

Nach den Ergebnissen dieser Versuche muß, da $\kappa = 0.001$ ist, die wahre Geschwindigkeitskonstante des Salicylsäuremethylesters zwischen 6 und 7 liegen, also erheblich höher, als sonst bei Estern aromatischer Säuren beobachtet wurde.

Christiania, Universitätslaboratorium.

89. Fritz Ullmann und Johannes Korselt: Über Dichlor-diphenylsulfon.

[Mittel. aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. Februar 1907.)

Annaheim¹⁾ hat vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß das von Glutz²⁾ durch Nitrierung von »Oxysulfobenzid« (= Dioxydiphenylsulfon) dargestellte Dinitroderivat beim Behandeln mit Anilin unter Abspaltung von Wasser in Dinitrooxysulfobenzidanilid übergeht. Dieses so gewonnene Anilid soll nun sehr leicht, z. B. schon beim Behandeln mit Wasser, Anilin abspalten unter Zurückbildung des Ausgangsmaterials. Diese Angaben sind in doppelter Beziehung auffallend. Erstens lassen sich negativ substituierte Phenole, wie z. B. das *o*-Nitrophenol oder das 2,4-Dinitrophenol, nicht auf ähnliche leichte Weise in die entsprechenden Diphenylaminderivate überführen, und zweitens zersetzen sich derartig substituierte Diphenylamine nicht beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol in Anilin und das entsprechende Phenol.

Wir wiederholten die Versuche von Annaheim und fanden, daß Dinitrooxysulfobenzid sich zwar mit Anilin verbindet, jedoch nicht unter Austritt von Wasser. Es bildet sich hierbei eine Doppelverbindung, die aus 1 Mol. Dinitrooxysulfobenzid und 2 Mol. Anilin besteht.

Durch diesen Befund erklärt sich auch ungezwungen die leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindung. Das stark saure Dinitrooxysulfobenzid reagiert also mit Anilin wie die Pikrinsäure³⁾.

Wir stellten dann in der weiteren Verfolgung unserer Untersuchung das wirkliche Dinitrooxysulfobenzidanilid oder Dinitrodianilinodiphenylsulfon, wie man diese Verbindung wohl zweckmäßiger nennt, her.

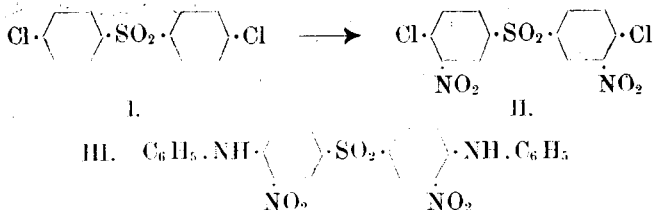
Als Ausgangsmaterial diente das 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (I), das leicht in 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-diphenylsulfon (II) übergeführt werden kann. Diese Verbindung enthält 2 labile Halogenatome, welche

¹⁾ Diese Berichte **7**, 436 [1874].

²⁾ Ann. d. Chem. **147**, 59 [1868].

³⁾ Monatsh. für Chem. **6**, 921 [1885].

z. B. leicht gegen den Anilinrest ausgetauscht werden können, wobei sich das 3,3'-Dinitro-4,4'-dianilino-diphenylsulfon (III) bildet.



Daß diesen Produkte vorstehende Konstitution zukommt, geht daraus hervor, daß das durch Reduktion gewonnene Diaminodianilino-diphenylsulfon sich mit 2 Mol. Phenanthrenchinon zu einer Phenazoniumverbindung vereinigt.

Beim Behandeln des Dichlordinitrodiphenylsulfons mit Alkalien bildete sich das von Glutz dargestellte Dinitrooxy-sulfobenzid.

Das Dichlordinitrodiphenylsulfon läßt sich ferner leicht weiter zu einem Trinitro- und Tetranitro-dichlor-diphenylsulfon nitrieren.

Experimenteller Teil.

4,4'-Dichlor-diphenylsulfon.

Bei der Wechselwirkung molekularer Mengen Chlorsulfonsäure mit Chlorbenzol entsteht, wie H. Beckurts und R. Otto¹⁾ gefunden haben, hauptsächlich Chlorbenzolsulfonsäure neben sehr wenig Dichlorsulfobenzid und Chlorbenzolsulfochlorid.

Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, bildet sich bei einem Überschuß an Chlorsulfonsäure als Hauptprodukt Chlorbenzolsulfochlorid neben wenig Dichlordiphenylsulfon.

