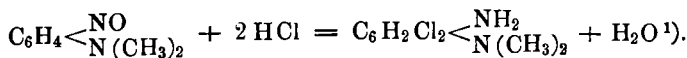


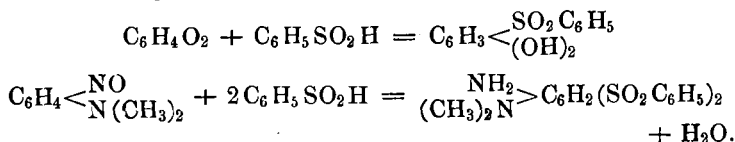
## 595. O. Hinsberg: Ueber einige Diphenylsulfonderivate.

(Eingegangen am 28. November.)

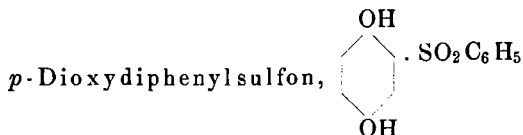
Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass Salzsäure auf Chinone, sowie auf Nitrosoderivate der aromatischen Reihe gleichzeitig reducirend und chlorirend einwirkt, z. B.



Ich habe gefunden, dass sich Benzolsulfinsäure gegenüber den eben genannten Verbindungen ganz analog der Salzsäure verhält, d. h. es tritt Reduction der betr. Verbindung ein, während gleichzeitig die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  in den aromatischen Kern eingreift, z. B.



Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Reaction eine allgemeine und lässt sich auf alle Benzolchinone, deren Wasserstoff nicht ganz substituirt ist, sowie auf die *p*-Nitrosoderivate der aromatischen Aminbasen anwenden<sup>2)</sup>; auch die Nitrosophenole scheinen analog zu reagiren. Im Folgenden gebe ich zwei Beispiele für die Sulfonbildung mittels Benzolsulfinsäure.



Trägt man fein gepulvertes Chinon (1 Mol.) in eine wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure (1 Mol. Gew.) ein, so verwandeln sich die gelben Chinonpartikelchen sofort in weisse Flocken von Dioxydiphenylsulfon. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser krystallisirt. Die so entstehenden farblosen Prismen sind mässig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether; von conc. Salzsäure werden sie auch bei 140° nicht verändert; Alkalien und Sodalösung nehmen das Oxy-sulfon mit gelber Farbe unter Salzbildung auf.

Als Derivat des Hydrochinons dokumentirt sich die Verbindung durch ihr Vermögen alkalische Silbernitratlösung beim Erwärmen zu reduciren. Oxydirt man in wässriger Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so entsteht ein brauner krystallinischer Nieder-

<sup>1)</sup> Möhlau, diese Berichte 19, 2010.

<sup>2)</sup> Bis jetzt wurden Nitrosodiäthyl- und Nitrosodimethylanilin geprüft.

schlag, welcher wahrscheinlich aus dem Chinon,  $C_6H_3O_2 \cdot SO_2C_6H_5$ , besteht. Schmp.  $196^{\circ}$  (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}SO_4$ .

Procente: C 57.6            H 4.0,            S 12.8

Gef.        »        » 56.9, 57.52, » 4.6, 4.12, » 12.89.

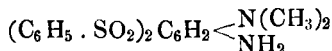
Dibenzoylverbindung. Schüttelt man die gelbe alkalische Lösung des Sulfons nach der Methode von Baumann-Schotten mit überschüssigem Benzoylchlorid, so scheidet sich alsbald ein voluminöser Niederschlag ab, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Wie die Analyse zeigt, liegt die Dibenzoylverbindung des Dioxydiphenylsulfons vor. Dieselbe lässt sich aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiren und wird so in farblosen Nadeln vom Schmp.  $186^{\circ}$  erhalten.

Berechne für  $C_6H_5SO_2 \cdot C_6H_3(OCOC_6H_5)_2$

Procente: C 68.12, H 3.93.

