

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Abkömmlinge des Tetraphenylthiophens, II<sup>1)</sup> (Hocharylierte, VIII)<sup>1)</sup>

Von W. Dilthey und Emmi Graef

(Eingegangen am 4. Oktober 1938)

### Nitrierung von Tetraphenylthiophen

Obwohl Tetraphenylthiophen schon sehr lange bekannt ist, fehlt es doch weitgehend an definierten Derivaten, die man aus ihm erhalten könnte. Zwar haben verschiedene Autoren Nitrierungsversuche angestellt, haben auch wohl immer stickstoffhaltige Produkte erhalten, waren aber meistens nicht imstande, reine Nitrokörper zu gewinnen. Nur M. Fleischer<sup>2)</sup> beschreibt ein Tetranitroderivat. Seine Ausführungen lauten: „Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf Thionessal ein. Das erste Produkt ist eine Nitroverbindung  $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$ , darauf bildet sich eine schwefelfreie Nitroverbindung  $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$  und zuletzt Nitrodrazylsäure;  $C_7H_5(NO_2)O_2$ . Der Schwefel wird vollständig als Schwefelsäure abgeschieden.“

Das erhaltene Nitrothionessal  $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$  ist als ein hellgelbes, amorphes Pulver beschrieben, das über  $250^\circ$  schmilzt. Über die Stellung der Nitrogruppen wird nichts Ausdrückliches gesagt, aber aus dem Umstand, daß Nitrodrazylsäure (p-Nitrobenzoesäure) als Oxydationsendprodukt dieses Prozesses angesehen wird, wäre zu schließen, daß sie p-ständig in den Phenylkernen stehen.

Bei Wiederholung des Versuches von Fleischer konnte kein Tetra-, sondern nur ein Hexanitroprodukt erhalten werden,

<sup>1)</sup> II. Mitteilung, Hocharylierte, VII: J. prakt. Chem. [2] 151, 185 (1938).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 144, 192 (1867).

obwohl die Temperatur im Gegensatz zu Fleischers Versuchen auf  $0^{\circ}$  gehalten wurde. Rechnet man die Schwefelbestimmung Fleischers — weitere Analysen hat Fleischer nicht ausgeführt — auf einen Hexanitrokörper um, so stellt man fest, daß seine Ergebnisse auf einen solchen viel besser stimmen würden:

$C_{28}H_{10}S(NO_2)_4$	Ber. S 5,6	Gef. S 4,8
$C_{28}H_{14}S(NO_2)_6$	Ber. S 4,86	Gef. S 4,8

Bei dem Tiefstand unserer Kenntnisse über die Nitrierung des Thionessals und der Tatsache, daß eine Reihe namhafter Forscher sich mit der Nitrierung des Tetraphenylthiophens befaßt hatten, schien eine Inangriffnahme dieses Problems zunächst wenig aussichtsvoll. Allerdings ließ die Durchsicht der Literatur vermuten, daß der Angriff der Salpetersäure gar nicht so sehr schwierig erfolgt, weil ja ein Eintritt von 4 oder sogar 6 Nitrogruppen beobachtet werden konnte.

Da nun zu erwarten war, daß Thionessal nicht auf den ersten Schlag gleich 4 bzw. 6 Nitrogruppen annehmen, sondern daß die Nitrierung stufenweise erfolgen würde, ging man dazu über, unter ganz milden Bedingungen zu nitrieren.

Die hier ausgesprochenen Erwartungen gingen in Erfüllung. Es zeigte sich bald, daß bei der Nitrierung mit erheblich verd. Salpetersäure gearbeitet werden konnte. Als Verdünnungsmittel war der Löslichkeitsverhältnisse des Tetraphenylthiophens wegen ein organisches Lösungsmittel und zwar Eisessig angezeigt. Eine Lösung von 10 g konz. Salpetersäure in 100 ccm Eisessig greift zwar das Thionessal in der Kälte nicht oder zu langsam an, es erfolgt auch keine Lösung, beim Erwärmen aber kommt es zur Auflösung und Nitrierung. Das beim Erkalten ausfallende gelbe Produkt erweist sich als ein Dinitrotetraphenylthiophen vom Schmp.  $216^{\circ}$ , während ein leichter lösliches Dinitroprodukt vom Schmp.  $168^{\circ}$  durch Fällen mit Wasser noch aus dem Filtrat erhalten werden konnte. Von diesen beiden Derivaten des Thionessals entsteht das erstgenannte bei weitem als Hauptprodukt,

Um ein Mononitrothionessal zu erhalten, mußte die Salpetersäure in der berechneten Menge zur Anwendung kommen, was in Form von Kaliumnitrat mit Schwefelsäure geschah. Auf diese Weise gelang es dann, ein Mononitrotetraphenylthiophen

zu fassen. Ferner wurde Mononitrothionessaldioxyd aus Thionessaldioxyd durch Nitrieren bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure hergestellt. Das Produkt ist identisch mit dem Oxydationsprodukt von Mononitrothionessal.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Thionessal mit großer Leichtigkeit nitriert werden kann.

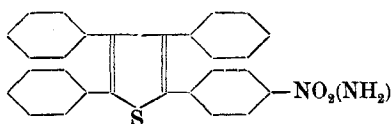
### Die Stellung der Nitrogruppen

Da von vornherein feststand, daß die Nitrogruppe in einen der Phenylkerne eingetreten war, handelte es sich um die Beantwortung der beiden Fragen:

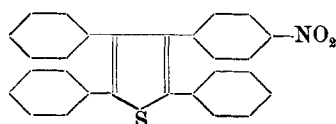
1. Welche Stellung im Phenylkern nimmt die Nitrogruppe ein?

2. In welchen Phenylkern,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigen, ist sie eingetreten?

Relativ einfach ließ sich die erste Frage beantworten. Oxydationsversuche mit Mononitrothionessal sowie seinem Sulfon — die Sulfide ließen sich mit Perhydrol leicht in die Sulfone überführen, wie schon O. Hinsberg<sup>1)</sup> beim Thionessal gezeigt hat — hinterließen die Nitrogruppe stets als p-Nitrobenzoesäure, so daß die p-Stellung der Nitrogruppe gesichert ist.

