gleicher Bindung mit einem Oxyphenyl oder Phenylen.

Als erster Versuch alle diese Schlussfolgerungen in einem Formelbild zu vereinigen, möge das nachstehende Constitutionsschema gelten:



Weitere Studien sollen sich daran anschliessen.