

Aus diesen Zahlen, die allerdings kaum mehr als die Bedeutung von Annäherungswerthen besitzen, geht hervor, dass im Maximum (Summe beider Phasen) zwei Atome Stickstoff frei werden, wovon wechselnde Mengen (stets aber der grössere Theil) von der ersten Phase des Processes: Zersetzung der sich abspaltenden *p*-Diazobenzolsulfosäure, herrühren.

Analysen des Farbstoffes (aus *p*-Nitrodiazob. + Tartrazin):

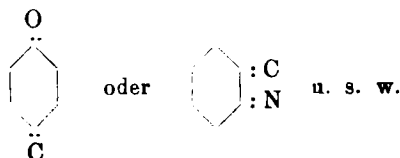
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Theorie für $C_{16}H_{12}N_5O_9NaS$
S	6.47	6.39	—	—	—	—	6.76 pCt.
Na	—	—	4.85	4.95	—	—	4.86 „
N	—	—	—	—	14.95	15.04	15.22 „

Wir sind im Weiteren bemüht, die beim Zerfall der *p*-Diazobenzolsulfosäure auftretenden Zersetzungsproducte noch näher zu charakterisiren und gedenken einige andere »Tartrazine« und andere »Diazoverbindungen« in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

### 370. O. Hinsberg und A. Himmelschein: Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Wie Hinsberg<sup>1)</sup> vor einiger Zeit nachgewiesen hat, verbindet sich die Benzolsulfinsäure mit den Chinonen resp. Chinonimiden der Benzol- und Naphtalinreihe zu Abkömmlingen des Diphenyl- resp. Phenylnaphtylsulfons. Bedingung für den Eintritt der Reaction ist das Vorhandensein eines nichtsubstituirtten Wasserstoffatoms in Ortho- oder Parastellung zu einer der C:O- resp. C:N-Gruppen; ferner das Nichtvorhandensein von Hydroxyl- oder Amidogruppen im Kerne des Chinons. Versuche darüber, ob andere chinonähnliche Verbindungen, z. B. solche, welche die Gruppen



enthalten, mit Benzolsulfinsäure reagiren, sind bisher nicht angestellt worden.

Trotzdem der Umfang, in welchem die Sulfinsäureprobe eintritt hiernach noch nicht genau bekannt ist, haben wir es heute schon für erlaubt gehalten, dieselbe bei einigen Verbindungen anzuwenden, deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259; 28, 1315.

chinoïde Structur zweifelhaft ist, da sich immerhin aus dem Gelingen der Probe auch jetzt schon eine recht beträchtliche Wahrscheinlichkeit für den Chinoncharakter der betreffenden Verbindung ergibt.

Den ersten der weiter unten eingehender beschriebenen Versuche stellten wir in Fortsetzung einer früheren Versuchsreihe über das Chinoxalophenazin an<sup>1)</sup>. Dieses complicirte Azinderivat reagirt mit Benzolsulfinsäure schon in der Kälte unter Herstellung des entsprechenden Sulfons; der Gedanke lag daher nahe, die Reaction bei anderen Azinen und vor Allem mit der Grundsubstanz der Azinreihe, dem Phenazin, zu wiederholen.

Der Versuch fiel positiv aus; wir betrachten die Bildung des Phenazylphenylsulfons aus Benzolsulfinsäure und Phenazin als eine Stütze für die chinoïde Formel der letzteren Verbindung.

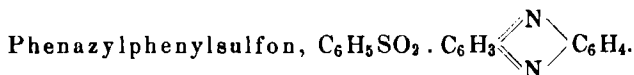
Die zweite der Sulfinsäureprobe unterworfenen Substanz ist das durch die Einwirkung von Säuren entstehende Condensationsproduct des *p*-Aminobenzylalkohols<sup>2)</sup>. Fasst man den Aminobenzylalkohol als die Muttersubstanz der Rosaniline auf, so wird jenes in saurer Lösung entstehende Condensationsproduct, welches intensiv gelb gefärbte Salze liefert, der Säureform des Rosanilins entsprechen, d. h. es wird unter Zugrundelegung der Nietzki'schen Rosanilinformel als ein Chinoïd:



zu formuliren sein<sup>3)</sup>. Ein solches Chinoïd sollte aber mit Benzolsulfinsäure aller Wahrscheinlichkeit nach unter Bildung eines Sulfons von

der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  reagiren.