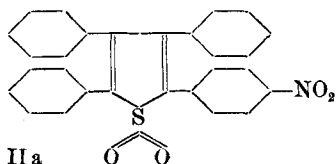


Ia

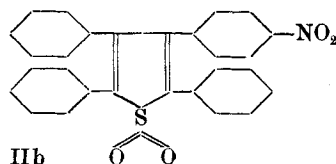


Ib

Die zweite Frage, ob die Nitrogruppe in einen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigen Phenylkerne eintritt, ob also Formel Ia



IIa



IIb

oder Ib anzunehmen ist, wäre entscheidend nur zu beantworten gewesen durch die Auffindung eines für die Stellung charakteristischen Zwischenproduktes der Oxydationsversuche. Obgleich

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1611 (1915).

erfolgsversprechende Ansätze keineswegs fehlen, gelang es leider bisher nur in einem Falle, ein solches aufzufinden.

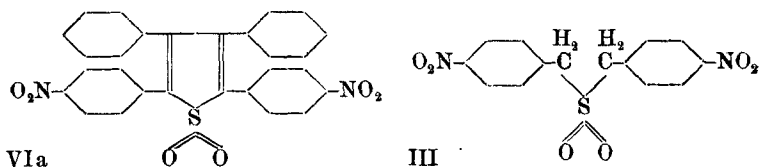
Einen gewissen Fingerzeig dürften die Halochromieerscheinungen dieser Nitrokörper bieten. Es wurde nämlich beobachtet, daß Nitrothionessal-S-dioxyd in Pyridinlösung mit Natriummethylat lebhaftere Farberscheinungen zeigten, die nur bei gleichzeitigem Vorhandensein von Sulfon- und Nitrogruppen auftraten. Weder Thionessal und Thionessaldioxyd, noch Mono- oder Dinitrothionessale geben mit Alkali eine nennenswerte Färbung, liegen aber Nitro-Sulfone vor, dann ist die Halochromie recht erheblich.

Folgende Salzfarben treten in Pyridin mit Natriummethylat auf:

Dinitrothionessal-S-dioxyd Schmp. 294°, veilstichig rot,  
 Dinitrothionessal-S-dioxyd Schmp. 194°, veilstichig rot,  
 Mononitrothionessal-S-dioxyd Schmp. 250°, veilstichig rot.

Die Farben sind nur schwer zu unterscheiden.

Die Halochromie des erstgenannten Stoffes ist nun sehr ähnlich der des pp'-Dinitrodibenzylsulfons (III), das zu Vergleichszwecken aus pp'-Dinitrodibenzylsulfid durch Oxydation bereitet wurde.



Während das Dinitrodibenzylsulfid keine charakteristische Farbe mit Alkali zeigt, gibt das Sulfon eine tiefviolette Farbe, die im Ton nur etwas violetter ist als die des Dinitrothionessal-S-dioxyds vom Schmp. 294°. Beide Halochromien sind gegen wenig Wasser recht beständig, mit mehr Wasser verschwindet die Farbe des Dinitrothionessals-S-dioxyds zuerst.

Ordnet man die beiden Nitrogruppen im Dinitrothionessal-S-dioxyd so an, wie in Formel VIa, so hätte man eine der Formel III des Dinitrodibenzylsulfons wesensgleiche Stellung aller wichtigen Gruppen, und man könnte die Formel VIa als wahrscheinlich für diesen Dinitrokörper ansehen.

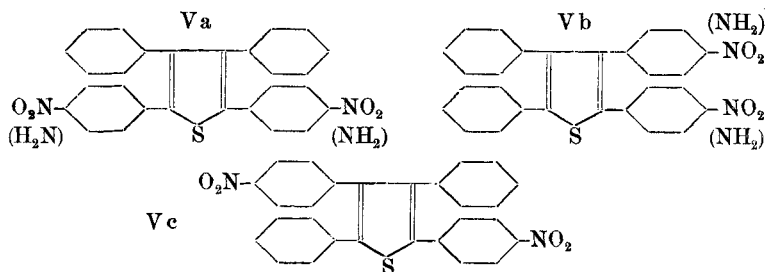
Die Darstellung und Untersuchung des Mononitrothionessal-S-dioxyds vom Schmp. 250° hat nun aber gezeigt, daß auch



Alkalisalze geben werden. Die nähere Untersuchung dieser Stoffe steht noch aus. Da aber im vorliegenden Mononitrothionessal die p-Stellung der Nitrogruppe durch den oxydativen Abbau zu p-Nitrobenzoesäure gesichert erscheint, ist die Frage ohne Belang. Dem Mononitrothionessal-S-dioxyd kommt also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Formel IIa, dem Thiophen selbst die Formel I zu.

Die Stellung der Nitrogruppen in den Dinitroderivaten

Die beiden Dinitrotetraphenylthiophene vom Schmp. 216° und Schmp. 168° wurden zunächst durch direkte Nitrierung des Thionessals erhalten. Später, als das Mononitroderivat vorlag, wurde dieses weiter nitriert mit dem Ergebnis, daß hierbei dieselben beiden Dinitrokörper vom Schmp. 216° und 168° erhalten wurden, in ungefähr demselben Mengenverhältnis wie bei der direkten Nitrierung des Thionessals. Hieraus folgt, daß eine Nitrogruppe der Dinitrokörper dieselbe Stellung einnimmt wie im Mononitroprodukt, also die p-Stellung eines  $\alpha$ -ständigen Benzolkerns. Bei allen Oxydationsversuchen der Dinitrokörper wurde nun ausschließlich p-Nitrobenzoesäure beobachtet, so daß es unmöglich ist, daß beide Nitrogruppen in demselben Kern sitzen, wahrscheinlich ist es vielmehr, daß die zweite Nitrogruppe die p-Stellung eines der drei anderen Phenylkerne einnimmt. Folgende drei Formeln stehen für die beiden Dinitroprodukte vom Schmp. 216° und 168° zur Auswahl:



Für diese geben vielleicht die Schmelzpunkte der Nitrokörper eine Handhabe. Es zeigt sich nämlich, daß Tetraphenylthiophenderivate ebenso wie andere hochphenylierte Körper größere Schmelzpunktsunterschiede aufweisen, je nachdem ob symmetrischer oder asymmetrischer Bau vorliegt.

Während sonst im allgemeinen der Eintritt einer Nitrogruppe in die p-Stellung mit einer Schmelzpunkterhöhung einhergeht, schmilzt Mononitrothionessal bei 179°, also 5° niedriger als Thionessal selbst vom Schmp. 184°. Ebenso ist das Verhältnis der Schmelzpunkte bei den Sulfonen. Thionessal-S-dioxyd schmilzt bei 276°, während Mononitrothionessal-S-dioxyd bei 250° schmilzt. Die durch eine Nitrogruppe herbeigeführte Asymmetrie bewirkt also ein Herabgehen des Schmelzpunktes.

