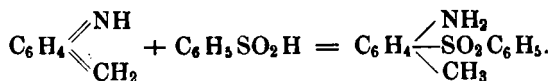


Aminosulfon. Ihre Entstehung denken wir uns, wie schon in der Einleitung erwähnt, wie folgt:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$ .

Procente: C 63.15, H 5.26, S 12.95, N 5.66.

Gef. » » 62.52, » 5.59, » 13.11, » 5.97.

Acetylverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . Dieselbe entsteht

beim Kochen des Aminosulfons mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp.  $201^\circ$ . Sie ist schwer löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}_3$ .

Procente: S 11.07.

Gef. » » 11.39.

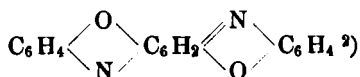
Merkwürdigerweise reagiren die Rosanilinsalze nicht mehr glatt mit Benzolsulfinsäure, doch sind die Versuche in dieser Richtung, sowie in Bezug auf die weitere Verwendbarkeit der Benzolsulfinsäure als Reagens auf Chinoide noch nicht abgeschlossen.

Genf. Universitätslaboratorium.

### 371. O. Hinsberg und A. Himmelschein: Ueber Oxy- und Aminoderivate des Diphenylsulfons.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bekanntlich entstehen bei der Oxydation der *o*- und *p*-Dioxy-, Diamino- und Aminoxybenzole in saurer Lösung z. B. mit Chromsäure oder Eisenchlorid complicirte intensiv roth bis braun gefärbte Verbindungen, deren Constitution z. Th. aufgeklärt ist. So verläuft die Oxydation des Orthophenylendiamins unter Bildung von Diaminophenazin<sup>1)</sup>, diejenige des Orthoaminophenols unter Bildung von Triphendioxazin



und anderer Producte.

Eine einzige Verbindung der Gruppe macht in dieser Beziehung eine Ausnahme: Hydrochinon geht bei der Oxydation in saurer Lösung

<sup>1)</sup> vergl. O. Fischer u. O. Jonas, Diese Berichte 27, 2782.

<sup>2)</sup> Paul Seidel, Diese Berichte 23, 182; s. a. Diese Berichte 27, 2784.

ohne Verdopplung oder Verdreifachung des Moleküls in das einfach constituirte relativ schwach gefärbte Chinon über.

Die Frage, ob bei der Oxydation der übrigen Glieder der Reihe nicht primär ebenfalls die entsprechenden Chinone resp. Chinonimide entstehen, welche sich dann im weiteren Verlaufe der Reaction unter Bildung der intensiv gefärbten Endproducte verändern, ist wohl schon häufiger erörtert worden, ohne dass es gelungen wäre, experimentelles Material zu ihrer Lösung beizubringen<sup>1)</sup>.

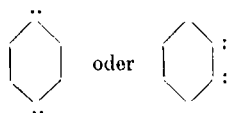
Wir haben eine solche von folgender Ueberlegung ausgehend gesucht. Benzolsulfinsäure verbindet sich mit Chinonen und Chinonimiden in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur äusserst rasch zu Oxy- resp. Aminoderivaten von Sulfonen<sup>2)</sup>. Ist im Augenblicke der Entstehung eines wenig beständigen Chinons (oder Chinonimids) Benzolsulfinsäure zugegen, so wird dieses in das entsprechende Sulfon umgewandelt und hiermit weiteren Umwandlungen entzogen werden. Die Anwendung auf den vorliegenden Fall ergibt sich von selbst. Um zu prüfen ob das Diamino-, Dioxy- und Oxyaminobenzol der Ortho- und Parareihe bei der Oxydation zunächst in Chinonide<sup>3)</sup> übergehen, hat man dieselbe bei Gegenwart von Benzolsulfinsäure vorzunehmen, die Entstehung eines Oxy- oder Aminosulfons weist darauf hin, dass das Chinonid, wenn auch nur kurze Zeit, in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden war.

Diesem Gedankengange folgend, haben wir die Vertreter der mehrfach genannten Körperklasse, sowie einige nahestehende Abkömmlinge (Pyrogallol, *p*-Aminodimethylanilin) zunächst qualitativ bezüglich ihres Verhaltens gegen überschüssige Benzolsulfinsäure und Kaliumbichromat in wässriger Lösung geprüft. Wir erhielten dabei stets anstatt der dunkel gefärbten Niederschläge, welche Kaliumbichromat allein erzeugt, farblose bis gelbe Fällungen. Die nähere Prüfung einiger derselben hat ergeben, dass in der That die erwarteten Oxy-

<sup>1)</sup> Ausgenommen beim *p*-Phenylendiamin, welches nach R. Nietzki (Chem. d. organ. Farbst. II. Aufl. 162) bei der Indaminreaction zunächst in Chinondiimid übergeht. Nietzki bringt einen Beweis für diese Auffassung.

