

tration des Destillats von 100 ccm ist  $c_d = \frac{a}{3 \cdot 100}$ . Folglich ist die Concentration des Destillats doppelt so gross als die mittlere Concentration der Lösung. Weil aber die Concentrationen sowohl der Destillate als auch der Lösungen nach gleichem Gesetze abnehmen (vgl. S. 226), so ist bei 100° und 760 mm Druck die Concentration des Phenols im Dampfraum stets doppelt so gross als im Flüssigkeitsraum.

Das vorstehend geschilderte Verfahren wurde auch auf Lösungen von Natriumphenolat angewandt zur Erforschung der Hydrolyse auf Grund des festgestellten Verhältnisses der überdestillirenden Phenolmenge zur Menge des freien Phenols in der Lösung. Die zahlreichen Versuchsergebnisse lassen durchgreifende regelmässige Beziehungen hervortreten, machen aber für ihre eingehendere Deutung noch die weitere Ermittelung des Einflusses beigelöster Fremdkörper erwünscht. Deshalb soll ihre Mittheilung an diesem Orte vorläufig verschoben bleiben.

Giessen, 26. Januar 1901.

**38. Eug. Bamberger und Adolf Rising:  
Ueber die Einwirkung von *p*-Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol.**

(Eingegangen am 28. Januar.)

Aus einer früheren Mittheilung über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosoaryle<sup>1)</sup> ist ersichtlich, aus welchem Grund wir die im Titel bezeichnete Reaction zum Gegenstand der Untersuchung gemacht haben; dass wir unter den Sulfinsäuren gerade diejenige des Toluols wählten, hat seine Ursache darin, dass sie käuflich (unter dem Namen Afral) zu beziehen ist.

Aus der Einwirkung dieser Säure auf Nitrosobenzol gingen folgende Substanzen hervor:

1. Paraamidophenol,
2. Anilin,
3.  $\beta$ -Tolylsulfonyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamin;  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} OH \\ < \\ SO_2 \end{matrix} \cdot C_6H_7$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 215 [1899].

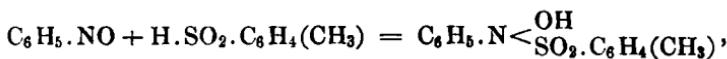
4. Paratolylsulfinsäure-*p*-Amidophenylester,  $C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_6H_4.NH_2$ ,
5. *p*-Tolylsulfinsäure (als Salz der Basen 1, 2, 4),
6. Tolyldisulfoxid,  $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$  (sehr wenig),
7. Strohgelbe Krystalle, Schmp. 161—162°, von neutralem Charakter, anscheinend ein Azoxykörper (äusserst wenig).

Wir haben den Vorgang in Alkohol, in Eisessig und in Chloroform studirt; ohne diese Variation des Lösungsmittels wäre die Isolirung bezw. Aufklärung sämmtlicher Einwirkungsproducte sehr schwierig gewesen, denn trotz des qualitativ gleichartigen Reactionsverlaufs zeigten sich die quantitativen Verhältnisse in hohem Maasse von der Natur des Mediums abhängig, in welchem sich der Vorgang abspielt. Wir werden übrigens von unseren verschiedenen Versuchen nur einen (nämlich den in Alkohol ausgeführten) genau beschreiben und uns im Uebrigen auf schematische Uebersichten, sowie auf Angaben über die Beziehung zwischen den Ausbeuten und der chemischen Natur des Lösungsmittels beschränken.

Bei der bekannten Reductionseigenschaft der Sulfinsäuren bedarf die Entstehung der Körper 1) und 2) (Anilin und Amidophenol) einerseits und 5) (Tolylsulfinsäure) andererseits keiner Erörterung; immerhin verdient es bemerkt zu werden, dass die Umlagerung des sicherlich primär erzeugten Phenylhydroxylamins in Amidophenol hier bei gewöhnlicher Temperatur in ganz kurzer<sup>1)</sup> Zeit vor sich geht, obwohl die an dem Process betheiligte Sulfins- resp. Sulfon-Säure in einem nicht oder doch nur mangelhaft ionisirenden Lösungsmittel wirkt.

Das Paraamidophenol fanden wir zum Theil als solches, zum Theil als *p*-Toluolsulfonat auf — Letzteres in Form prächtiger Blättchen vom Schmp. 245°. Dass diese thatsächlich das bezeichnete Salz darstellen, wurde nicht nur analytisch, sondern auch durch die Synthese aus den Componenten bewiesen.