Bei den beiden Dinitroderivaten (Schmp. 216° und 168°) geht gegenüber dem Schmelzpunkt der Mononitroverbindung (179°) der Schmelzpunkt in einem Fall hinauf (216°), im anderen Fall hinunter (168°). Ebenso liegen die Schmelzpunkte der Nitrosulfone: Mononitrothionessal-S-dioxyd schmilzt bei 250°, Dinitrothionessal-S-dioxyde bei 294° und 194°. Da in dem einen Fall die Symmetrie, in dem anderen die Asymmetrie zunehmen würde, würde man also dem Dinitrothionessal vom Schmp. 216° die symmetrische Formel Va zusprechen, während für das Dinitrothionessal vom Schmp. 168° die beiden unsymmetrischen Formeln Vb und Vc zur Wahl stünden. Da es nun gelang, bei einem oxydativen Abbau von Dinitrotetraphenylthiophen (Schmp. 168°) mit Chromsäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Benzil zu erhalten, käme für dieses Dinitroprodukt nur die Formel Vb in Frage, da aus Vc nur ein Nitrobenzil zu erwarten gewesen wäre.

Es ist klar, daß die hier versuchte Ableitung der Konstitution der Nitrothionessale nicht als endgültig anzusehen ist. Sie muß vielmehr durch weitere Versuche gestützt werden und dient vorläufig als Arbeitshypothese. Deshalb sollen von ihr ausgehend noch keine Schlüsse für die Stellung der Nitrogruppen im Tetranitrothionessal — das durch Nitrieren des Dinitroproduktes vom Schmp. 216° erhalten wurde — gezogen werden. Denn, obwohl die Annahme nahe liegt, daß im Tetranitroprodukt (Schmp. 302°) alle vier Nitrogruppen in p-Stellungen der Benzolkerne stehen, zeigt die Möglichkeit der Darstellung eines Hexanitrothionessals, daß außer den vier p-Stellungen auch noch andere für die Substitution in Frage kommen, über die bisher allerdings noch nichts ausgesagt werden kann, da die nähere Untersuchung, die beabsichtigt ist, noch aussteht.

## Aminoderivate des Tetraphenylthiophens

Die Nitrokörper ließen sich mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig leicht in die entsprechenden Aminoderivate überführen. In Lösung sind diese an sich farblosen Amine zwar oxydationsempfindlich, aber im festen Zustand sind sie durchaus beständig.

Das  $\alpha$ , 4-Aminothionessal (Formel Ia) bildet farblose Nadelchen und schmilzt bei 205°. Das Hydrochlorid dieser Verbindung ist in Eisessig gut diazotierbar, und aus der orangefarbenen Lösung kann man mit Überchlorsäure ein haltbares, goldbraunes Diazoniumsalz erhalten. Die Lösungsfarbe des Amins sowie seiner Derivate (Azomethin, Acetylderivat) in konz. Schwefelsäure ist orangegelb. Die alkoholische Lösung dieser Stoffe fluoresziert schwach blau.

Das Reduktionsprodukt von  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -4, 4'-Dinitrothionessal (Formel Va) krystallisiert ebenfalls in farblosen Nadeln, die bei 273° schmelzen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener, roter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach blau umschlägt und läßt sich sowohl in Schwefelsäure als auch in Eisessig mit Natriumnitrit diazotieren. Die Diazoniumsalzlösung ist orangefarbig.<sup>1)</sup> Sie gibt mit Pikrinsäure wohl eine gelbe Fällung, die sich aber beim Filtrieren zersetzt. Mit  $\beta$ -Naphthol erhält man in alkalischer Lösung ein rotes Kupplungsprodukt, das sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löst. Bei allen Versuchen, Benzoylierung, Acetylierung usw. reagierten immer beide Aminogruppen, und es gelang nicht, mit milderem Reduktionsmitteln nur eine Nitrogruppe zu reduzieren.

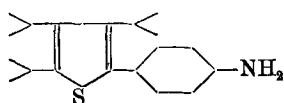
Vom  $\alpha$ ,  $\beta$ -4, 4'-Dinitrotetraphenylthiophen wurde ebenfalls ein Diaminoderivat hergestellt vom Schmp. 220°. Da das Ausgangsprodukt nur in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Nitrierung von Thionessal auftritt, wurden von den vorhandenen Mengen des Amins keine Derivate hergestellt. Das Produkt löst sich ebenfalls in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe und ist in organischen Lösungsmitteln weniger oxydationsempfindlich als das andere Diamin.

<sup>1)</sup> Man bemerke den bathochromen Effekt der Diazotierung. Diese Salze sind den farbigen Diazoniumsalzen anzureihen. Vgl. W. Dilthey und Mitarb., J. prakt. Chem. [2] 135, 36 (1932), (Heteropolare, XVIII).

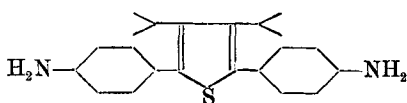


## Die Halochromie der Aminothionessale

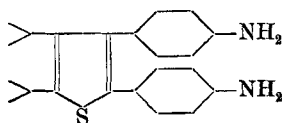
Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß dem Tetraphenylthiophen eine blaßgelbe Halochromie in konz. Schwefelsäure zukommt. Gestützt wurde diese Beobachtung — Thionessal ist in konz. Schwefelsäure nur sehr schwer löslich — durch die Halochromie des  $\alpha,4$ -Methoxythionessals, die orangefarbig ist. Besonders geeignet für die Beurteilung der Halochromie des Tetraphenylthiophens ist die Prüfung seiner Aminoderivate in bezug auf ihre Salzfarbe. Während die Nitrokörper, aus denen sie dargestellt werden, mit konz. Schwefelsäure nichts Bemerkenswertes zeigen, geben alle Aminoderivate, wie die folgende Übersicht



in konz.  $H_2SO_4$ : orangegelb,  
wird langsam blaßgelb



orangerot, wird rasch blaßgelb



orangegelb, wird sehr  
schnell blaßgelb

zeigt, zunächst eine deutliche Salzfarbe: gelb-orange, bei der man die üblich bathochrome Wirkung des  $NH_2$ -Auxochroms deutlich erkennt. Infolge Ausschaltung des Auxochroms durch Salzbildung an der Aminogruppe geht die Halochromie jedoch mehr oder weniger schnell nach Blaßgelb zurück. Nach 24 Stunden ist die Lösung bei allen Aminen violett geworden, wohl infolge von Oxydation. Auch hiernach ergibt sich also für den Grundkörper Tetraphenylthiophen eine, wenn auch nur schwach ausgeprägte, blaßgelbe Halochromie in konz. Schwefelsäure.

