

20 g Catechin (lufttrocken, mit 15 pCt. Wasser) werden in 200 ccm Wasser heiss gelöst, mit 1 ccm 5-procentiger Salzsäure und 30 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde am Wasserbade digerirt.

Fast allsogleich nach dem Formaldehydzusatze scheidet sich ein flockiger, fast weisser, amorpher Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vacuum hinterbleibt das Reactionsproduct in einer Menge von 17 g.

Die entstandene Substanz, die auf keinerlei Weise zur Krystallisation zu bringen war, ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Aether und Chloroform.

In Alkali löste sie sich völlig auf, ohne sich jedoch bei Luftzutritt so rasch wie Catechin zu oxydiren.

---

#### 16. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf Phenole und aromatische Amine.

[Aus der medicinischen Abth. des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]  
(Eingeg. am 15. December 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einigen Jahren habe ich in einigen in diesen Berichten erschienenen Aufsätzen mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass sich Benzolsulfinsäure mit den *o*- und *p*-Chinonen und solchen Körpern, welche chinoide Structur haben (z. B. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, Phenazin u. A.) zu Derivaten des Diphenylsulfons vereinigt.

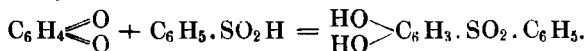
Die Reaction geht nicht nur mit beständigen Chinonen, sondern auch mit solchen von statten, welche in Folge ihrer geringen Stabilität sich in wässrigen Lösungen nur ganz kurze Zeit — Bruchtheile von Secunden — halten.

So entsteht bei der Oxydation von Brenzcatechin mit Kaliumbichromat bei Gegenwart von Benzolsulfinsäure ein *o*-Dioxydiphenylsulfon, indem das zunächst aus dem Brenzcatechin entstehende, sehr wenig stabile und in Folge dessen in wässriger Lösung nur ganz

---

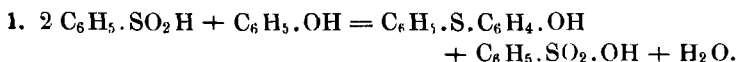
<sup>1)</sup> O. Hinsberg, Ueber einige Diphenylsulfonderivate. Diese Berichte 27, 3259 [1894]. Hinsberg, Ueber einige Derivate des Diphenylsulfons etc. Diese Berichte 28, 1315 [1895]. Hinsberg und Himmelschein, Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. Diese Berichte 29, 2020 [1896]. Hinsberg, Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. Diese Berichte 30, 2804 [1897].

vorübergehend existenzfähige Orthochinon mit der Sulfinsäure in Reaction tritt<sup>1)</sup>:



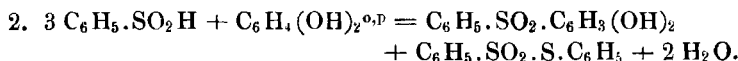
Wie die vorliegenden Angaben beweisen werden, reagirt die Benzolsulfinsäure auch mit den einfachsten aromatischen Verbindungen Phenolen und Aminen — in glatter Weise.

Erwärmt man z. B. Phenol mit 2 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure auf dem Wasserbade, so bildet sich im Wesentlichen das Oxydiphenylsulfid:



Ähnlich wie Phenol verhalten sich viele seiner Derivate, Salicylsäure, Guajacol etc., auch die Naphtole scheinen analog zu reagiren.

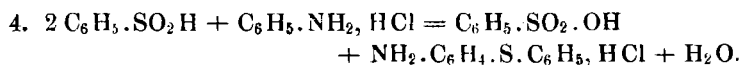
Ganz andere Resultate erhält man, wenn man *o*- oder *p*-Dioxybenzol (sowie deren Derivate) mit Benzolsulfinsäure erwärmt. Die Reaction verläuft hier unter Bildung von Sulfonen:



Auch die aromatischen Amine reagiren leicht beim Zusammenschmelzen mit Benzolsulfinsäure. So erhält man aus Benzolsulfinsäure und überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade *p*-Amidodiphenylsulfoxyd:



Ersetzt man das Anilin durch sein Chlorhydrat, so resultirt im Wesentlichen das *p*-Amidodiphenylsulfid als Reactionsproduct:



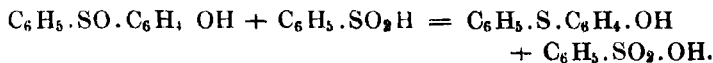
Der intimere Verlauf dieser verschiedenen Reactionen ist noch nicht in allen Fällen aufgeklärt.