20 g Chlorbenzol werden mittels eines Tropftrichters innerhalb 2 Stunden zu 60 g Chlorsulfonsäure, die auf -15° abgekühlt ist, hinzugegeben²⁾. Durch zeitweises Schütteln sorgt man für innige Mischung und hält zweckmäßig die Temperatur zwischen -10° und -5° . Zur völligen Umsetzung läßt man die Reaktionsmasse noch 2 Stunden in der Kältemischung und weitere 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Eingießen auf Eis schied sich 30 g eines Gemenges von Chlorbenzolsulfochlorid und Dichlordiphenylsulfon aus. Durch Destillation im Vakuum gingen bei einer Temperatur des Ölbades von 180° 22 g reines Chlorid über, während durch Krystallisation des Rückstandes aus Eisessig 5 g reines Dichlordiphenylsulfon gewonnen wurden.

Man kann auch dierartig verfahren, daß man 20 g Chlorbenzol in 80 g rauchender Schwefelsäure (50 % SO_3) löst und bis zur Sättigung

¹⁾ Diese Berichte **11**, 2064 [1878].

²⁾ Für diese Umsetzung eignet sich am besten der für die Herstellung von Dimethylsulfat beschriebene Apparat. F. Ullmann, Ann. d. Chem. **327**, 104 [1903].

trockne Salzsäure einleitet. Hierbei wurden 17.2 g Chlorbenzolsulfchlorid und 2.2 g Dichlordiphenylsulfon gewonnen, während der Rest des in Reaktion getretenen Chlorbenzols als chlorbenzolsulfonsaures Barium abgeschieden wurde.

Behandelt man dagegen das Chlorbenzol (20 g) mit einem Gemisch von 60 g Chlorsulfonsäure und 20 g rauchender Schwefelsäure (25 % SO_3), so entstehen 25.7 g Chlorbenzolsulfchlorid und 4 g Dichlordiphenylsulfon.

Kondensiert man äquimolekulare Mengen von Chlorbenzolsulfchlorid und Chlorbenzol mit Aluminiumchlorid auf bekannte Weise, so erhält man das Dichlordiphenylsulfon in einer Ausbeute von 89 % der Theorie. Das bei 135° schmelzende Rohprodukt zeigt nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. von 147° und besitzt alle von Beckurts und Otto¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

3,3'-Dinitro-4,4'-dichlor-diphenylsulfon.

Dichlorsulfobenzid wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, jedoch läßt sich leicht ein Dinitroderivat durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten.

5 g Dichlorsulfobenzid wurden in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, das gleiche Volumen Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) hinzugefügt und während einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt der Balloninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Das durch Ausfällen mit Wasser völlig abgeschiedene Nitrierungsprodukt (6.5 g = 99 pCt. der Theorie) schmilzt bei 196° .

Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man lange weiße glänzende Nadeln die bei 202° schmelzen. Sie lösen sich gut in der Wärme in Nitrobenzol, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0.1237 g Sbst.: 8.6 ccm N (20° , 718 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{SCl}_2$. Ber. N° 7.43. Gef. N 7.49.

3,3'-Dinitro-4,4'-dianitino-diphenylsulfon.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Dinitrodichlordiphenylsulfon mit Anilin zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit orangerot, und nach einiger Zeit scheidet sich das Dinitrodianilinodiphenylsulfon in roten Prismen ab. Man kann auch zweckmäßig derart verfahren, daß man 4.3 g Dichlordinitrodiphenylsulfon mit der 10-fachen Menge Anilin kurze Zeit aufkocht und das unverbrauchte Anilin entweder mit Dampf abtreibt oder mit verdünnten Säuren wégelöst. Es hinterbleiben hierbei 5.5 g (98 % der Theorie) an Kondensationsprodukt, das bei 251° schmilzt. Durch Umlösen aus Benzol erhält man schöne orangerote Krystalle, die bei 260° schmelzen, in der Siedehitze von

¹⁾ Diese Berichte 11, 2065 [1878].

Essigsäure, Toluol und Anilin leicht, schwierig von Alkohol mit orangeroter Farbe aufgenommen werden:

0.1454 g Sbst.: 14.2 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{24}H_{18}N_4O_6S$. Ber. N 11.43. Gef. N 11.14.

Mit diesem Dinitrodianilindiphenylsulfon, sollte nun eine Verbindung übereinstimmen, die Annaheim¹⁾ durch Erhitzen von Dinitrooxysulfobenzid mit Anilin dargestellt hatte und die er, obwohl sie keine Hydroxyle mehr enthalten sollte, Dinitrooxysulfobenzidanilid nannte. Wir wiederholten die Versuche von Annaheim und fanden, daß sein Anilid eine Doppelverbindung aus Dinitrooxysulfobenzid und Anilin ist.

