

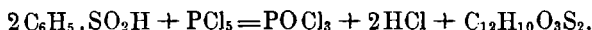
538. Emil Knoevenagel und Leo Polack: Über Sulfin- säureanhydride.

(Eingeg. am 1. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Gelegentlich anderer Arbeiten mit Sulfinensäuren machte E. Knoevenagel die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzolsulfinensäure in Gegenwart von etwas Schwefelsäure ein in verdünnter Sodalösung unlöslicher, bei etwa 65° schmelzender Körper gebildet wird, mit dessen Untersuchung sich auf seine Veranlassung schon J. Kenner bei der in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Darstellung der Sulfinensäuren vorübergehend beschäftigte, der aber erst von L. Polack zusammen mit den aus anderen Sulfinensäuren analog dargestellten Verbindungen genauer untersucht wurde. Anfangs wurde vermutet, daß in der Verbindung ein Acetylderivat der Sulfinensäure aus der Klasse der gemischten Säureanhydride vorläge, welche in vereinzelt Fällen, z. B. bei schwachen Säuren — durch V. Meyer und Askenasy¹⁾ bei der Jodosobenzoesäure und β -Dimethylaminobenzoesäure — bekannt geworden sind. Auch bei starken Säuren scheinen solche Acetylderivate existenzfähig zu sein, wie durch Pictet und Genequand²⁾ an der Diacetylorthosalpetersäure gezeigt wurde.

In der von uns erhaltenen sodaunlöslichen Verbindung ließ sich indessen keine Acetylgruppe nachweisen. Die Untersuchung zeigte, daß das Essigsäureanhydrid auf aromatische Sulfinensäuren lediglich wasserentziehend einwirkt, so daß durch seine Einwirkung aus den Sulfinensäuren die bisher unbekannt Anhydride der Sulfinensäuren gebildet werden.

Anscheinend haben freilich schon früher Otto und Ostrop³⁾ das Anhydrid der Benzolsulfinensäure in unreinem, öligem Zustande in Händen gehabt, ohne seine Konstitution aufzuklären. Die Entstehung der Verbindung aus Benzolsulfinensäure und Phosphorpentachlorid erklärten sie nach der Gleichung:



Benzolsulfinensäure-anhydrid, $C_6H_5 \cdot SO \cdot O \cdot SO \cdot C_6H_5$.

2.5 g trockne, feinpulverisierte Benzolsulfinensäure werden mit 1.5 g Eisessig im Reagensglas übergossen und unter Eiswasserkühlung 2 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach Zusatz eines Tropfens kon-

¹⁾ Diese Berichte **26**, 1365 [1893]. ²⁾ Diese Berichte **35**, 2526 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. **141**, 374—376 [1866]; vergl. auch Otto und Gruber, Ann. d. Chem. **145**, 11 [1868].

zentrierter Schwefelsäure vollzieht sich die Reaktion unter Wärmeentwicklung, die man unter Kühlung von außen nur bis zu erfolgter Auflösung der Sulfinsäure sich steigern läßt. Nach 5 Minuten ist die Reaktion vollendet, so daß beim Zugeben von Eiswasser, nötigenfalls nach Kratzen mit einem Glasstabe, Krystallabscheidung eintritt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit verdünnter Sodalösung und schließlich mit Wasser werden 1.6 g (Theorie 1.8 g) des Benzolsulfinsäureanhydrids erhalten. An Stelle der Schwefelsäure kann zur Erleichterung der Reaktion auch eine 0.1-prozentige Lösung von Eisenchlorid in Essigsäure oder in Essigsäureanhydrid zugetropft werden.

Das Anhydrid der Benzolsulfinsäure ist nach dem Auswaschen mit Wasser und mit Äther ein weißer, krystallinischer, in kalter Sodalösung sehr schwer löslicher Körper von 66—67° Schmp., der sich nicht gut umkrystallisieren läßt. Er ist schon in der Kälte in Chloroform sehr leicht, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Aceton und Essigester leicht löslich, in Ligroin schwer löslich und in Äther fast unlöslich.

Analysiert wurde das frisch dargestellte, wie oben gewaschene und rasch getrocknete Produkt.