Sicher ist, dass das Amidosulfoxyd durch einfachen Eintritt des Sulfinsäurerestes in dem Benzolkern des aromatischen Amins entsteht, ähnlich wie bei der Sulfurirung.

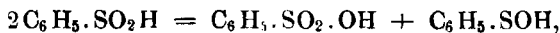
Die Bildung der Sulfone aus den *o*- und *p*-Dioxybenzolen muss man sich so erklären, dass die Letzteren zunächst von einem Theil der Sulfinsäure zu Chinon oxydirt werden, welches von einem anderen Theil dieser Säure in Sulfon übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Hr. Loring Jackson (Am. chem. Journ. 26, 10), der das Benzolorthoquinon in Chloroformlösung dargestellt zu haben glaubt, hat in seiner Abhandlung diese für die Geschichte des Orthochinons nicht unwichtige Thatsache nicht erwähnt.

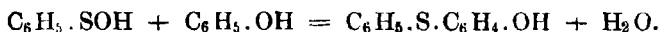
Die Entstehung des Sulfidderivates aus Phenol und Benzolsulfinsäure könnte unter intermediärer Bildung von Sulfoxyd vor sich gehen, welches dann von überschüssiger Sulfinsäure zu Sulfid reducirt würde.



Es ist aber auch möglich, dass sich die Sulfinsäure zunächst in Sulfosäure und die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SOH}$  spaltet:



und dass letztere Verbindung, welche sehr reactionsfähig sein muss, mit dem Phenol reagirt<sup>1)</sup>:



Zwischen diesen beiden Möglichkeiten, welche auch für die Reaction zwischen salzsaurem Anilin und Sulfinsäure vorhanden sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

#### Methoxy-diphenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ .

Die Reaction zwischen Phenol und Benzolsulfinsäure verläuft am glattesten, wenn man etwa  $1\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. der ersteren Componente mit 2 Mol.-Gew. der zweiten während 2 Stunden auf dem Wasserbade ohne Lösungsmittel erwärmt. Das Reactionsproduct wird zunächst so lange im Dampfstrom destillirt, bis die übergehenden Tropfen keine Phenolreaction mit Eisenchlorid mehr geben. Das Hauptproduct der Reaction, wesentlich aus Oxy-diphenylsulfid bestehend, bleibt dann im Destillationskolben als wasserunlösliches Oel zurück;

<sup>1)</sup> Eine Stütze dieser Auffassung scheint in Folgendem zu liegen: Die Benzolsulfinsäure geht beim Schmelzen für sich leicht in das sog. Phenyldisulfoxyd,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (auch  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ ), über. Es liegt nahe, anzunehmen, dass dieser Uebergang durch Reduction eines Theiles der Sulfinsäure zu Phenylmercaptan, durch Oxydation eines anderen Theiles zu Sulfosäure und durch Vereinigung beider Theile unter Wasseraustritt erfolgt. Nun ist aber die Herstellung des Phenyldisulfoxyds durch Vereinigung der eben genannten Componenten resp. durch Wechselwirkung von Benzolsulfchlorid und Bleimercaptid bisher nicht geglückt. Hierdurch verliert diese Auffassung an Wahrscheinlichkeit; man kommt dazu, an eine andere zu denken, bei welcher 2 Mol. Sulfinsäure unter Bildung der Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SOH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$  mit einander reagiren.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SOH}$  würde dann mit einem weiteren Mol. Sulfinsäure das Phenyldisulfoxyd geben. Die dem Benzaldehyd entsprechende Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SOH}$  wäre hiernach ein beim Erhitzen der Benzolsulfinsäure auftretendes normales Zwischenproduct.

Dass die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  nicht zur Erklärung der Sulfidbildung herangezogen werden kann, geht daraus hervor, dass sie beim Schmelzen mit Phenol bei 100° kaum reagirt.

es wird durch Ausschütteln mit Aether in einer Ausbeute, welche ungefähr der von Gleichung I verlangten entspricht, isolirt.

