

686. O. Hinsberg:

Notiz über Umsetzungen des Dinitrophenyl-rhodanids.

(Eingegangen am 3. December 1906.)

In einer im Americ. chem. Journ. erschienenen Abhandlung¹⁾ geben Austen und Smith an, das Dinitrophenylrhodanid, welches bei der Einwirkung von Rhodankalium auf 1.3.4-Dinitrobrombenzol entsteht, gehe beim schwachen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in ein Dinitrophenylmercaptan vom Schmp. 195° über. Die Verbindung ist in Beilstein's Handbuch²⁾ mit einem Fragezeichen versehen und zwar mit Recht, denn, wie aus dem Folgenden hervorgeht, existirt sie garnicht.

Dinitrophenylrhodanid vom Schmp. 139° wurde nach der Vorschrift von Austen und Smith mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die alsbald auftretende Gasentwicklung, bei welcher sich reichliche Mengen von schwefliger Säure bemerkbar machten, nahezu beendet war.

Das durch Eingiessen in Wasser isolirte Reactionsproduct ist nicht einheitlicher Natur, denn ein kleiner Theil geht beim Schütteln mit kalter, verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe in Lösung. Fällt man diese Lösung mit Salzsäure aus, so erhält man einen aus schwach gelben Nadelchen bestehenden Niederschlag, welcher, wie der Vergleich mit einem mir von Hrn. Prof. Willgerodt freundlichst überlassenen Präparat zeigte, identisch mit dem Willgerodt'schen 2.4-Dinitrophenylmercaptan vom Schmp. 131° ist.

Das Hauptproduct der Reaction bleibt bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge auf dem Filter zurück. Es wurde, da es in Wasser und den organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, durch Auskochen mit Alkohol, Eisessig und Benzol gereinigt, wobei nur unerhebliche Mengen von Verunreinigungen in Lösung gingen. Man erhält auf diese Weise ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das alle Eigenschaften des 2.4'-Tetranitrodiphenyldisulfids von Willgerodt zeigt.

Das Rhodanid ist hiernach zunächst in normaler Weise von der Schwefelsäure zu Mercaptan, Kohlenäure und Ammoniak verseift worden; gleichzeitig wirkt die Schwefelsäure aber oxydirend auf den grössten Theil des entstandenen Mercaptans ein, wobei neben schwefliger Säure Tetranitrodiphenyldisulfid entsteht. Eine einheitliche Verbindung vom Schmp. 195° konnte, wie schon erwähnt, nicht erhalten werden.

¹⁾ Bd. 8, 90.²⁾ III. Aufl. Bd. 2, 794.

Beim Erwärmen des Dinitrophenylrhodauids mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure soll nach Austen und Smith¹⁾ ein Tetranitrodiphenylsulfid vom Schmp 245° gebildet werden.

Es ist mir bei mehrmaliger Wiederholung dieses Versuches, wobei die Dauer des Erbitzens variiert wurde, nicht geglückt, eine Verbindung von den Eigenschaften eines aromatischen Sulfids als Reactionproduct zu fassen; vielmehr erhielt ich stets Producte, die schon beim schwachen Erwärmen mit verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe in Lösung gingen. Auch diese Angabe der HHrn. Austen und Smith wird sich daher kaum halten lassen.

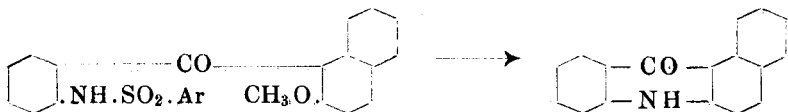
Freiburg i/B., im November.

687. Fritz Ullmann und Walter Denzler: Ueber *o*-Aminobenzophenonderivate.

[Mittheilung aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochsch. zu Berlin.]

(Eingegangen am 1. December 1906.)

Vor einiger Zeit fanden F. Ullmann und H. Bleier²⁾, dass man *o*-Aminobenzophenon leicht aus Anthranilsäure darstellen kann, wenn man die Säure mittels Arylsulfochloriden in die Arylsulfonanthranilsäure überführt, diese in das Chlorid verwandelt und letzteres mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid condensirt. Durch kurzes Erwärmen des gebildeten Arylsulfon-*o*-aminobenzophenons mit Schwefelsäure wird das Keton verseift. Nach dieser Methode lässt sich sowohl *o*-Aminobenzophenon, als auch dessen Derivate leicht herstellen. Wir haben dieses Verfahren zur Darstellung von hydroxylierten *o*-Aminobenzophenonen benutzt, indem wir das Arylsulfonanthranilsäurechlorid mit den Methyläthern der drei Dioxybenzole, des Pyrogallols und der beiden Naphtole condensirten. Beim Verseifen entstanden die entsprechenden *o*-Aminoderivate; nur das mittels β -Naphtholmethyläther erhaltliche Arylsulfon-2-aminophenyl-2'-methoxy-1'-naphtylketon lieferte hierbei Naphtacridon:



Alle diese *o*-Aminoketone lassen sich diazotiren. Beim Erwärmen der wässrigen Diazoniumlösung gehen diejenigen Verbindungen, welche

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte. 35, 4273 [1902].