0.2391 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.0811 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 0.2878 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.2190 g BaSO₄. — 0.2040 g Sbst.: 0.3579 g BaSO₄. — 0.1460 g Sbst.: 0.2533 g BaSO₄. — 0.1377 g Sbst.: 0.2391 g BaSO₄. — 0.2003 g Sbst.: 0.3516 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₃S₂. Ber. C 54.09, H 3.79, S 24.09,
Gef. » 53.73, 53.91, » 3.80, 4.05, » 24.21, 24.09, 23.83, 23.84, 24.10.

Selbstzersetzung des Benzolsulfinsäure-anhydrids. Wird das trockne Anhydrid in geschlossenen Glasgefäßen oder auch über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator aufbewahrt, so zerfließt es innerhalb etwa 12—18 Stunden unter Wärmeentwicklung zu einer dunklen, öligen Flüssigkeit, die stark sauer reagiert und allmählich fest wird.

Aus den Zersetzungsprodukten läßt sich mit kaltem Äther Benzolthiosulfosäure-phenylester, C₆H₅.SO₂.S.C₆H₅, ausziehen, der bei 44—46° schmilzt¹⁾.

0.1296 g Sbst.: 0.2726 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 0.2340 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 0.1086 g Sbst.: 0.1998 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₂S₂. Ber. C 57.60, H 4.00, S 25.60.
Gef. » 57.37, 57.65, » 4.04, 4.09, » 25.26.

Ferner läßt sich mit Wasser aus den Zersetzungsprodukten Benzolsulfonsäure ausziehen. Beim Eindampfen des sauren Filtrats mit

¹⁾ Diese Berichte **10**, 2181 [1877]; **11**, 2070 [1878].

überschüssigem Kochsalz hinterbleibt benzolsulfonsaures Natrium, das durch Ausziehen mit Alkohol isoliert werden kann. Aus diesem Salz wurde durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Säurechlorid, und daraus mit Ammoniumcarbonat das Benzolsulfamid vom Schmp. 156° erhalten.

Schließlich bleiben nach dem Ausziehen mit Äther und Wasser sehr hoch schmelzende, in Alkalien unlösliche Zersetzungsprodukte zurück, die ihrem unscharfen Schmelzpunkte nach Gemenge verschiedener Körper sind. Sie sind schwer trennbar und wurden nicht näher untersucht.

Die eben erwähnten hochschmelzenden Produkte bilden sich nicht, wenn man Benzolsulfinsäureanhydrid über Natronkalk im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Auch vollzieht sich die Zersetzung über Natronkalk bedeutend langsamer und unter geringerer Dunkelfärbung, als über Schwefelsäure oder im Vakuum allein. Man kann hier beobachten, daß Benzolsulfinsäure als Zwischenprodukt bei der Zersetzung entsteht. Durchschnittlich nach 3 Tagen wird das Benzolsulfinsäureanhydrid beim Aufbewahren im Vakuum über Natronkalk nahezu vollständig löslich in kalter Sodalösung; es sintert dann bei etwa 40°, schmilzt aber erst klar bei 80—81° (Schmelzpunkt der Benzolsulfinsäure 83°). Nach 4—7 Tagen ist die Sulfinsäure wieder zersetzt zu einer säuer reagierenden, klaren, öligen Flüssigkeit. Aus den Zersetzungsprodukten scheiden sich Krystalle des Benzolthio-sulfosäurephenylesters, Schmp. 44—46°, ab; außerdem wurde Benzolsulfonsäure in Form von reinem benzolsulfonsaurem Natrium daraus gewonnen.

0.1077 g des wasserfreien Salzes gaben 0.0416 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. Na 12.78. Gef. Na 12.53.

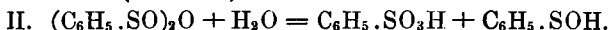
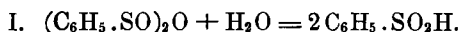
Das benzolsulfonsaure Natrium lieferte wieder das Benzolsulfamid vom Schmp. 156°¹⁾.