Der Versuch hat ergeben, dass die Reaction thatsächlich in diesem Sinne verläuft, und dass demnach die Ueberlegungen, welche die Anstellung des Versuches veranlasst haben, berechtigt sind.



Phenazin wird in heissem Alkohol aufgelöst und mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt. Zu der abgekühlten Lösung setzt man etwa die halbe äquivalente Menge Benzolsulfinsäure und

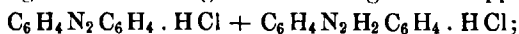
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 785.

<sup>2)</sup> Otto und G. Fischer, diese Berichte 28, 881.

<sup>3)</sup> Wir folgen hier ungefähr dem Gedankengang von Otto und G. Fischer (diese Berichte 24, 723).

erwärmt zur Einleitung der Reaction auf etwa 30–40°. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald intensiv grün; gleichzeitig macht sich die reichliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages hemerkbar. Nach Verlauf von ca. 10 Minuten wird kurz bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, hierauf wird abgekühlt, filtrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen.

Wir untersuchten zunächst das Filtrat. Dasselbe verdankt seine grüne Färbung dem in Lösung befindlichen grünen Doppelsalz,



ein Theil des Phenazins ist also lediglich in das Dihydroderivat übergeführt worden<sup>1)</sup>.

Das auf dem Filter zurückbleibende Hauptproduct der Reaction, das Phenazylphenylsulfon, wird mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt, und so in Form von hellgelben glänzenden Blättchen erhalten. Dieselben sind kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mässig löslich in Eisessig. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelbroth, diejenige in conc. Salzsäure rein gelb gefärbt; beide Lösungen enthalten offenbar die entsprechenden Salze des Sulfons; sie lassen auf Zusatz von viel Wasser das freie Sulfon in gelblichen Flocken fallen. Alkalien sind bei 100° ohne Einwirkung auf dasselbe. Durch Zinkstaub und Salzsäure in der Wärme wird es unter Grünfärbung und Bildung von Phenylmercaptan zersetzt. Schmelzpunkt 244° (uncorr.).

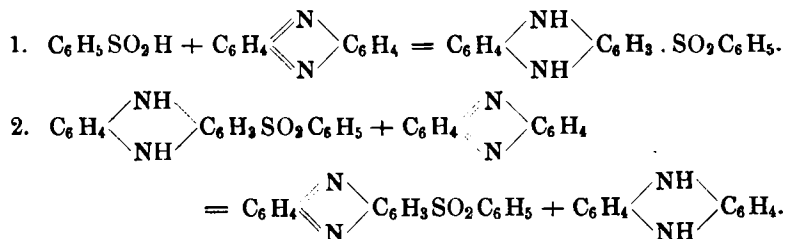
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: C 67.5, H 3.75, N 10.0.

Gef. » » 67.02, » 4.05, » 10.6.

Beim Umkrystallisiren des rohen Phenazylphenylsulfons aus heissem Eisessig bleibt stets ein geringer, in Eisessig, Alkohol u. s. w. kaum löslicher Rückstand vom ungefähren Schmp. 275°. Vielleicht liegt das Disulfon  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  vor.

Der Vorgang bei der Bildung des Monosulfons wird sehr wahrscheinlich wie folgt zu formuliren sein:



Das nach 2. sich bildende Dihydrophenazin ist, wie oben erwähnt, am Schlusse der Reaction in Form seines grünen Doppelsalzes vor-

<sup>1)</sup> Vergl. Claus, Ann. d. Chem. 168, 10.

handen. Vielleicht wird auch ein Theil des offenbar sehr leicht veränderlichen Dihydrosulfons durch den Sauerstoff der Luft in Phenazylphenylsulfon übergeführt.