Das für die Versuche nötige Oxysulfobenzid (Dioxydiphenylsulfon) wurde im wesentlichen nach den Angaben von Annaheim²⁾ durch 5-stündiges Erhitzen auf 190° von 20 g Phenol mit 10 g rauchender Schwefelsäure (23% SO_3) in einer Ausbeute von 19.5 g (75% der Theorie) erhalten. Die Nitrierung wurde nach den Angaben von Glutz³⁾ ausgeführt, jedoch fanden wir, daß bei nur halbstündiger Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) 95% reines Dinitrooxysulfobenzid vom Schmp. 236° erhalten wird. Die Lösung in verdünnten Alkalien ist orangerot.

0.1239 g Sbst.: 9.7 ccm N (24°, 729 mm).

$C_{12}H_8N_2SO_6$. Ber. N 8.23. Gef. N 8.75.

Erhitzt man nun dieses Nitroderivat genau nach den Angaben von Annaheim mit Anilin, so färbt sich die Schmelze zwar rotgelb, aber eine Abspaltung von Wasser konnte nicht beobachtet werden. Beim Erkalten schieden sich rote rhombische Prismen aus, die dreimal aus Anilin umkrystallisiert wurden.

0.1615 g Sbst.: 0.3284 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

$C_{24}H_{18}N_4O_6S$. Ber. C 54.75, H 4.18.

$(C_{12}H_8O_8N_2S) + 2C_6H_5.NH_2$. Gef. » 55.46, » 4.55.

Dieses Anilinsalz des Dinitro-dioxy-diphenylsulfons beginnt schon bei 110° Anilin abzuspalten und schmilzt unter Zersetzung bei 177°. Durch längeres Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit kalter, verdünnter Lauge wird es in Dinitrodioxydiphenylsulfon zurückverwandelt.

Das 3,3'-Dinitro-4,4'-dioxy-diphenylsulfon bildete sich auch, wenn man das Dinitrodichlordiphenylsulfon mit verdünnter alkoholischer Natronlauge unter Druck auf 160° erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten, orangeroten, klaren Lösung kann das Oxyderivat durch Zusatz von Säure abgeschieden werden. Durch Kry-

¹⁾ Diese Berichte 7, 436 [1874].

²⁾ Ann. d. Chem. 172, 36 [1874]. ³⁾ Ann. d. Chem. 147, 59 [1868].

stallisation aus Alkohol erhält man es in schwach gelb gefärbten rhombischen Tafeln, die bei 236° schmelzen und völlig identisch mit der von Glutz¹⁾ dargestellten Substanz sind.

0.1282 g Sbst.: 9.8 ccm N (17° , 731 mm).

$C_{12}H_8O_8N_2S$. Ber. N 8.23. Gef. N 8.35.

Erhitzt man 1 g Dichlordinitrodiphenylsulfon mit einer Auflösung von 0.15 g Natrium in 8 ccm Methylalkohol während 5 Stunden unter Druck auf 160° , so erhält man 0.8 g 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethoxy-diphenylsulfon, das nach dem Umlösen aus Eisessig bei 240° schmilzt und identisch ist mit den von Annaheim²⁾ aus Dimethoxysulfobenzid dargestellten Substanz.

Das unter Verwendung von Äthylalkohol gewonnene 3,3'-Dinitro-4,4'-diäthoxy-diphenylsulfon schmilzt bei 192° und stimmt in Bezug auf die Eigenschaften mit der von Annaheim beschriebenen Substanz überein.

0.1157 g Sbst.: 0.2063 g CO_2 , 0.0372 g H_2O .

$C_{16}H_{16}N_2O_8S$. Ber. C 48.48, H 4.04.

Gef. » 48.66, » 3.57.

Das 3,3'-Diamino-4,4'-dianilino-diphenylsulfon entsteht leicht durch Erwärmen von 3 g Dinitroderivat mit einem Gemisch von 15 g Stannochlorid in 30 ccm Alkohol und 15 ccm rauchender Salzsäure. Nach beendigter Reduktion wird das Amin durch Zusatz von verdünnter Natronlauge abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose, bei 186° schmelzende Blättchen, die leicht in Nitrobenzol, schwer in Alkohol löslich sind und von Wasser selbst in der Siedehitze kaum aufgenommen werden.

0.2154 g Sbst.: 0.5298 g CO_2 , 0.1445 g H_2O . — 0.0775 g Sbst.: 8.9 ccm N (15° , 728 mm).