## Zusammenfassung

1. Durch Nitrieren von Tetraphenylthiophen konnten erstmalig ein Mononitroderivat und zwei Dinitroderivate hergestellt werden. Im Mononitrokörper befindet sich die Nitrogruppe wahrscheinlich p-ständig im  $\alpha$ -Phenylkern, bei den beiden Dinitrokörpern nimmt eine Nitrogruppe die gleiche Stellung ein, die

<sup>1)</sup> Hocharylierte, VII: J. prakt. Chem. [2] 151, 185 (1938).

zweite steht bei dem hochschmelzenden Produkt wahrscheinlich p-ständig im  $\alpha'$ -Kern, beim tiefschmelzenden im  $\beta$ -Kern. Es wurden ferner Tetranitro- und Hexanitrotetraphenylthiophen dargestellt.

2. Die Sulfone der genannten Nitroverbindungen geben intensiv farbige Alkalisalze in organischen Lösungsmitteln.

3. Die Nitrokörper wurden zu den entsprechenden Aminen reduziert und von diesen weitere Derivate hergestellt. Die Amine zeigen ausgesprochene Halochromie in konz. Schwefelsäure.

### Nitrierungsprodukte von Tetraphenylthiophen

Das zu diesen Versuchen benötigte Tetraphenylthiophen wurde durch Schmelzen von Tetracyclon mit Schwefel unter Kohlendioxyd bei einer Temperatur von 270—340° erhalten. Aus 100 g Tetracyclon gewinnt man bis zu 74 g Thionessal<sup>1)</sup>.

#### 2-(4-Nitrophenyl)-3,4,5-tetraphenylthiophen (Formel Ia)

4 g Tetraphenylthiophen werden mit 1,5 g Kaliumnitrat fein zerrieben, in 80 ccm Eisessig aufgeschlemmt und auf ein siedendes Wasserbad gebracht. Unter Umschütteln gibt man tropfenweise etwas mehr als die berechnete Menge konz. Schwefelsäure hinzu. (Bei jenem Ansatz etwa 8—10 Tropfen.) Die Substanz geht unter Gelbfärbung in Lösung. Nach 1 Stunde ist die Nitrierung beendet und beim Erkalten des Lösungsmittels scheiden sich gelbe Krystalle ab. Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt bei 179—180°. Eventuell unverändertes Thionessal ist durch Umkrystallisieren nicht gut zu entfernen; es empfiehlt sich in solchem Fall die Nitrierung zu wiederholen. Die Ausbeute beträgt etwa 60% d. Th. Mononitrothionessal ist löslich in Pyridin, Benzol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Schwerer in Alkohol und unlöslich in Äther.

24,75 mg Subst.: 70,40 mg CO<sub>2</sub>, 10,01 mg H<sub>2</sub>O. — 5,364 mg Subst.: 0,152 ccm N (18°, 760 mm)<sup>2)</sup>.

C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> NS	Ber. C 77,59	H 4,38	N 3,24
	Gef. „ 77,6	„ 4,52	„ 3,32

<sup>1)</sup> W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen u. H. Dierichs, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1159 (1935).

<sup>2)</sup> Analyse: cand. chem. Christeleit.

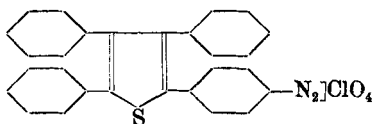
2-(4-Aminophenyl)-3,4,5-triphenylthiophen  
(entsprechend Formel Ia)

11 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eisessig gegeben und bis zur vollständigen Lösung des Salzes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. In diese Lösung wird dann unter Turbinieren in der Siedehitze eine Aufschlemmung von 4,2 g fein zerriebenem Mononitroprodukt in 40 ccm Eisessig in mehreren Portionen zugegeben. Die reduzierte Lösung ist fast farblos. Beim Erkalten fällt das Zinnsalz des Amins vollständig aus. Es wird filtriert, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bis zur alkalischen Reaktion mit Alkali übergossen und unter Aufleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedampft. Die pulverisierte Substanz wird mit Benzol ausgezogen und das Amin durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Fällen als Hydrochlorid gewonnen. Monoaminothionessal bildet farblose Nadeln vom Schmp. 204—205°. Es ist leicht löslich in Benzol, Pyridin, Eisessig und Aceton. Die alkoholische Lösung fluoresciert blau. In konz. Schwefelsäure orangegelbe Salzfarbe, die langsam blasser wird und nach 24 Stunden violett ist.

19,83, 31,29 mg Subst.: 0,625 (23°, 756,5 mm<sup>1</sup>), 0,9 (20°, 760 mm)<sup>2</sup>)  
ccm N.

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NS Ber. N 3,47 Gef. N 3,61, 3,35

$\alpha$ , 4-Tetraphenylthiophendiazoniumperchlorat,



Monoaminotetraphenylthiophen oder das salzsaure Salz löst sich leicht unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure in verd. Eisessig. Versetzt man eine solche Lösung mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit, so erhält man eine orangefarbige Diazoniumsalzlösung. In alkalischer Lösung fallen rote Kupplungsprodukte mit  $\beta$ -Naphthol, Naphthol A.S. usw. aus. Gibt man zu der Diazoniumsalzlösung einige Tropfen Überchlorsäure, so kristallisieren

<sup>1</sup>) Analyse: Frl. cand. chem. Uren.

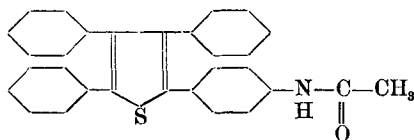
<sup>2</sup>) Analyse: cand. chem. Breitbach.

nach einigen Stunden schöne, goldgelbe Blättchen aus. Diese werden nach dem Filtrieren mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Diazoniumperchlorat brennt auf dem Spatel ruhig ab.