Die größere Beständigkeit des Benzolsulfinsäureanhydrids beim Aufbewahren über Natronkalk gegenüber dem Aufbewahren über Schwefelsäure ist wahrscheinlich auf die kleinen Mengen Schwefeldioxyd zurückzuführen, welche die aus dem Anhydrid gebildete Sulfinsäure schon bei Zimmertemperatur abspaltet; und nur im Natron-

¹⁾ Erwähnt sei, daß sich das analysenreine benzolsulfonsaure Natrium mit Phosphorpentachlorid nicht so leicht umsetzt, wie angegeben wird. Man muß das Gemenge auf 130° im Ölbade erhitzen, damit Umsetzung stattfindet. (Vergl. dazu Ed. Bourgeois, Rec. trav. Pays-Bas 18, 428.) Unreines Benzolsulfchlorid reagiert sehr viel leichter. Was für Stoffe die Umsetzung in den unreinen Salzen erleichtern, ist nicht ermittelt.

exsiccator wird das Schwefeldioxyd durch Salzbildung beseitigt. Die Abspaltung von Schwefeldioxyd läßt sich leicht in einem mit destilliertem Wasser beschickten Vakuumexsiccator erkennen an der Rotfärbung blauer Lackmuspapierstreifen, die man in das Wasser oder in den Luftraum bringt. Die Bildung von geringen Mengen Schwefeldioxyd aus Sulfinsäuren ist schon früher beobachtet worden, und zwar aus Benzolsulfinsäure von Pauly und Otto¹⁾ und aus Benzylsulfinsäure von J. de Seixas Palma²⁾. Die geringen Mengen Wasser, deren die Sulfinsäureanhydride dabei bedürfen, um in Sulfinsäuren überzugehen, sind anscheinend selbst in den Vakuumexsiccatoren über Schwefelsäure oder Natronkalk vorhanden.

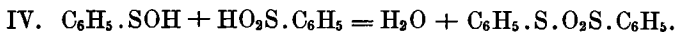
Die Aufnahme von Wasser kann nach I oder II erfolgen.



Nimmt man den Zerfall nach I an, so muß man die Bildung von Benzolsulfonsäure nach der Gleichung III annehmen.



In jedem Falle kommt man zur Annahme der Zwischenbildung von hypothetischer Phenyl-sulfoxylsäure, die sich freilich nicht isolieren läßt, sondern sofort mit Benzolsulfinsäure unter Bildung von Phenylthiosulfosäure-phenylester nach Gleichung IV reagiert.



Ein großer Teil des Anhydrids geht in diesen Ester über, wobei ein Teil des früher verbrauchten Wassers zurückgebildet wird, so daß verhältnismäßig geringe Mengen Feuchtigkeit genügen, um das Sulfinsäureanhydrid in seine Hauptzerfallsprodukte Benzolsulfonsäure und Phenylthiosulfosäurephenylester zu verwandeln; wenn dabei das in geringer Menge auftretende Schwefeldioxyd nicht entfernt wird, beobachtet man noch Dunkelfärbung und die erwähnten höhermolekularen Zersetzungsprodukte.

p-Toluolsulfinsäure-anhydrid, $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}.\text{O}.\text{SO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$.

Das *p*-Toluolsulfinsäureanhydrid wurde entsprechend dem Benzolsulfinsäureanhydrid dargestellt; aus 1.5 g *p*-Toluolsulfinsäure (Schmp. 84⁰), 1 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurden 1.2 g des Anhydrids erhalten.

Das Anhydrid schmilzt nach mehrmaligem Waschen mit Äther scharf und konstant bei 75⁰.

¹⁾ Diese Berichte 10, 2185 [1877], Anm.

²⁾ Dissertation, Freiburg 1906, S. 19, 22 und 43.

0.1014 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.2247 g Sbst.: 0.3549 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₃S₂. Ber. C 57.14, H 4.76, S 21.77.
Gef. » 56.97, 57.06, » 5.08, 4.92, » 21.69.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Benzolsulfinsäureanhydrids ähnlich. Das Anhydrid der Toluolreihe ist aber etwas beständiger, als das der Benzolreihe. Es bedarf daher bei seiner Darstellung kaum der Eiskühlung. Auch zersetzt es sich im geschlossenen Gefäß, sowie an der Luft ohne Auftreten der unter diesen Bedingungen bei dem Benzolsulfinsäureanhydrid beobachteten Dunkel-färbung. Beim Erwärmen mit Sodalösung wird es als *p*-Toluolsulfinsäure rasch gelöst.