Da es auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist, wird es zunächst der Methylierung unterworfen. Man löst zu diesem Zwecke Natrium (etwa 1 At.-Gew.) in Methylalkohol auf, fügt das rohe Oxyphenylsulfid (1 Mol.-Gew.) und hierauf Jodmethyl im Ueberschuss hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Da nach Beendigung der Reaction, welche an dem Neutralwerden der Flüssigkeit erkannt wird, noch alkalilösliches Product vorhanden ist, wird die Methylierung mit diesem alkalilöslichen Theil in derselben Weise wiederholt.

Das gesammelte neutrale Oel giebt nun bei der Destillation im Vacuum (12 mm Druck) ein bei 180—190° übergehendes Destillat, neben einem relativ geringen, nicht unzersetzt flüchtigen, sehr dickflüssigen Rückstand. Das Destillat, welches aus nahezu reinem Methoxydiphenylsulfid besteht, wird durch zweimalige Destillation im Vacuum vollständig gereinigt. Man erhält das Methoxydiphenylsulfid so als farbloses, dünnflüssiges Oel vom Sdp. 180—185° (12 mm Druck). Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in den organischen Lösungsmitteln. Der Geruch ist nicht unangenehm, schwach lauchartig. Beim Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade wird Jodmethyl neben Phenylsulfid gebildet. Die Oxydation zu dem entsprechenden Sulfon bereitet Schwierigkeiten und ist bisher nicht durchgeführt worden.

$C_{13}H_{12}SO$ . Ber. C 72.22, H 5.55, S 14.81.  
Gef. » 71.69, 71.84, » 5.78, 5.69, » 14.69.]

#### Oxy-diphenylsulfid

Erwärmt man den eben beschriebenen Methyläther mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180°, so entsteht Chlormethyl und ein dickflüssiges, etwas bräunlich gefärbtes Oel, offenbar das reine oder sehr annähernd reine Oxydiphenylsulfid. Die Verbindung, die sich durch Ausschütteln mit Aether isoliren lässt, ist, wie schon erwähnt, dickflüssig, in Wasser sehr schwer, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Ihr Geruch ist schwach, etwas an Holztheer erinnernd. Sie hat Phenolcharakter, d. h. sie löst sich in kalter Natronlauge leicht, in heisser Sodalösung nur schwierig auf. Mit Eisenchlorid giebt sie in alkoholischer oder wässriger Lösung keine Färbung. Die Verbindung ist, wenn auch nur schwierig, mit Wasserdämpfen flüchtig und kann daher anscheinend aus dem directen Reactionsproduct von Benzolsulfinsäure und Phenol durch anhaltende Wasserdampfdestillation rein gewonnen werden.

## Weitere Reactionsproducte.

1. Das bei der Vacuumdestillation des rohen Methyläthers zurückbleibende, äusserst dickflüssige, schwach nach Anis riechende Oel gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_8H_5.SO_2.C_6H_4.OCH_3$ . Ber. C 62.90, H 4.84.

$C_8H_5.SO.C_6H_4.OCH_3$ . » » 67.24, » 5.17.

Gef. » 65.00, » 5.08.

Offenbar liegt noch ein Gemenge, vielleicht von Methoxydiphenylsulfon und Sulfoxyd vor. Eine weitere Trennung und Reinigung ist noch nicht geglückt.

2. Das directe Reactionsproduct von Benzolsulfinsäure und Phenol wurde, wie eingangs erwähnt, durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Phenol befreit. Schüttelt man den Inhalt des Destillationskolbens behufs Isolirung des rohen Sulfids nun mit Aether aus, so hinterbleiben eine wässrige Flüssigkeit von saurer Reaction, sowie kleine Mengen eines in Aether unlöslichen, dickflüssigen Oeles. Die wässrige Flüssigkeit hinterlässt nach dem Neutralisiren mit Soda und Eindampfen bis zur Trockne reichliche Mengen von benzolsulfosaurem Natrium, das durch seinen Uebergang in Benzolsulfochlorid vermittelt Phosphorpentachlorid identificirt wurde.