2,304 mg Subst.: 0,11 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{28}H_{19}N_2SClO_4$  Ber. N 5,45 Gef. N 5,53

$\alpha$ , 4-Acetylaminotetraphenylthiophen,

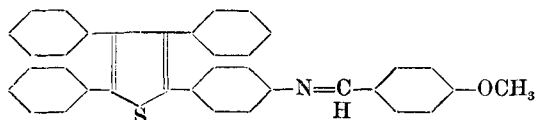


Monoaminothionessal wird in der Kälte in reinem Pyridin gelöst (Lösungsfarbe ist gelblich mit schwach blauer Fluorescenz) und mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt. Nach mehrmaligem Umschütteln und  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird mit verd. Schwefelsäure versetzt. Das ausgefallene Acetylprodukt wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Das Produkt bildet farblose Krystalle vom Schmp. 258° (gelbliche Schmelze). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangefarbig.

6,426 mg Subst.: 0,193 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{30}H_{29}ONS$  Ber. N 3,14 Gef. N 3,42

$\alpha$ , 4-Anisalaminotetraphenylthiophen,



In die heiße, blau fluoreszierende, alkoholische Lösung des Aminotetraphenylthiophens wird etwas mehr als die berechnete Menge Anisaldehyd gegeben. Die gelbe Lösung wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt, dann eingengt und erkalten gelassen. Das Azomethin krystallisiert in schwach gelben Nadeln aus. Nach sorgfältigem Reinigen mit verd. Alkohol und Äther blieb der Schmelzpunkt bei 201°. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist rot-gelbbraun (unbeständig).

7,906 mg Subst.: 0,193 ccm N (20°, 757 mm).

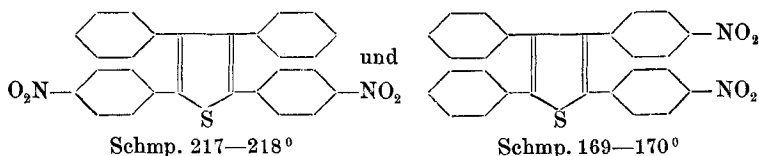
 $C_{26}H_{27}ONS$  Ber. N 2,68 Gef. N 2,831-Dioxo-2-(4-nitrophenyl)-3,4,5-triphenylthiophen  
(Formel IIa)

2 g Mononitrothionessal werden fein zerrieben in 40 ccm Sulfoessigsäure suspendiert und auf heißem Wasserbad mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig, 5 ccm Anhydrid und 10 ccm Perhydrol versetzt. Die Lösung wird turbiniert und ist nach erfolgter Oxydation orangegebl. Es wird mit Wasser gefällt, filtriert und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält dicke, goldgelbe Nadeln, die zur Schmelzpunktbestimmung pulverisiert und nochmals getrocknet werden müssen. Schmp. 250°.

In Pyridin zeigt die Substanz mit Natriummethylat eine intensiv veilrote Halochromie. Die Oxydation läßt sich auch in Eisessig mit Perhydrol auf dem Wasserbad durchführen, dauert aber bedeutend länger und verläuft unvollständig.

27,52 mg Subst.: 72,99 mg  $CO_2$ , 10,18 mg  $H_2O$ . $C_{28}H_{19}O_4NS$  Ber. C 72,24 H 4,1 Gef. C 72,33 H 4,14

Der Ozonabbau dieses Sulfons ergab nur Benzoesäure und p-Nitrobenzoesäure.

 $\alpha, \alpha'$ -4,4'-Dinitro- und  $\alpha, \beta$ -4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen

In eine Suspension von 5 g Tetraphenylthiophen in 100 ccm Eisessig wird unter Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad aus einem Tropftrichter innerhalb 1 Stunde eine Mischung von 10 g konz. Salpetersäure und 10 ccm Eisessig eingetropt. Die Substanz geht vollständig in Lösung. Aus der intensiv gelben Lösung scheiden sich nach weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad lange Nadeln ab, die nach dem Erkalten filtriert und mit Eisessig gewaschen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Schmp. 217—218°.

Die Substanz ist löslich in Benzol, Toluol, Pyridin, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton und Dioxan. Wenig in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die Ausbeute beträgt 60—65% d. Th. und variiert mit der Reinheit des Ausgangsmaterials.

28,05 mg Subst.: 72,11 mg CO<sub>2</sub>, 9,61 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup> — 6,561 mg Subst.: 0,338 ccm N (23°, 758,5 mm).

C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 70,29	H 3,77	N 5,85
	Gef. „ 70,13	„ 3,83	„ 5,93

Aus der Mutterlauge wird nach dem Einengen und Versetzen mit Wasser noch eine Krystallfraktion erhalten, die zwischen 158—167° schmilzt. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 169° bis 170°. Es sind derbe, gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop undurchsichtig erscheinen. Die Analyse beweist, daß es sich hier auch um ein Dinitroprodukt handelt.

Der Körper ist etwas leichter löslich als der höher schmelzende. In der Kälte löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan. Gut löslich in Benzol, Pyridin und Aceton, wenig in Alkohol und unlöslich in Äther.

Die Ausbeuten an niedrig schmelzendem Rohprodukt betragen 13—16% d. Th.

4,295 mg Subst.: 11,03 mg CO<sub>2</sub>, 1,473 mg H<sub>2</sub>O.<sup>2)</sup> — 8,937 mg Subst.: 0,476 ccm N (23°, 759 mm).<sup>3)</sup>

C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 70,29	H 3,77	N 5,85
	Gef. „ 70,04	„ 3,84	„ 6,12

Oxydative Abbauprobe beider Dinitrothionessale ergaben nur p-Nitrobenzoesäure.

#### *α, α'*-4,4'-Diaminotetraphenylthiophen (Formel Va)

15 g Zinnchlorür werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gelöst. In die heiße Lösung gibt man unter Turbinieren in kleinen Anteilen eine Lösung von 4,5 g Dinitroprodukt in 80 ccm Eisessig. Das sich bildende Zinndoppelsalz fällt zum Teil als farbloses Salz aus, die Lösung bleibt aber gelbstichig. Nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Analyse: cand. chem. Heinen.

<sup>2)</sup> Analyse: Dr. C. Tiedcke.

<sup>3)</sup> Analyse: cand. chem. Christeleit.

wird mit wenig Wasser ausgefällt, filtriert, mit Alkali übergossen und auf dem Wasserbad unter Aufleiten von Kohlendioxyd zur Trockne eingedampft. Die erhaltene bisweilen graue Masse wird pulverisiert und mit Toluol ausgezogen. Das Diamin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 273°.

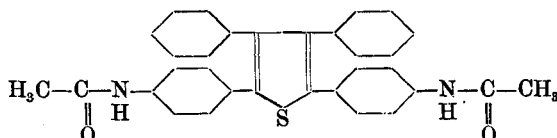
Verarbeitet man die reduzierte Lösung nicht schnell hintereinander, so erhält man gelb-bräunliche Krystalle von tieferem Schmelzpunkt.