Das durch längeres Aufbewahren zersetzte Anhydrid ist teils in Soda löslich (Toluolsulfinsäure, Toluolsulfonsäure), teils unlöslich. Die unlöslichen Anteile enthielten einen kleinen, in Äther unlöslichen Teil einer Substanz, die über 150° unscharf unter Zersetzung schmolz und nicht näher untersucht wurde. Der übrige in Äther lösliche Teil besteht aus dem *p*-Toluolthiosulfonsäure-*p*-tolylester¹⁾ vom Schmp. 77—78°; Schmp. nach Remsen und Turner²⁾ 78°.

p-Xylolsulfinsäure-anhydrid, (CH₃)₂C₆H₃.SO.O.SO.C₆H₃(CH₃)₂.

Aus 1.4 g *p*-Xylolsulfinsäure vom Schmp. 84—85°, 1 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung, ähnlich wie beim Benzolsulfinsäureanhydrid, 0.95 g des Anhydrids erhalten, das bei 68—69° scharf schmilzt.

0.1103 g Sbst.: 0.1605 g BaSO₄. — 0.1163 g Sbst.: 0.1685 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₃S₂. Ber. S 19.87. Gef. S 19.98, 19.89.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Anhydrids sind ähnlich den beim Benzolsulfinsäureanhydrid beschriebenen. Seine Beständigkeit ist relativ gering. Im Vakuumexsiccator ist es nach 12—20 Stunden fast vollständig zerflossen und enthält dann als Hauptprodukte *p*-Xylolsulfonsäure und den *p*-Xylylester der *p*-Xylolthiosulfonsäure. Die gleichen Zersetzungsprodukte bilden sich auch, wenn man die zugehörige *p*-Xylolsulfinsäure 3 Stunden im Einschmelzrohr auf 120—130° erhitzt.

Der auf beiden Wegen gewonnene *p*-Xylylester der *p*-Xylolthiosulfonsäure krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Tafelchen und schmilzt bei 70—72°.

0.1879 g Sbst.: 0.2874 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂S₂. Ber. S 20.91. Gef. S 21.00.

¹⁾ Hälssig, Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 214 [1897].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 25, 197 [1901].

Aus den sauer reagierenden Teilen der Zersetzungsprodukte wurde durch Soda das reine Natriumsalz der *p*-Xylol-sulfonsäure gewonnen.

0.2088 g Sbst.: 0.0707 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. Na 11.06. Gef. Na 10.98.

Pseudocumolsulfinsäure-anhydrid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$.

Aus 0.75 g Pseudocumolsulfinsäure vom Schmp. 107° , 1 g Eisessig, 2 g Essigsäureanhydrid wurde unter Eiskühlung mit 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine klare, rote Lösung erhalten, aus der nach etwa 5 Minuten durch Eiswasser 0.5 g des Anhydrids gefällt wurden. Schmp. $92-93^\circ$.

0.1721 g Sbst.: 0.2301 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$. Ber. S 18.29. Gef. S 18.36.

Mesitylensulfinsäure-anhydrid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

Das Anhydrid wurde aus einer Säure vom Schmp. 100° , analog den übrigen, in schlechterer Ausbeute (neben öligen Produkten) unscharf von $118-121^\circ$ schmelzend erhalten. Beim Behandeln mit warmer Sodalösung ließ es stets eine kleine Menge eines unlöslichen Rückstandes zurück. Der Schwefelgehalt wich dementsprechend von dem theoretischen Werte ab.

0.1432 g Sbst.: 0.1787 g BaSO_4 . — 0.1484 g Sbst.: 0.1842 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$. Ber. S 18.29. Gef. S 17.14, 17.05.

p-Cymolsulfinsäure-anhydrid wurde aus einer öligen Säure analog wie früher als ein in kalter Sodalösung unlösliches Öl erhalten, das vermutlich ein Gemenge der beiden möglichen Stellungsisomeren darstellt, die bisher nicht getrennt wurden.

p-Brom-benzolsulfinsäure-anhydrid, $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Das Anhydrid wurde aus der bei 114° schmelzenden *p*-Brombenzolsulfinsäure nach dem üblichen Verfahren dargestellt. Es ist auffallender Weise außerordentlich zersetzlich. Im frisch dargestellten Zustande schmilzt es unvollkommen bei $79-81^\circ$, vollständig erst bei $108-109^\circ$. Schon nach 10 Minuten wird vollkommenes Schmelzen erst bei 140° unter merklicher Zersetzung erreicht, und nach längerem Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt auf $150-155^\circ$ unter Braunfärbung und Zersetzung. Es besteht dann der Hauptsache nach aus *p*-Brom-benzolthiosulfonsäure-*p*-bromphenylester (*p*-Brombenzoldisulfoxyd). Der Ester wird auch erhalten, wenn die *p*-Brombenzolsulfinsäure mit Wasser 3 Stunden im Einschmelzrohr auf $120-130^\circ$ erhitzt wird. Der Körper krystallisiert aus absolutem Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen, die im reinsten Zustande bei 155.5° schmelzen.