*p*-Aminobenzylalkohol wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei eine intensiv gelb gefärbte Lösung entsteht, welche nach Otto und G. Fischer<sup>1)</sup> ein Condensationsproduct des Aminoalkohols, wie in der Einleitung erwähnt, wahrscheinlich die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \end{array}$

enthält. Fügt man zu dieser gelben Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure, so trübt sich die Flüssigkeit alsbald, namentlich beim schwachen Erwärmen, und scheidet einen Brei von nahezu farblosen Krystallen ab. Dasselbe Resultat erhielten wir, als wir ein technisches Präparat von Anhydroaminobenzylalkohol<sup>2)</sup> mit heisser verdünnter Salzsäure auszogen und die salzsaure Lösung mit Benzolsulfinsäure versetzten.

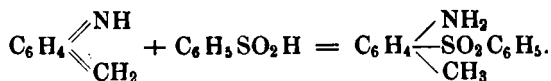
Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Aminophenyltolylsulfon wird zur Reinigung mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet. Man erhält es so in gelb gefärbten Nadelchen vom Schmp. 176°. Die Verbindung ist mässig löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die wässrige Lösung ist farblos und lässt beim Abkühlen farblose Nadeln fallen, welche erst beim Trocknen die charakteristische gelbe Färbung annehmen; offenbar entsteht beim Erwärmen mit Wasser eine Hydratform des Sulfons, welche bereits im Exsiccator ihr Wasser verliert. Dagegen ist die Auflösung des Sulfons in Eisessig gelb gefärbt.

Aminotolylphenylsulfon giebt mit concentrirter Salzsäure ein farbloses, durch Wasser leicht zerlegbares Chlorhydrat. Beim Behandeln mit Salzsäure und Natriumnitrit entsteht eine gleichfalls ungefärbte Diazoverbindung, die sich mit Naphtolnatrium zu einem gelbrothen Farbstoff vereinigt; hierdurch wird das Vorhandensein einer Amino-Gruppe nachgewiesen. Dieser Nachweis, sowie das sonstige Verhalten der Verbindung: Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren, gelbe Färbung, farblose Salze, charakterisiren dieselbe genügend als ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 881.

<sup>2)</sup> Wir sind der Firma Kalle & Co. in Biebrich für Ueberlassung mehrerer Präparate von Aminobenzylalkohol und dessen Anhydroproduct zu grossem Danke verpflichtet. Das technische Anhydroproduct enthält übrigens anscheinend mehrere Verbindungen, da ein Theil desselben in Salzsäure sehr schwer löslich ist.

Aminosulfon. Ihre Entstehung denken wir uns, wie schon in der Einleitung erwähnt, wie folgt:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$ .

Procente: C 63.15, H 5.26, S 12.95, N 5.66.

Gef. » » 62.52, » 5.59, » 13.11, » 5.97.

Acetylverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . Dieselbe entsteht

beim Kochen des Aminosulfons mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp.  $201^\circ$ . Sie ist schwer löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}_3$ .

Procente: S 11.07.

Gef. » » 11.39.

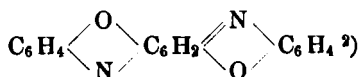
Merkwürdigerweise reagiren die Rosanilinsalze nicht mehr glatt mit Benzolsulfinsäure, doch sind die Versuche in dieser Richtung, sowie in Bezug auf die weitere Verwendbarkeit der Benzolsulfinsäure als Reagens auf Chinoide noch nicht abgeschlossen.

Genf. Universitätslaboratorium.

### 371. O. Hinsberg und A. Himmelschein: Ueber Oxy- und Aminoderivate des Diphenylsulfons.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bekanntlich entstehen bei der Oxydation der *o*- und *p*-Dioxy-, Diamino- und Aminoxybenzole in saurer Lösung z. B. mit Chromsäure oder Eisenchlorid complicirte intensiv roth bis braun gefärbte Verbindungen, deren Constitution z. Th. aufgeklärt ist. So verläuft die Oxydation des Orthophenylendiamins unter Bildung von Diaminophenazin<sup>1)</sup>, diejenige des Orthoaminophenols unter Bildung von Triphendioxazin



und anderer Producte.

Eine einzige Verbindung der Gruppe macht in dieser Beziehung eine Ausnahme: Hydrochinon geht bei der Oxydation in saurer Lösung

<sup>1)</sup> vergl. O. Fischer u. O. Jonas, Diese Berichte 27, 2782.

<sup>2)</sup> Paul Seidel, Diese Berichte 23, 182; s. a. Diese Berichte 27, 2784.