Da das Amin in Lösungsmitteln oxydationsempfindlich ist, läßt es sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Die Ausbeute beträgt 50—55% d. Th. Der Körper ist gut löslich in Pyridin, Eisessig und Aceton. Schwerer in Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst er sich anfangs mit orangeroter Farbe, die aber rasch in Blaußgelb, nach 24 Stunden in Violett übergeht.

3,588 mg Subst.: 10,642 mg CO<sub>2</sub>, 1,652 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup> — 80,54 mg Subst.: 6,33 cem N (23°, 761,5 mm).<sup>2)</sup>

C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 80,4	H 5,2	N 6,7
	Gef. „ 80,89	„ 5,15	„ 6,5

*α, α'-4, 4'-Diacetyldiaminoteraphenylthiophen,*



Diaminoteraphenylthiophen wird in Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser erhält man bräunliche Krystalle, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid fast farblos werden. Die Nadeln haben einen Schmelzpunkt von 324—325°.

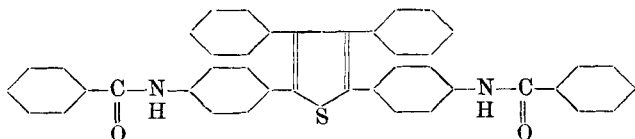
Man acetyliert besser in Pyridin mit Acetylchlorid, da beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid teilweise Oxydation desamins eintritt.

3,415 mg Subst.: 9,515 mg CO<sub>2</sub>, 1,575 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>

C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 76,49	H 5,16	Gef. C 76,05	H 5,18
---	--------------	--------	--------------	--------

<sup>1)</sup> Analyse: Dr. C. Tiedcke.

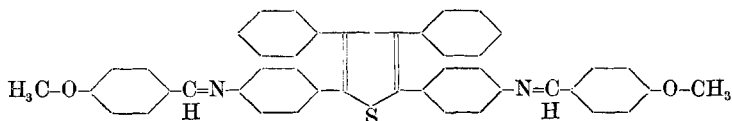
<sup>2)</sup> Analyse: cand. chem. Glaser.

$\alpha, \alpha'$ -4,4'-Dibenzoyldiaminotetraphenylthiophen,

Eine Lösung von 0,4 g Diamin in 20 ccm Pyridin wird tropfenweise mit der berechneten Menge (0,3 g) Benzoylchlorid versetzt. Unter häufigem Umschütteln läßt man  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, zersetzt mit verd. Schwefelsäure und filtriert den erhaltenen Niederschlag ab. Nach dem Trocknen wird mehrmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Das dibenzoylierte Diamin krystallisiert in langen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 320°.

4,901 mg Subst.: 14,46 mg CO<sub>2</sub>, 212 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup> — 7,595 mg Subst.: 0,289 ccm N (17°, 745 mm).<sup>2)</sup>

C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 80,51	H 4,8	N 4,47
	Gef. „ 80,47	„ 4,84	„ 4,39

 $\alpha, \alpha'$ -4,4'-Dianisaldiaminotetraphenylthiophen,

0,2 g Diamin werden in 250 ccm Alkohol gelöst, von eventuell nicht gelösten Bestandteilen filtriert, und mit einem geringen Überschuß von Anisaldehyd versetzt. Zur besseren Kondensation fügt man einige Tropfen Pyridin hinzu. Die Farbe der Lösung wird gelb. Man läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde sieden und erhält beim Erkalten des Lösungsmittels gelbe Nadeln, die filtriert und sorgfältig mit verd. Alkohol und Äther gewaschen werden. Schmp. 243°. Ausbeute 0,18 g. Die Substanz ist löslich in Benzol, Toluol und Alkohol. Die Salzfarbe in konz. Schwefelsäure ist anfangs rotbraun, später aufhellend.

54,24 mg Subst.: 2,205 ccm N (18°, 745 mm)<sup>3)</sup>.

C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. N 4,3	Gef. N 4,6
---	------------	------------

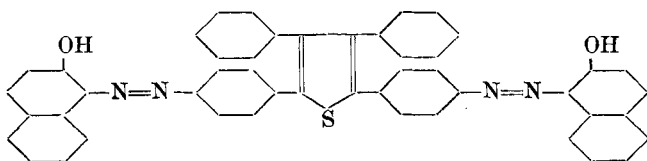
<sup>1)</sup> Analyse: Dr. Schöller.

<sup>2)</sup> Analyse: cand. chem. Christeleit.

<sup>3)</sup> Analyse: cand. chem. Braun.



Kupplungsprodukt von  $\beta$ -Naphthol  
mit  $\alpha, \alpha'$ -4, 4'-Tetraphenylthiophen-diazoniumchlorid



0,4 g Diaminothionessal werden in 40 ccm Eisessig gelöst, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und eine Lösung von 0,14 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Man erhält eine orangefarbige Diazoniumsalzlösung, aus der man mit Pikrinsäure zwar ein Diazoniumpikrat fällen kann, das aber beim Filtrieren an der Luft zersetzt wird.

Trägt man die Diazoniumsalzlösung in eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphthol ein, so erhält man eine dunkelrote Farbsalzlösung. Nach dem Ansäuern fällt der freie Farbstoff aus. Er wird aus Benzol unter Zusatz von Alkohol in schönen, metallisch glänzenden, dunkelroten Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von  $267^{\circ}$  haben. Der Farbstoff ist wenig löslich in Alkohol und Aceton, gut in Benzol und Toluol. Mit konz. Schwefelsäure wird er dunkelblau.

4,691 mg Subst.: 13,56 mg  $\text{CO}_2$ , 1,77 mg  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>. — 3,204 mg Subst.: 0,214 ccm N ( $18,5^{\circ}$ , 759 mm)<sup>2)</sup>.

$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$	Ber. C 79,1	H 4,3	N 7,7
	Gef. „ 78,84	„ 4,22	„ 7,81

$\alpha, \alpha'$ -4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd

1-Dioxo-2,5-di-(4-Nitrophenyl)-3,4-diphenylthiophen  
(Formel VIa)

Dieser Versuch sollte eigentlich zu einem Abbauprodukt des Dinitrothionessals führen. Es zeigte sich aber, daß die Oxydation in Sulfoessigsäure mit Wasserstoffsperoxyd ebenso wie in Eisessig mit dem genannten Oxydationsmittel bei dem Sulfon stehen bleibt.