0.1276 g Sbst.: 0.1433 g BaSO_4 , 0.1170 g AgBr .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_2$. Ber. S 15.69, Br 39.21.

Gef. » 15.42, » 39.02.

p-Jod-benzolsulfinsäure. Die Säure wurde nach dem in der voranstehenden Abhandlung von Knoevenagel und Kenner beschriebenen Verfahren dargestellt. Aus 10 g Jodbenzol in 40 g Schwefel-

kohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid wurden bei 0° durch Einleiten von trockner Salzsäure während einer halben Stunde und von trockenem Schwefeldioxyd während 3 Stunden 6 g Säure gewonnen; 1 g Jodbenzol wurde zurück erhalten. Die Säure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 137°, in Übereinstimmung mit den Angaben von Troeger und Hurdelbrink¹⁾.

p-Jod-benzolsulfinsäure-anhydrid. Das Anhydrid entsteht in geringerer Ausbeute als das Anhydrid der entsprechenden Bromverbindung, dem es auch in der außerordentlich großen Zersetzlichkeit gleicht. Bei dem frischen Präparat liegt der Beginn des Schmelzens zwischen 75° und 80°; vollständig schmilzt der Körper erst über 100°. Nach einer halben Stunde hat sich der Punkt des vollständigen Schmelzens bis 160° verschoben, wobei Zersetzung unter Jodentwicklung stattfindet. Hier scheint sich wie bei anderen analogen Anhydriden der entsprechende Thiosulfonsäureester, das *p*-Jodbenzoldisulfoxyd, zu bilden, das nach Troeger und Hurdelbrink²⁾ bei 193° schmilzt.

Versuche zur Darstellung von Amidn der Sulfinsäure-Reihe.

Amide und Säurechloride der Sulfinsäurereihe sind bisher unbekannt. Da nun, wie vorstehend beschrieben wurde, Sulfinsäureanhydride leicht darstellbar sind, sollten mit ihrer Hilfe die Amide der Sulfinsäurereihe nach den bekannten Methoden bereitet werden. Die Reaktionen nahmen aber stets einen anderen Verlauf.

Benzolsulfinsäure-anhydrid und Ammoniumcarbonat wurden im Verhältnis von 1 Teil zu 5—10 Teilen verrieben entweder längere Zeit stehen gelassen oder erwärmt. Im Reaktionsgemisch befand sich als wasserunlösliche Substanz Benzolthiosulfonsäurephenylester. Der wasserlösliche Anteil gibt beim Einengen das bei 130° unter Zersetzung schmelzende benzolsulfonsaure Ammonium.

p-Toluolsulfinsäure-anhydrid und Ammoniumcarbonat gaben entsprechend dem vorigen Versuche den *p*-Tolylester der *p*-Toluolthiosulfonsäure vom Schmp. 78° und das Ammoniumsalz der *p*-Toluolsulfonsäure, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Hälssig³⁾ vollständig übereinstimmten.

p-Toluolsulfinsäure-anhydrid und Ammoniakgas, scharf getrocknet durch Natronkalk und Ätzkali, reagierten unter momentaner Erwärmung. Der größte, in Äther unlösliche Teil der Reaktions-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 86 [1902].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 65, 88 [1902].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 214 [1897].

masse erwies sich als *p*-toluolsulfonsaures Ammonium, das aus Alkohol in seidenglänzenden Blättchen krystallisierte.

0.1200 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 753 mm).

$C_7H_{11}O_3NS$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.67.

Dasselbe Salz wurde von Hälssig (s. o.) durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung von *p*-Toluolsulfinsäure erhalten.

Erhitzt man die Substanz, so beginnt sie bei 180° sich zu zersetzen, schmilzt aber noch nicht bei 255°.