<sup>2)</sup> Hinsberg, Diese Berichte 27, 3259; 28, 1315.

<sup>3)</sup> Unter einem Chinonid verstehen wir eine Verbindung, welche die Atomgruppierung des *o*- oder *p*-Chinons

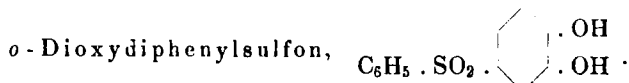


enthält. Die doppelten Bindungen können dabei ausser durch Sauerstoff und Stickstoff, auch durch Kohlenstoff, Schwefel u. a. mehrwerthige Elemente gesättigt sein; an Stelle des Benzolringes können andere 6-gliedrige Ringe treten.

und Aminoderivate des Diphenylsulfons vorliegen. Die oben erwähnte Frage ist demnach dahin zu beantworten, dass die Oxydation in saurer Lösung nicht nur beim *p*-Dioxybenzol, sondern auch bei den übrigen Gliedern der Gruppe zu den entsprechenden (leicht veränderlichen) Chinonen resp. Chinonimiden führt.

*p* - Dioxydiphenylsulfon.

1 Mol. Gew. Hydrochinon wird gemeinsam mit etwa 2 Mol. Benzolsulfinsäure in Wasser aufgelöst. Die Lösung wird so lange mit Kaliumbichromatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Letztere wird, nachdem er gut ausgewaschen worden ist, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Er erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem früher beschriebenen, durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Chinon hergestellten *p*-Dioxydiphenylsulfon<sup>1)</sup>.



Brenzcatechin wird in derselben Weise wie eben beim Hydrochinon angegeben gleichzeitig mit dem 2—3 fachen der äquivalenten Menge Benzolsulfinsäure<sup>2)</sup> in kaltem Wasser aufgelöst und hierauf allmählich unter Umschwenken mit einer mässig concentrirten wässrigen Kaliumbichromatlösung versetzt, die Reaction ist beendet, wenn der alsbald ausfallende hellgrün gefärbte Niederschlag auf weiteren Zusatz von Bichromat nicht mehr zunimmt. Derselbe besteht aus einer Chromverbindung des *o*-Dioxydiphenylsulfons, welche beim Erwärmen mit verd. Essigsäure unter Bildung von Chromacetat zerlegt wird, hierbei geht auch das freie Dioxysulfon in Lösung und scheidet sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Es wurde zur vollständigen Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die so präparirte Verbindung enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen im Schmelzröhrchen gegen 117° entweicht, indem gleichzeitig Schmelzen der Substanzprobe eintritt. Der Schmelzpunkt der kurze Zeit bei 100° getrockneten Verbindung liegt bei 143—145°, derjenige der vorher schon einmal an der Luft geschmolzenen und daher vollständig entwässerten Substanz bei 164°.

*o*-Dioxydiphenylsulfon ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. Die Alkalisalze sind in wässriger Lösung stark gelb gefärbt. Die wässrige Lösung des Sulfons giebt mit wenig

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259.

<sup>2)</sup> Wir wendeten stets einen Ueberschuss von Benzolsulfinsäure an, da dieselbe zum Theil vom Bichromat zu Benzolsulfonsäure oxydirt und somit der eigentlichen Reaction, der Diphenylsulfonbildung, entzogen wird.

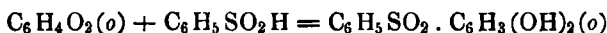
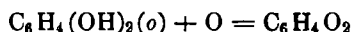
Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, welche durch Soda in Roth übergeht. Mit Eisen oder Chrom gebeizte Stoffe werden, wenn auch nicht sehr stark, angefärbt. Zur Analyse wurde die Substanz erst bei 100°, dann bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}NSO_4$ .

Ber. Proc.: C 57.6, H 4.0.

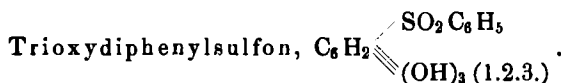
Gef. » » 57.36, » 4.22.