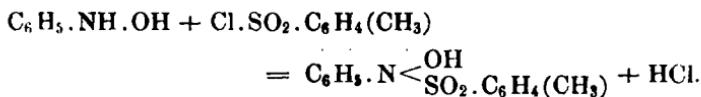
Die unter 3) aufgeführte Substanz entsteht im Sinne der Gleichung:



ist also als  $\beta$ -Paratolylsulfonyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamin anzusprechen; das ergiebt sich — abgesehen vom Resultat der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung — aus ihrer Acidität, aus ihrem Verhalten gegen Aetzalkalien, welches sie augenblicklich in Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure zerlegt, und vor allem aus der Synthese, welche mittels

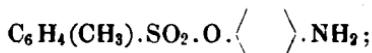
<sup>1)</sup> Die Umlagerung des Phenylhydroxylamins (5 g) in Amidophenol durch verdünnte Schwefelsäure erfordert bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen.

Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfonsäurechlorid<sup>1)</sup> bewerkstelligt wurde:

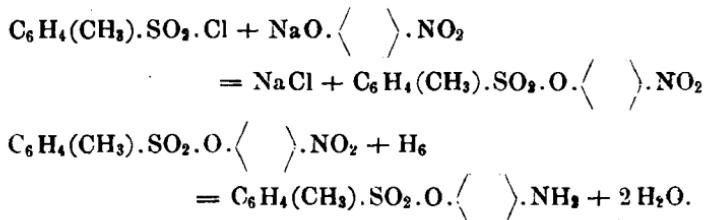


Der Körper erwies sich identisch mit einem von Bretschneider<sup>2)</sup> aus Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure erhaltenen Präparat, dem der Entdecker ebenfalls obige Structurformel als »wahrscheinlich« zugewiesen hat. Das Wesen der Bretschneider'schen Synthese ist in der nachfolgenden Mittheilung beleuchtet.

Substanz 4) — isomer mit der eben abgehandelten — kann nichts anderes sein als der *p*-Amidophenylester der *p*-Tolylsulfinsäure;



denn sie lässt sich durch Erhitzen mit Salzsäure in die genannte Sulfinsäure und *p*-Amidophenol hydrolytisch zerlegen und ferner durch Wechselwirkung zwischen Toluolsulfonchlorid und *p*-Nitrophenolnatrium und nachfolgende Reduction des hierbei entstehenden Nitrophenylesters synthetisch darstellen:

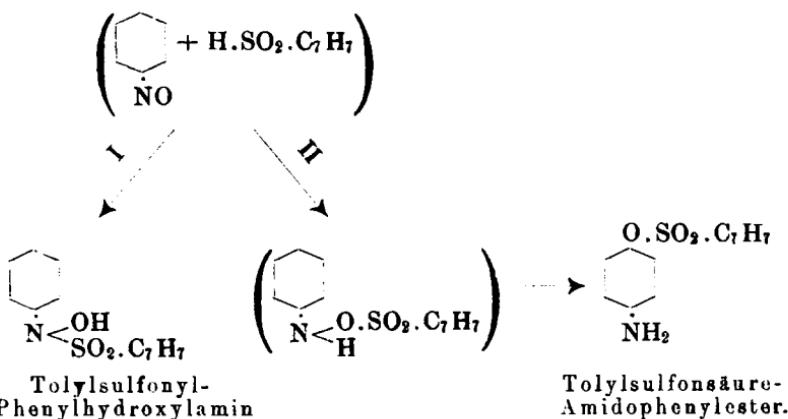


Wie aber bildet sich die Base bei der Einwirkung von Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol? Keinesfalls auf dem Wege der Esterifizirung aus den zwei anderen, bereits erwähnten Producten dieser Reaction, aus dem Amidophenol und der Toluolsulfinsäure, denn, wie besondere Versuche lehrten, reagiren dieselben nicht unter Esterbildung miteinander — wenigstens nicht unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen. Jene Base ist daher wahrscheinlich das Umwandlungsproduct einer Substanz, welche — gerade wie das bereits

<sup>1)</sup> Säurechloride acyliren Phenylhydroxylamin zunächst am Stickstoffatom; vgl. Dissertation von Blaskopf. Ueber die Constitution dieses Tolylsulfonyl-phenylhydroxylamins vgl. die folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 55, 302.

besprochene Tolsulfonylphenylhydroxylamin — durch direkte Verbindung von Nitrosobenzol und *p*-Tolsulfinsäure erzeugt wird:



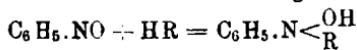
Im Gegensatz zu dem Additionsproduct I, das sich in beträchtlicher Menge vorfindet, scheint das Isomere II unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht existenzfähig zu sein, sondern sich spontan in den Amidophenylester umzulagern<sup>1)</sup>.

Das unter 6) angeführte Tolyldisulfoxid,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , ist ein bekanntes Zersetzungsproduct<sup>2)</sup> der Tolsulfinsäure und dürfte als solches auch bei der vorliegenden Reaction entstanden sein.