Der in Äther lösliche Teil des Reaktionsproduktes läßt mit Soda äußerst geringe Mengen *p*-Toluolsulfinsäure isolieren und bestand im übrigen aus dem *p*-Tolylester der *p*-Toluolthiosulfonsäure vom Schmp. 78°.

Ein anderer Versuch, bei dem die Luft vor dem Einleiten des Ammoniaks zuvor durch scharf getrockneten Wasserstoff aus dem Umsetzungsgefäß entfernt wurde, verlief genau so. Nur wurden hier auch noch geringe Mengen *p*-Toluolsulfonsäureamid vom Schmp. 137° beobachtet.

Benzolsulfinsäure-anhydrid und Diäthylamin, in scharf getrocknetem Zustande im Verhältnis von 1 Teil zu 2 Teilen zusammengegeben, erwärmten sich. Nach 48 Stunden war Rötlichfärbung eingetreten, und lange, gelbliche Nadeln hatten sich abgesetzt, die bei etwa 100° unscharf schmolzen. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zu einer dickflüssigen Masse eingedampft, die nach dem Erkalten und Animpfen mit den vorher erhaltenen Nadeln erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolzen die weißen Krystallnadelchen bei 109–110° und erwiesen sich als Diäthylaminsalz der Benzolsulfinsäure.

Benzolsulfinsäure-anhydrid und Anilin lieferten beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Wasserausschluß *p*-Amido-diphenylsulfoxyd, das nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anilins mittels Wasserdampf aus Wasser krystallisierte und bei 149° schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 150°. Es zeigt alle Eigenschaften des von O. Hinsberg durch Kondensation von Benzolsulfinsäure mit Anilin erhaltenen *p*-Amido-diphenylsulfoxyds vom Schmp. 152°¹⁾.

Benzolsulfinsäureanhydrid und *p*-Toluidin, im Verhältnis von 1 Teil zu 4 Teilen auf dem Wasserbade oder im Ölbad auf 130° erhitzt, geben eine beim Erkalten erstarrende Reaktionsmasse, die, mit kaltem Äther aufgenommen, einen unlöslichen Rückstand als Hauptprodukt liefert, der in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Er schmolz nach dem Umkrystalli-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 113 [1903].

sieren aus Alkohol bei 124—125° und erwies sich als benzolsulfinsaures *p*-Toluidin.

0.1530 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_{15}O_2NS$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.72.

Ein von Hälssig¹⁾ beschriebenes *p*-toluolsulfinsaures *p*-Toluidin zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und schmilzt bei 140°.

Benzolsulfinsäure-anhydrid und Phenol zu gleichen Teilen in völlig trockenem Zustande im Rundkolben, mit Chlorcalciumrohr verschlossen, 2½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, gaben als Hauptprodukt das von O. Hinsberg²⁾ aus Phenol und Benzolsulfinsäure dargestellte *p*-Oxy-diphenylsulfid.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

534. Armin Grob:

Über einige unsymmetrische Analoga des Indigos.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Anlässlich einer Reihe von Versuchen, welche ich im Herbst 1906 in der Absicht ausgeführt habe, durch Kondensation von cyclischen aromatischen *o*-Diketonen mit Indoxyl und dessen Analoga Farbstoffe der allgemeinen Formel: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ X \end{array} \right\rangle C = C \left\langle \begin{array}{c} CO \\ R \end{array} \right\rangle$ ($X = NH, S, O$; $R =$ Rest eines aromat. Kohlenwasserstoffs) darzustellen, gelang es mir, Acenaphthenchinon mit Indoxyl zu einem violetten Farbstoff zu vereinigen, dem offenbar die Konstitution $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle C = C \left\langle \begin{array}{c} CO \\ C_{10}H_6 \end{array} \right\rangle$ zukommt. Ganz analog erhielt ich mit dem kurz vorher von P. Friedländer³⁾ beschriebenen »Thioindoxyl« $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle CH_2$, einen entsprechenden roten Farbstoff.

Wie das Acenaphthenchinon verhielt sich unter geeigneten Bedingungen auch das Dichlor-acenaphthenon, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CO \end{array} \right\rangle$; hingegen gelang es mir nicht, einige andere bequem zugängliche *o*-Diketone (z. B. Phenanthrenchinon) oder deren Ketohalogenderivate mit Indoxyl und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 217 [1897].

²⁾ Diese Berichte 36, 109 [1903].

³⁾ Diese Berichte 39, 1063 [1906].