2 g Dinitroprodukt (Schmp.  $218^{\circ}$ ) werden in 13 ccm Sulfoessigsäure (dargestellt durch vorsichtiges Zusammengeben von

<sup>1)</sup> Dr. Schöller, Berlin.

<sup>2)</sup> cand. chem. Christeleit.

330 ccm Anhydrid mit 100 ccm konz. Schwefelsäure und dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80°. Die Lösung ist dunkelrot aufgeschlemmt und langsam mit einer Mischung von 10 ccm Essigsäureanhydrid, 5 ccm Eisessig und 15 ccm Perhydrol versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 80°. Unter Turbinieren auf einem heißen Wasserbad erfolgt oberhalb dieser Temperatur lebhaft oxydiert. Die Temperatur steigt bis 115°. Ist sie auf 95° zurückgegangen, so kann man unter dem Mikroskop an der Krystallform feststellen, ob die Substanz vollständig oxydiert worden ist. (Zuerst Nadeln, nachher dünne Blättchen.) Wenn dies der Fall ist, so wird nach dem Erkalten filtriert, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt des reinen Produktes 294°. Die Substanz löst sich gut in Pyridin, Benzol, Toluol, Aceton und Dioxan. Weniger gut in Alkohol und Ligroin und ist unlöslich in Äther. Mit Natriummethylat in Pyridin tritt intensive Rotviolett färbung auf, die gegen wenig Wasser recht beständig ist. Mit viel Wasser verschwindet die Rotfärbung völlig und es flockt das gelbe Sulfon wieder aus. Weder in der Kälte noch beim Kochen in wäßrig-alkoholischer Natronlauge gibt das Sulfon eine rote Färbung.

4,900 mg Subst.: 11,870 mg CO<sub>2</sub>, 1,600 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 4,082 mg Subst.: 2,00 ccm N (16°, 757,5 mm)<sup>2)</sup>. — 149,32 mg Subst.: 69,5 mg BaSO<sub>4</sub><sup>3)</sup>.

C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	Ber. C 65,88	H 3,53	N 5,49	S 6,27
	Gef. „ 66,07	„ 3,65	„ 5,76	„ 6,39

Die Oxydation dieses Dinitrosulfons mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ozon, Chromsäure ergab stets nur p-Nitrobenzoesäure.

#### Titration des Alkalisalzes von $\alpha, \alpha'$ -4,4'-Dinitrotetra-phenylthiophen-S-dioxyd

1 g Dinitrotetraphenylthiophen-S-dioxyd wird in der Kälte in Pyridin gelöst und mit 5 ccm einer 5%-igen Natriummethylatlösung versetzt. Aus der violetten Lösung wird mit Äther ein amorpher, violetter Körper zur Abscheidung gebracht. Es wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Äther behandelt und i. V. getrocknet.

<sup>1)</sup> Analyse: Dr. Schöller.

<sup>2)</sup> Analyse: cand. chem. Christeleit.

<sup>3)</sup> Analyse: cand. chem. Braun.

Eine abgewogene Menge dieser Substanz wird auf heißem Wasserbad mit Wasser zersetzt, vom ausgeschiedenen Dinitrosulfon abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure titriert (Faktor 1,2789, Indicator methylrot).

0,1105, 0,0776 g Subst.: 1,6, 1,2 ccm HCl.

$C_{28}H_{18}O_6N_2S \cdot NaOCH_3$  Ber. Na 4,08 Gef. Na 4,3, 4,55

Nach diesen Werten lagert das Sulfon des Dinitrotetraphenylthiophens 1 Mol Natriummethylat an.

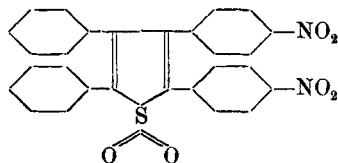
### $\alpha, \beta$ -4,4'-Diaminotetraphenylthiophen (Formel Vb)

3 g  $\alpha, \beta$ -4,4'-Dinitrothionessal (Schmp. 168°) werden in 50 ccm Eisessig gelöst und langsam in eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 50 ccm Eisessig (durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas gelöst) eingetragen. Die Farbe der reduzierten Lösung bleibt gelbstichig. Nach beendeter Reduktion läßt man erkalten, macht stark alkalisch und filtriert das zurückbleibende Amin ab. Nach dem Trocknen wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 220°. Dieses Diamin ist nicht so stark oxydationsempfindlich wie das vom Schmp. 273°. Mit konz. Schwefelsäure schwache gelborange Halochromie, die sehr schnell blaßgelb und nach 24 Stunden violett wird.

25,20 mg Subst.: 1,47 ccm N (18°, 764 mm)<sup>1)</sup>.

$C_{28}H_{22}N_2S$  Ber. N 6,7 Gef. N 6,9

### 1-Dioxo-2,3-di-(4-nitrophenyl)-4,5-diphenylthiophen



2 g  $\alpha, \beta$ -4,4'-Dinitrotetraphenylthiophen (Schmp. 168°) werden in 40 ccm Eisessig mit 5 ccm Perhydrol auf siedendem Wasserbad 3 Stunden lang erwärmt. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt filtriert und getrocknet. Ausbeute quantitativ. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 194° und krystallisiert in Rosetten,

<sup>1)</sup> Analyse: cand. chem. Lenz.

die in Pyridin mit Natriummethylat eine veil-rote Halochromie zeigen.

6,43 mg Subst.: 0,308 ccm N (18°, 758 mm).<sup>1)</sup>

$C_{28}H_{18}O_6N_2S$  Ber. N 5,49 Gef. N 5,6

### Hexanitrotetraphenylthiophen

Im Gegensatz zu den schon im theoretischen Teil angeführten Versuchen von M. Fleischer<sup>2)</sup> wurde Thionessal in kleinen Anteilen in der Kälte unter Umschütteln in rauchende Salpetersäure eingetragen. Die Temperatur stieg nicht über 0°. Nach dem Fällen mit Wasser wurde filtriert und auf Ton getrocknet. Die schwach gelbe Substanz war stark elektrisch. Der farblose Anteil löste sich in Äther, während der gelbe Rückstand mehrmals aus Pyridin mit Wasser umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt blieb schließlich konstant bei 284°. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Hexanitroprodukt handelt.

4,699 mg Subst.: 8,750 mg CO<sub>2</sub>, 0,990 mg H<sub>2</sub>O (Dr. Schöller, Berlin). — 8,204 mg Subst.: 0,884 ccm N (16°, 752,5 mm) [cand. chem. Christeleit].