Das oben erwähnte, dickflüssige, ätherunlösliche Oel lässt sich durch Auflösen in Alkali und Wiederausfällen mit Salzsäure in eine amorphe, farblose Masse verwandeln. Dieselbe konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden. Ihre Analyse ergab:

C 54.74, H 4.0.

Eine nähere Untersuchung der Verbindung steht noch aus.

Oxy-phenylsulfid-carbonsäure,  $C_6H_5.S.C_6H_3(OH).COOH$ .

Benzolsulfinsäure wirkt bereits bei Wasserbadtemperatur auf Salicylsäure ein; am günstigsten verläuft die Reaction, wenn man  $1\frac{1}{2}$  Aequivalente der letzteren Säure mit 2 Aequivalenten Sulfinsäure während 2 Stunden im Oelbade auf  $120^\circ$  erwärmt. Die entstandene Schmelze wird zunächst behufs Entfernung der überschüssigen Salicylsäure, sowie der bei der Umsetzung gebildeten Benzolsulfosäure mehrere Male mit heissem Wasser ausgekocht. Hierauf befreit man den Rückstand durch Auflösen in Aether von einer hierin unlöslichen, in kleiner Menge vorhandenen Beimengung; schliesslich krystallisirt man die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende, schon nahezu reine Oxy-phenylsulfid-carbonsäure mehrere Male zunächst aus verdünnter Essigsäure, dann aus Methylalkohol um. So dargestellt, bildet die neue Verbindung kleine, farblose Nadelchen vom Schmp.  $168^\circ$ . Sie ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Eisessig. Von Alkalien und

Sodalösung wird das Sulfid leicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid giebt es, ähnlich der Salicylsäure, eine blaviolette Färbung. Eine verdünnte alkalische Lösung wird durch Ferricyankalium schmutzig grün gefärbt. Sehr wahrscheinlich befindet sich die Gruppe  $C_6H_5S$  in Parastellung zur Hydroxylgruppe der Salicylsäure.

$C_{13}H_{10}SO_3$ . Ber. C 63.41, H 4.07, S 13.09.

Gef. » 63.66, » 4.62, » 13.4.

Phenyl-*p*-dioxypheyl-sulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2^p$ .

Beim Zusammenschmelzen von 3 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure mit 1 Mol. Gew. Hydrochinon auf dem Wasserbade macht sich der Eintritt einer Reaction bald durch theilweises Festwerden der Schmelze bemerkbar. Nach Verlauf einer Stunde wird dieselbe mit verdünnter Natronlauge im Ueberschuss bei etwa 30° behandelt, wobei ein grosser Theil des Reactionsproductes mit gelber Farbe in Lösung geht. Zur Entfernung des nicht in Lösung gegangenen Antheiles schüttelt man mit Aether aus.

Säuert man hierauf die nach dem Abheben der ätherischen Lösung verbleibende, gelbe, alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, so erhält man das Hauptproduct der Reaction in Form eines dicken, farblosen Niederschlages. Derselbe lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure leicht rein erhalten. Er besteht, wie die nähere Prüfung ergibt, aus dem schon bekannten Phenyl-*p*-dioxypheyl-sulfon vom Schmp. 195°, welches auch durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Chiunon erhalten wird.

Die eben erwähnte ätherische Ausschüttelung hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein farbloses Oel, welches in Methylalkohol aufgelöst wird. Nach einiger Zeit krystallisiren aus der concentrirten Lösung grosse, farblose Nadeln, welche den Schmp. 45° und die Eigenschaften des Phenyl-disulfoxyds zeigen.

Phenyl-*o*-dioxypheyl-sulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(OH)_2^o$ .

Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Brenzcatechin und Benzolsulfinsäure<sup>1)</sup> wird etwa 2 Stunden lang im Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Die Verarbeitung der entstandenen Schmelze geschieht in der beim Hydrochinon angegebenen Weise; man erwärmt sie mit verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus, welcher wesentlich Phenyl-disulfoxyd aufnimmt. Die dunkel gefärbte, alkalische Lösung wird zur Entfernung der Farbstoffe mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure angesäuert, wobei ein schmieriger Niederschlag ausfällt.