$C_{24}H_{22}N_4O_2S$. Ber. C 66.97, H 5.12, N 13.00.

Gef. » 67.10, » 5.29, » 13.03.

Erhitzt man 2.2 g Diaminodianilindiphenylsulfon mit 2.2 g Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich orange und bleibt auf Zusatz von Wasser klar. Aus der filtrierten, stark verdünnten Lösung wird mittels Salzsäure das Chlorid in roten Nadeln ausgefällt, die sich in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe lösen. Die daraus gewonnene Base löst sich leicht in Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Alkohol. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist violettrot, wird beim Verdünnen mit Wasser orangegelb und fluoresciert schwach grün.

¹⁾ Ann. d. Chem. **147**, 59 [1868]. ²⁾ Ann. d. Chem. **172**, 49 [1874].

0.1098 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 736 mm). — 0.1173 g Sbst.: 0.0370 g BaSO₄.

C₁₂H₁₄N₄O₄S. Ber. N 6.92, S 3.96.

Gef. » 7.46, » 4.26.

Erhitzt man 3 g Dichlordinitrodiphenylsulfon mit 12 ccm alkoholischem Ammoniak während 4 Stunden auf 150°, so scheidet sich das gebildete 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenylsulfon in großen, sehr schön ausgebildeten gelben Oktaedern ab. Sie schmelzen bei 309°, sind mit gelber Farbe schwer in Alkohol, leicht in siedendem Anilin und Nitrobenzol löslich.

0.1926 g Sbst.: 29.2 ccm N (15°, 714 mm).

C₁₂H₁₀N₄SO₆. Ber. N 16.57. Gef. N 16.88.

Das 3.3'.4.4'-Tetraamino-diphenylsulfon wurde durch Reduktion vorstehender Verbindung mittels Stannochlorid gewonnen. Die aus der Reduktionsflüssigkeit mittels Lauge abgeschiedene Base schmilzt nach dem Umlösen aus siedendem Alkohol bei 174°.

0.0684 g Sbst.: 12.8 ccm N (24°, 731 mm).

C₁₂H₁₄N₄SO₂. Ber. N 20.14. Gef. N 20.32.

Sie bildet farblose Blättchen, die von Alkohol und Wasser in der Siedehitze gut, kaum dagegen von Toluol gelöst werden.

3.3'.5-Trinitro-4,4'-dichlor-diphenylsulfon.

Diese Verbindung kann durch Eintragen von 5.4 g Salpeter in einer Lösung von 2 g Dichlordinitrodiphenylsulfon in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden. Nach vierstündigem Erhitzen auf 120° wird auf Eis gegossen und das Nitroprodukt aus Eisessig krystallisiert, wobei fast farblose, glänzende, bei 220° schmelzende Nadeln gewonnen werden.

0.1198 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 718 mm).

C₁₂H₅N₃O₈SCl₂. Ber. N 9.95. Gef. N 10.02.

Man kann auch derart verfahren, daß man 2 g Dichlordinitrodiphenylsulfon in rauchender Schwefelsäure (40 % SO₃) auflöst, 6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) hinzulaufen läßt und kurze Zeit auf 150° erwärmt. Hierbei scheidet sich das Trinitrodichlordiphenylsulfon in Krystallen ab, die nach dem Erkalten über Glaswolle abgesaugt werden. (Ausbeute 2 g.) Das Trinitroderivat ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Benzol und leicht in siedendem Eisessig.

0.0948 g Sbst.: 0.1186 g CO₂, 0.0101 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 727 mm). — 0.1563 g Sbst.: 0.0901 g BaSO₄.

C₁₂H₅N₃O₈SCl₂. Ber. C 34.10, H 1.17, N 9.95, S 7.58.

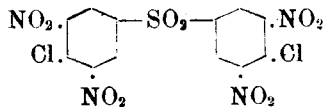
Gef. » 34.06, » 1.20, » 9.86, » 7.90.

Erhitzt man eine 10-prozentige alkoholische Lösung von 1 g Trinitrodichlordiphenylsulfon mit 2 g Anilin zum Sieden, so färbt sich nach 20 Minuten die Flüssigkeit intensiv orange-gelb und beim Erkalten scheidet sich das 3.3'.5'-Trinitro-4.4'-dianilino-diphenylsulfon in orangefarbenen kleinen Nadeln aus. Sie schmelzen bei 210° und werden in der Siedehitze von Alkohol und Benzol, leicht von Nitrobenzol aufgenommen.