Der Uebergang des Pyrokatechins in Dioxydiphenylsulfon lässt sich wesentlich auf zwei Arten erklären. Erstens durch die Annahme einer Wegoxydation des sauren Wasserstoffatoms der Benzolsulfonsäure, sowie eines Kernwasserstoffatoms des Brenzcatechins, mit darauf folgendem Zusammentritt der beiden Radicale  $C_6H_5SO_2$  und  $C_6H_3(OH)_2$ . Dieser Vorgang ist aber wenig wahrscheinlich, da die Oxydation des Brenzcatechins jedenfalls bei den zwei leicht veränderlichen Hydroxylwasserstoffen beginnt und nicht bei einem Kernwasserstoffatom. Dagegen ist die zweite von uns bevorzugte Annahme, welche sich wie folgt formuliren lässt:



unseres Erachtens einwurfsfrei. Aehnliche Ueberlegungen lassen sich selbstredend zu Gunsten einer analogen Auffassung der Sulfonbildung aus *p*-Phenylendiamin, *o*-Aminophenol etc. anstellen.

Wir bemerken noch, dass unsere Versuche das Benzolorthochinon zu isoliren, bisher nicht zum Ziele geführt haben, da dasselbe äusserst zu Condensationen und Polymerisationen geneigt ist. Beim Behandeln von Resorcin mit Benzolsulfonsäure und Bichromat tritt keine Sulfonbildung ein.



5 g Pyrogallol werden zusammen mit 15 g Benzolsulfonsäure in ca. 200 ccm Wasser aufgelöst; die Lösung wird so lange mit einer concentrirten Kaliumbichromatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen wird derselbe von den dunkel gefärbten Mutterlaugen abfiltrirt, gut ausgewaschen und in möglichst wenig heissem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure und etwas schwefliger Säure aufgelöst. Die filtrirte Lösung hat nach etwa 24 Stunden den grössten Theil des vorhandenen Trioxysulfons in bräunlichen Krystallen abgeschieden<sup>1)</sup>; zur weiteren Reinigung wird dasselbe mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in farblosen ziemlich grossen Tafeln vom Schmelz-

<sup>1)</sup> Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind gering.

punkt 188°. Trioxydiphenylsulfon ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether; die wässrige Auflösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blau; nachheriger Sodazusatz verändert die Färbung in Roth. Die Alkalisalze des Sulfons sind in Lösung stark gelb gefärbt. Mit Eisensalz gebeizte Stoffe werden von seiner Lösung blauschwarz angefärbt.

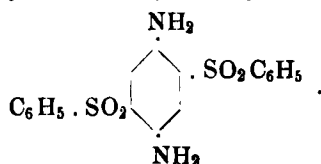
Wahrscheinlich verläuft der eben geschilderte Oxydationsprocess unter intermediärer Bildung des Oxyorthochinons. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}NSO_5$ .

Procente: C 54.13, H 3.76, N 12.03.

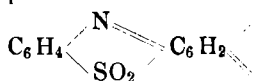
Gef. » » 54.42, » 4.11, » 11.94.

Diphenyldisulfon-*p*-phenylendiamin,



Uebergiesst man eine Auflösung von 1 g *p*-Phenylendiamin, 5 g Benzolsulfonsäure und ca. 2 g Eisessig in 100—200 ccm Wasser unter Eiskühlung und Umschütteln mit überschüssiger Bichromatlösung, so entsteht alabald ein gelb gefärbter dichter und flockiger Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Zur Reinigung löst man ihn in trockenem Chloroform auf, schüttelt die Lösung mit etwas Thierkohle und filtrirt. Das gewöhnlich braungelb gefärbte Filtrat wird so lange mit kleinen Mengen von Ligroin versetzt, bis die Farbe der Lösung rein gelb geworden ist; ein Theil der ursprünglich in Lösung befindlichen Substanz wird hierbei in braunen Flocken abgeschieden. Man filtrirt diesen weniger reinen Theil ab und versetzt das Filtrat mit viel Ligroin, wobei das Disulfon sich als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Die ganze Procedur wird nochmals wiederholt, falls der Ligroinniederschlag noch nicht rein gelb sein sollte. So dargestellt besteht das Diphenyldisulfon-*p*-phenylendiamin aus intensiv gelben mikroskopischen Nadelchen, welche kaum löslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind. Es schmilzt unter vorherigem Erweichen bei etwa 115° zu einer dicken Flüssigkeit. Mit concentrirter Salzsäure und starker Schwefelsäure entstehen farblose Salze, deren Lösungen sich an der Luft durch Oxydation rasch violett färben. Führt man die Oxydation durch Erwärmen der essigsauren Auflösung des Sulfons mit Kaliumbichromat vollständig durch, so erhält man eine in freiem Zustand

roth gefärbte Base, welche violet gefärbte Salze liefert; vielleicht liegt eine den Atomcomplex



enthaltende Verbindung vor.