<sup>1)</sup> Der Versuch wurde angestellt, ehe sein Verlauf, nach welchem das günstigste Verhältniss 3 Mol. Sulfinsäure auf 1 Mol. Brenzcatechin ist, erkannt war.

Derselbe lässt sich durch öfteres Umkrystallisiren, erst aus stark verdünnter Essigsäure, dann aus Wasser leicht reinigen. Man erhält so farblose Blättchen, welche alle Eigenschaften eines *o*-Dioxy-diphenylsulfons zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 152—153°. Die Verbindung ist, wie ein Vergleich der Schmelzpunkte ergibt, nicht identisch mit derjenigen, welche Hinsberg und Himmelschein<sup>1)</sup> durch Oxydation von Brenzcatechin bei Gegenwart von Benzolsulfinsäure erhielten, sondern mit derjenigen, welche Jackson und Koch<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf das, anscheinend Benzolorthoquinon enthaltende, Reactionsproduct von Jod und Brenzcatechinblei darstellten. Es existiren demnach zwei offenbar durch die Stellung der Phenylsulfongruppe zu den Hydroxylgruppen unterschiedene *o*-Dioxydiphenylsulfone.

*p*-Amido-diphenylsulfoxyd,  $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Die Einwirkung des Anilins auf Benzolsulfinsäure verläuft am vollständigsten, wenn man einen Ueberschuss der Base (4 Gewichtstheile auf 1 Theil Sulfinsäure) anwendet. Auch hier hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Componenten ohne Lösungsmittel im Kölbchen auf dem Wasserbade — etwa 4 Stunden lang — zu erwärmen.

Die resultirende Schmelze wird so lange mit Wasserdampf behandelt, bis alles überschüssige Anilin übergegangen ist. Die im Rückstand verbleibende wässrige Flüssigkeit enthält dann einen Theil des schwefelhaltigen Reactionsproductes suspendirt, ein anderer Theil fällt beim Erkalten aus. Man filtrirt und krystallisirt den Filtrerrückstand mehrmals aus heissem Wasser um. Es resultiren so farblose Nadelchen, welche nach dem Resultat der Analyse aus Amidodiphenylsulfoxyd bestehen.

Die neue Verbindung ist mässig löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. Beim schwachen Erwärmen mit Vitriolöl giebt sie eine violette Färbung. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der Verbindung keine Farbenreaction. Amidodiphenylsulfoxyd hat basische Eigenschaften und giebt mit den Mineralsäuren leicht lösliche Salze. Versetzt man eine salzsaure Lösung mit Natriumnitrit, so entsteht eine gelb gefärbte, leicht lösliche Diazoverbindung, welche sich mit  $\beta$ -Naphтол zu einem rothen Farbstoff kuppeln lässt. Hierdurch ist das Vorhandensein einer Amido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2025 [1896].

<sup>2)</sup> C. Loring Jackson und Waldemar Koch. Am. Chem. Journ. 26, 10. Der Schmelzpunkt des Dioxydiphenylsulfons wird dort zu 153° angegeben.

gruppe nachgewiesen. Beim kurzen Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure geht das Sulfoxyd glatt in das gleich zu beschreibende Amidodiphenylsulfid über. Da Letzteres eine Paraverbindung ist, so ist auch das Sulfoxyd als solche anzusehen.

$C_{12}H_{11}SON$ . Ber. C 66.35, H 5.07, N 14.75.  
Gef. » 65.80, 65.95, » 5.33, 5.27, » 14.23.

*p*-Amido-diphenylsulfid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

Wendet man bei der eben beschriebenen Reaction an Stelle von Anilin dessen Chlorhydrat an, so entsteht statt des Amidosulfoxyds im Wesentlichen das entsprechende Amidosulfid. Am glattesten verläuft die Reaction, wenn man eine Mischung von 1 Theil Benzolsulfinsäure mit  $4\frac{1}{2}$  Theilen Anilinchlorhydrat<sup>1)</sup> tropfenweise mit soviel Wasser versetzt, dass bei Wasserbadtemperatur gerade Verflüssigung der Mischung eintritt und hierauf etwa 3 Stunden lang weiter erwärmt. Die Reaktionsmasse wird in wenig Wasser gegossen, worauf man mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausschüttelt. Letzterer nimmt kleine Mengen von Phenyldisulfoxyd auf, welche offenbar dadurch entstanden sind, dass ein Theil der Benzolsulfinsäure mit sich selbst reagirte. Die ausgeätherte salzsaure Lösung wird nun mit fester Soda alkalisch gemacht und bis zum Verschwinden des über-schüssigen Anilins im Wasserdampfstrom destillirt.