$C_{28}H_{14}O_{12}N_6S$	Ber. C 51,06	H 2,1	N 12,8
	Gef. „ 50,8	„ 2,36	„ 12,7

Es ist anzunehmen, daß es sich bei dem von Fleischer beschriebenen Tetranitrothionessal auch um ein Hexanitroprodukt handelt.

### Nitrierungsprodukte von $\alpha, 4$ -Nitrotetraphenylthiophen

$\alpha, \alpha'$ -4,4-Dinitrotetraphenylthiophen  
und  $\alpha, \beta$ -4,4-Dinitrotetraphenylthiophen (Formel Va u. b)

Nitriert man die Mononitroverbindung nach der Methode, die aus Thionessal Dinitrothionessal vom Schmp. 216° und vom Schmp. 168° liefert, so erhält man die gleichen beiden Dinitrokörper.

1 g Mononitroprodukt wird fein zerrieben, in 20 ccm Eisessig aufgeschlemmt, auf ein siedendes Wasserbad gebracht. Dazu läßt man innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde ein Gemisch von 2 ccm konz. Salpetersäure und 4 ccm Eisessig tropfen. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels krystallisieren lange, gelbe Nadeln

<sup>1)</sup> Analyse: cand. chem. Christeleit.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 257.

aus, die nach dem Filtrieren und Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $216^{\circ}$  schmelzen. Mit dem Dinitrokörper, der bei der Nitrierung von Thionessal mit Salpetersäure in Eisessig erhalten wird, erfolgt keine Schmelzpunktsdepression.

Aus der Mutterlauge kann durch Fällen mit Wasser eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Dinitrokörpers erhalten werden. Die Substanz schmilzt bei  $168^{\circ}$  und zeigt gleichfalls keine Schmelzpunktsdepression mit dem Dinitrothionessal vom Schmp.  $168^{\circ}$ , das als Nebenprodukt bei der direkten Nitrierung von Thionessal erhalten wird.

#### Nitrierung von $\alpha, \alpha'-4, 4'$ -Dinitrotetraphenylthiophen

##### Tetranitrotetraphenylthiophen

Nitriert man Dinitrothionessal vom Schmp.  $216^{\circ}$  mit rauchender Salpetersäure in Eisessig, so erhält man nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin eine in dünnen, gelben Blättchen krystallisierende Substanz vom Schmp.  $302^{\circ}$ , deren Stickstoffbestimmung 4 Nitrogruppen im Molekül anzeigt.

3 g Dinitroprodukt wurden in 50 ccm Eisessig aufgeschlemmt und auf dem Wasserbad tropfenweise so lange mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis die Substanz vollständig in Lösung gegangen war. Nach dem Fällen mit Wasser wurde filtriert und die gelbe Substanz sehr oft aus Eisessig, später aus Pyridin mit Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt vom Schmp.  $302^{\circ}$  war ziemlich gering. (Die Hauptmenge schmolz unter  $200^{\circ}$  und stellte wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Nitroprodukte dar.)

2,892 mg Subst.: 0,243 ccm N ( $19^{\circ}$ , 757 mm).

$C_{28}H_{16}O_6N_4S$  Ber. N 9,85 Gef. N 9,78

#### Nitrierung von Tetraphenylthiophen-sulfon

##### $\alpha, 4$ -Nitrotetraphenylthiophen-sulfon (Formel IIa)

Thionessalsulfon läßt sich nach den bisher angewandten Methoden mit Salpetersäure in Eisessig in verschiedenen Konzentrationen weder auf dem Wasserbad noch in der Siedehitze nitrieren. Erst nach Zugabe von konz. Schwefelsäure konnte ein Nitrierungsprodukt erhalten werden.

3 g Thionessalsulfon wurden in 60 ccm Eisessig aufgeschlemmt und mit einer Mischung von 10 ccm Eisessig, 5 ccm konz.

Salpetersäure und 5 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise in der Siedehitze versetzt. Nach Zugabe der Hälfte dieser angesetzten Mischung war die gesamte Substanzmenge in Lösung gegangen. Beim Erkalten des Lösungsmittels wurden intensiv gelbe Krystalle erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp.  $248^{\circ}$  aufwiesen. Der Mischschmelzpunkt mit Mononitrothionessalsulfon vom Schmp.  $250^{\circ}$  zeigte keine Depression. Die Ausbeute war gering, da ein großer Teil der Substanz verharzte.

#### Darstellung von p,p'-Dinitrodibenzyl-sulfon<sup>1)</sup>

p,p'-Dinitrodibenzylsulfid<sup>2)</sup> kann mit verschiedenen Oxydationsmitteln zum Sulfon oxydiert werden. Es läßt sich mit Kaliumpermanganat und auch mit Wasserstoffsuperoxyd in gleich guter Ausbeute erhalten. Wasserstoffsuperoxyd in Sulfoessigsäure oder in Eisessig ist mehr zu empfehlen, da vom Braunstein schwierig zu reinigen ist.

3 g Dinitrodibenzylsulfid werden in 60 ccm Sulfoessigsäure aufgeschlemmt und auf dem Wasserbad mit einer Mischung von 10 ccm Anhydrid, 5 ccm Eisessig und 15 ccm Perhydrol versetzt. Die Substanz geht vorübergehend in Lösung und fällt in langen, farblosen Nadeln wieder aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Schmp.  $259^{\circ}$ . Das Produkt ist löslich in Eisessig, Anhydrid und Pyridin, wenig in Alkohol und Ligroin. Mit Natriummethylat wird eine Pyridinlösung des p,p'-Dinitrodibenzylsulfons violett. Die Farbe ist gegen wenig Wasser beständig. Mit viel Wasser verblaßt die Farbe, und es scheiden sich rötliche Flocken ab. Eine alkoholische Suspension des Sulfons bleibt nach Zusatz wäßriger Natronlauge in der Kälte farblos, erst beim Kochen tritt veil-rote, bald braun werdende Farbe auf.

24,5 mg Subst.: 45,2 mg  $\text{CO}_2$ , 8,3 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 6,20 mg Subst.: 0,465 ccm N ( $18^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$	Ber. C 50,0	H 3,57	N 8,33
	Gef. „ 50,3	„ 3,77	„ 8,6

<sup>1)</sup> W. R. Waldron u. E. Emmet Reid, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2411 (1923) erwähnen diesen Sulfon ganz kurz.

<sup>2)</sup> J. Strakosch, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1056 (1873).