0.0688 g Sbst.: 8.6 ccm N (24°, 720 mm).

$C_{24}H_{17}N_5SO_8$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.23.

3.3'.5.5'-Tetranitro-4.4'-dichlor-diphenylsulfon.



Nitriert man 2 g Dichlordinitrodiphenylsulfon, das in 20 ccm rauchender Schwefelsäure (60 % SO_3) gelöst ist, durch Zusatz von 25 ccm rauchender Salpetersäure, so ist nach zweistündigem Erhitzen auf 150° die Reaktion beendet, und das Tetranitroderivat scheidet sich in kleinen, glänzenden Nadeln ab. Das Rohprodukt schmilzt bei 280°, und durch Krystallisation aus Eisessig erhält man 2 g schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln, die bei 290° schmelzen.

0.0907 g Sbst.: 0.1030 g CO_2 , 0.0100 g H_2O .

$C_{12}H_4N_4O_{10}SCl_2$. Ber. C 30.85, H 0.85.

Gef. » 30.96, » 1.21.

Das gleiche Tetranitrodichlordiphenylsulfon bildet sich aus dem Trinitroderivat nach der im vorstehenden beschriebenen Methode, jedoch kommt man hierbei mit der Hälfte Salpetersäure aus.

Das 3.3'.5.5'-Tetranitro-4.4'-dianilino-diphenylsulfon entsteht leicht durch Erwärmen von Tetranitrodichlordiphenylsulfon mit Anilin, am besten bei Gegenwart von Alkohol. Das Anilid bildet orangefarbene Nadeln, die bei 250° schmelzen, schwierig von Alkohol und Benzol, leicht von Anilin mit Orangefarbe gelöst werden.

0.0729 g Sbst.: 10 ccm N (23°, 719 mm).

$C_{24}H_{16}N_6O_{10}S$. Ber. N 14.48. Gef. N 14.67.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Tetranitrodichlordiphenylsulfon mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit erst intensiv rot und wird dann gelb. Durch Zusatz von Säure wird dann das gebildete 3.3'.5.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-diphenylsulfon ausgefällt und zu seiner Reinigung aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so lange, gelbe, sehr bitter schmeckende Nadeln vom Schmp. 253°. Die Eigenschaften stimmen

völlig mit der Substanz überein, die Annaheim¹⁾ durch Nitrierung von Dinitrodioxy-sulfobenzid gewonnen hat.

0.0691 g Subst.: 0.0843 g CO₂, 0.0112 g H₂O.

C₁₂H₆N₄O₁₂S. Ber. C 33.49, H 1.39.
Gef. » 33.28, » 1.73.

90. Wilhelm Königs: Über das Oxim des *N*-Methyl-cinchotoxins und Umlagerung desselben durch die Beckmannsche Reaktion.

(Vorläufige Mitteilung von K. Bernhart und J. Ibele.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Februar 1907.)

Die nachstehend publizierte, jedoch noch nicht abgeschlossene Untersuchung ist auf Veranlassung und nach dem Plane des Hrn. Prof. Dr. Königs, zum Teil noch unter seiner persönlichen Leitung ausgeführt worden; er hatte bis wenige Stunden vor seinem allzufrühen Tode regstes Interesse daran genommen.

Es drängt uns, bei dem traurigen Anlasse auch an dieser Stelle mit schmerzlicher Rührung und Dankbarkeit unseres hochverehrten Lehrers zu gedenken.

Vor einiger Zeit hat P. Rabe²⁾ eine Modifikation der von Königs³⁾ angenommenen Konstitutionsformel der Chinaalkaloide hauptsächlich auf Grund der von ihm und Ritter⁴⁾ bewerkstelligten Spaltung des Isonitrosocinchotoxins beziehungsweise des *N*-Methyl- und *N*-Äthylisonitrosocinchotoxins in Cinchoninsäure einerseits und das Nitril des einfachen oder *N*-alkylierten Merochinens andererseits. Die dabei zunächst in Frage kommende Konstitution der Toxine wird durch die beiden Formeln des Cinchotoxins veranschaulicht:

nach Königs: C₉H₆N·CH₂·CO·CH₂·C₇H₁₂N,

nach Rabe: C₉H₆N·CO·CH₂·CH₂·C₇H₁₂N.

¹⁾ Diese Berichte **11**, 1668 [1878].

²⁾ Ann. d. Chem. **350**, 180.

³⁾ Ann. d. Chem. **347**, 181; Journ. für prakt. Chem. [2] **61**, 1.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **350**, 180; diese Berichte **38**, 2770 [1905].