Die im Destillationskolben verbleibende alkalische Flüssigkeit enthält reichliche Mengen eines farblosen Niederschlags, dessen Menge sich beim Abkühlen noch vermehrt. Man filtrirt ab und kocht den Filtrückstand zweimal mit nicht zu viel heissem Wasser aus, wobei kleine Mengen von Amidodiphenylsulfoxyd in Lösung gehen. Den in Wasser schwer löslichen Rückstand krystallisirt man nun zweimal aus verdünntem Methylalkohol um. Man erhält so das Hauptproduct der Reaction, das Amidodiphenylsulfid in farblosen Nadelchen vom Schmp.  $95^\circ$ . Die Verbindung ist auch in heissem Wasser schwer löslich; von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie hat basische Eigenschaften, lässt sich in salzsaure Lösung leicht diazotiren und hierauf mit  $\beta$ -Naphthol kuppeln.

Versetzt man eine verdünnt-salzsaure Lösung der Verbindung mit Eisenchlorid, so tritt in der Kälte keine, in der Wärme eine blaugrüne Farbenreaction ein. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.

<sup>1)</sup> Falls das Anilinchlorhydrat nicht in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich im Verlauf der Reaction viel Phenyldisulfoxyd, wodurch die Ausbeute an Amidosulfid herabgedrückt wird.



Die durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 148°.

Der Körper ist offenbar identisch mit der von Kehrman und Bauer<sup>1)</sup> durch Reduction von 4-Nitrophenylsulfid erhaltenen Paramidoverbindung, für welche die Entdecker den Schmp. 93° (Acetylverbindung 146°) angeben.

Bei der Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf salzsaures Anilin tritt also der schwefelhaltige Rest in Parastellung zur Aminogruppe. Hierdurch wird höchst wahrscheinlich gemacht, dass auch die übrigen hier beschriebenen Sulfide Paraverbindungen sind.

$C_{12}H_{11}NS$ . Ber. C 71.64, H 5.47, S 15.92, N 6.91.

Gef. » 71.40, » 6.20, » 15.75, » 6.69.

Hrn. Dr. A. Friedl, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

## 17. A. Ladenburg: Methoden zur Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 16. December 1902.)

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt<sup>2)</sup>, dass die principiell beste Methode zur Bestimmung des Ozons in der Wägung desselben besteht. Da aber diese Methode umständlich und für die Technik kaum zu verwenden ist, so wurde zunächst die Jodkaliumtitrimethode auf ihre Richtigkeit geprüft, indem die Wägemethode als Controlle benutzt wurde. Dabei wurde nachgewiesen, dass diese Jodkaliummethode ganz sichere Resultate liefert, falls man das Ozon in die neutrale Lösung einleitet und erst vor dem Titriren des Jods ansäuert. Weiter aber wurde gefunden, dass, wenn man das Ozon in eine angesäuerte Jodkaliumlösung einleitet, d. h. wenn man die damals übliche und besonders empfohlene Methode anwendet, stets etwa 50 pCt. zu viel Ozon bei der Titration der Wägung gegenüber gefunden werden. Wenn auch damals eine einigermaassen plausible Erklärung für diese bemerkenswerthe Thatsache gegeben wurde, so war es doch möglich, dass das Ozon bei vielen Reactionen ähnlich, also gleichzeitig oxydirend und katalytisch, d. h. den beigemengten Sauerstoff zu Oxydationswirkungen anregend oder beschleunigend, wirken könne, d. h. dass der Wirkungswerth des Ozons nicht nur von der Menge desselben abhängig sei. Um diese Frage zu studiren resp. zu entscheiden, habe ich das Verhalten des Ozons gegen andere Reagen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2364 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1184 [1901].