Gef.        »        » 68.46, » 4.20.

Dibenzoldisulfon-dimethyl-*p*-Phenylendiamin



Die Reaction zwischen Nitrosodimethylanilin und Benzolsulfinsäure vollzieht sich am glattesten, wenn man beide Verbindungen (2 Mol. Sulfinsäure auf 1 Mol. Nitrosoverbindung) in wässriger Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure zusammenbringt. Die Reaction wird zunächst durch Abkühlen gemässigt, später durch Erwärmen zu Ende geführt. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte Reactionsproduct wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisirt. So dargestellt bildet es intensiv gelb gefärbte haarförmige Krystalle vom Schmp.  $223^{\circ}$  (uncorr.). Das Sulfon giebt mit concentrirten Mineralsäuren farblose Salze, welche durch Wasser zerlegt werden; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mässig löslich in Eisessig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (am besten unter Zusatz von etwas Chlorzink) entsteht eine Acetylverbindung, deren Schmp. bei ungefähr  $252^{\circ}$  liegt.

Salpetrige Säure wirkt beim Erwärmen in saurer Lösung unter Gasentwicklung ein. Das Disulfon ist, wie die vorher beschriebene Verbindung beständig gegen heisse Salzsäure bei  $130-140^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{20}N_2S_2O_4$ .

Procente: C 57.69, H 4.81, N 6.73, S 15.38.

Gef.        »        » 58.02, » 5.3,        » 6.9,        » 15.20.

Die angeführten Eigenschaften scheinen mir die oben aufgestellte Constitution der Verbindung genügend wahrscheinlich zu machen, zumal da die Analogie mit dem durch Salzsäure aus Nitrosodimethylanilin entstehenden Dichloramidodimethylanilin vorliegt. Da letzteres

nach Möhlau<sup>1)</sup> eine Paradichlorverbindung ist, wird man den Phenylsulfongruppen ebenfalls die Parastellung anzuweisen haben.

Es sei noch hervorgehoben, dass bei der angeführten Reaction wohl zum ersten Male eine directe Sulfonbildung bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet wurde.

Die Sulfongruppe verhält sich bei den soeben beschriebenen Verbindungen wie die Carbonylgruppe in den Oxybenzophenonen, sie bewirkt Farbstoffbildung, sie ist chromophor.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 596. R. Nietzki und Heinrich Bothof: Zur Kenntniss des Thioanilins.

(Eingegangen am 26. November.)

Die Unklarheit, welche bisher über die Constitution des von Merz und Weith entdeckten Thioanilins herrschte, veranlasste uns zu Versuchen, welche die Darstellung der drei isomeren symmetrischen Thioaniline auf synthetischem Wege und einer Constitutionsbestimmung des schon bekannten zum Zweck hatten.

Eine unlängst von K. A. Hofmann<sup>2)</sup> erschienene Abhandlung über denselben Gegenstand veranlasst uns zu einer theilweisen Publication unserer Arbeit, umso mehr als die durch Hrn. Hofmann erhaltenen Resultate von den unserigen abweichen.

Hr. Hofmann zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass in dem bei 105° schmelzenden Thioanilin von Merz und Weith Orthostellung zwischen Schwefel und Amidogruppen vorläge. Er stellt ein zweites, bei 85.5° schmelzendes Thioanilin dar, welches er für das Paraderivat hielt.

Wir haben nun durch Erhitzen von Paranitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium ein Dinitrophenylsulfid dargestellt, welches bei der Reaction das Merz und Weith'sche Thioanilin liefert. Dadurch wird die Parastellung dieser Base mit voller Sicherheit bewiesen.

#### Paradinitrophenylsulfid.

2 Moleküle Paranitrochlorbenzol wurden in Alkohol gelöst und der heissen Lösung allmählich eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Molekül reinem Schwefelnatrium zugesetzt.

Nach Vorübergehen der eintretenden Reaction wurde 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2010..

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2807.