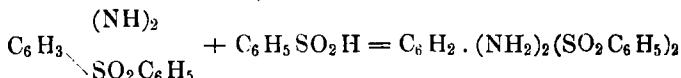
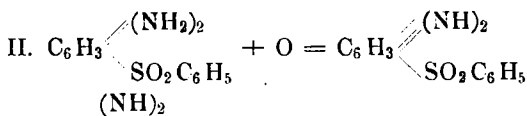
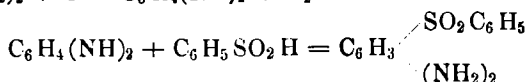
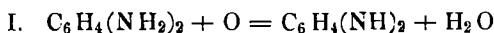
Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wird das Disulfon in eine farblose Acetylverbindung übergeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 55.67, H 4.12, N 7.21, S 16.49.

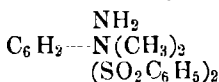
Gef. » » 56.19, » 4.53, » 7.51, » 16.56.

Nach unserer Auffassung erfolgt die Bildung des Diaminodisulfons in zwei Phasen:



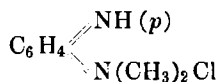
Diphenyldisulfondimethyl-*p*-phenyldiamin.

Oxydirt man *p*-Aminodimethylanilin gemeinschaftlich mit überschüssiger Benzolsulfinsäure durch Kaliumbichromat, so entsteht als Hauptproduct, wie vorausszusehen war, das Dimethylderivat des eben beschriebenen Disulfons, die Verbindung



Dieselbe ist identisch mit der bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Benzolsulfinsäure<sup>1)</sup> sich bildenden Substanz.

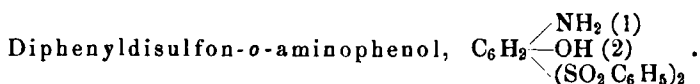
Die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf das rothe Oxydationsproduct des Dimethyl-*p*-phenyldiamins, welches nach Nietzki<sup>2)</sup> in seinen Salzen die Structur eines Chinonimids,



besitzt, haben wir noch nicht studirt; sie müsste, wenn jene Auffassung von Nietzki richtig ist, zu dem Dimethyldiaminodiphenyldisulfon führen.

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte 27, 3260.

<sup>2)</sup> Nietzki, Chemie d. org. Farbstoffe. II. Aufl. S. 162.



Orthoaminophenol lässt sich in derselben Weise wie *p*-Phenylen-diamin in ein Diphenylsulfonderivat überführen; man verwendet zweckmässig 4 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure auf ein Mol.-Gew. Amidophenol. Der nach dem Zusatz von Kaliumbichromatlösung ausfallende hellbraune flockige Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen zunächst in stark verdünnter Natronlauge aufgelöst und in dieser Lösung mit Thierkohle behandelt. Fällt man die alkalische Flüssigkeit nach dem Entfärben mit Essigsäure aus, so erhält man ein nur noch wenig gefärbtes aber aschehaltiges Product. Dasselbe lässt sich durch Auflösen in Eisessig, nochmaliges Behandeln mit Thierkohle und vorsichtiges Wiederausfällen mit Wasser leicht in reines Diphenyldisulfon-*o*-aminophenol umwandeln. Man erhält die Verbindung so als schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse, welche, unter vorherigem Erweichen, bei ca. 115° zu einer dunklen Flüssigkeit schmilzt und welche wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig ist. Das Natronsalz des Disulfons ist in Wasser mit rein gelber Farbe löslich; durch Zusatz von überschüssiger starker Lauge wird es ausgefällt. Concentrirte Salzsäure führt in ein gelbbraunes schwer lösliches Chlorhydrat über, welches durch Wasser zerlegt wird. Die Auflösung des Disulfons in Essigsäure ist gleichfalls gelbbraun gefärbt.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NS}_2\text{O}_5$ .

Proc.: N 3.6, S 16.45.

Gef. » » 3.71, » 16.60.

Wir erwähnen zum Schluss, dass das bei den hier beschriebenen Versuchen verwendete Reagens, Benzolsulfinsäure-Bichromat, sich wahrscheinlich allgemein zum Nachweis derjenigen Verbindungen eignet, welche befähigt sind, bei der Oxydation in Chinoide überzugehen.

Genf. Universitäts-Laboratorium.