Die an letzter Stelle erwähnten »strohgelben Krystalle vom Schmp. 161 — 162°« lagen in zu geringer Menge vor, als dass man ihrer Natur hätte näher treten können; sie machen den Eindruck eines Azoxykörpers.

Nach dem Vorhergehenden lässt sich die gesammte, zwischen

1) Dass Nitrosobenzol im Sinne der Gleichung



reagiren kann, ist aus früheren Mittheilungen (diese Berichte 31, 1513 [1898]; 32, 210 und 1888 [1899]) bekannt; ich erinnere an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \text{OH} \text{ } \text{Cl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \text{OH} \text{ } \text{Br}$ , welche sich spontan in die halogenirten Hydroxylamine

Hal.

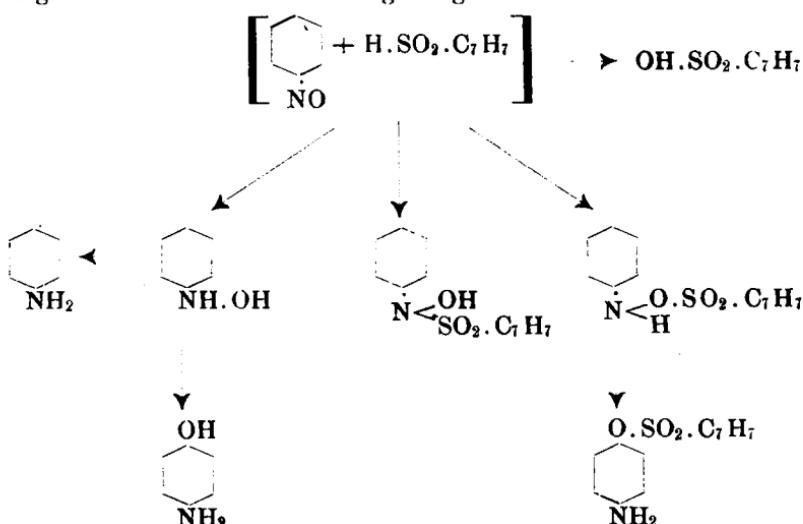
 umlagern, an die durch Schwefelsäure herbeigeführte Polymeri-

$\text{NH}(\text{OH})$

sation zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \text{OH} \text{ } \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})$ , an die Vereinigung mit Formaldehyd zu Formylphenylhydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \text{OH} \text{ } \text{CHO}$ .

2) Otto und Gruber, Ann. d. Chem. 145, 14 [1868].

Nitrosobenzol und Paratolylsulfinsäure stattfindende Reaction durch folgendes Schema zur Darstellung bringen:



Es verdient bemerkt zu werden, dass sich das Nitrosobenzol gegenüber der Sulfinsäure prinzipiell verschieden vom Nitrosodimethyl-anilin verhält, welch' letzteres, wie man aus Hinsberg's Untersuchungen<sup>1)</sup> weiss, bei der Reaction mit Sulfinsäuren seinen chinoïden Charakter bethäigt.

#### Experimenteller Theil.

Nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass das vortheilhafteste Mengenverhältniss 1 Mol. Nitrosobenzol : 2 Mol. Sulfinsäure ist, gestaltete sich die Ausführung folgendermaassen:

5.5 g des Ersteren, gelöst in 60 ccm Alkohol, wurden allmählich einer Lösung von 16 g Paratolylsulfinsäure in der gleichen Menge Alkohol hinzugefügt; ein Strahl kalten Wassers mässigte die dabei auftretende Selbsterwärmung. Nach zweistündigem Stehen setzte man reichlich Wasser zu der nunmehr braungelb gefärbten Flüssigkeit, wobei zunächst eine ölige, dann eine krystallinische Ausscheidung erfolgte; erstere wurde durch Abkühlung ebenfalls zum Erstarren gebracht und mit den Krystallen vereinigt (I); das Filtrat heisse II.

I (9 g), des Oesteren mit Ligroin ausgekocht, bis beim Erkalten nichts mehr ausfiel, hinterliess einen Rückstand C. Die vereinigten Ligroinfiltrate setzten, nach mässigem Einengen abgekühlt, Krystalle A ab, deren Mutterlauge weiter unten als B behandelt wird.

Die kochende alkoholische Lösung von A lieferte beim Erkalten eine sehr geringe Menge strohgelber Nadeln, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkristallisiren auf 161—162° gebracht werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259 [1894].

konnte. Die gegenüber Säuren und Alkalien indifferenten, sehr beständige Substanz ist der vorher erwähnte »Azoxykörper?«. Aus dem Filtrat schlossen nach entsprechender Concentration dicke, amethystfarbige Prismen an, welche beim Umkristallisiren aus 50-procentigem Alkohol farblos wurden und den constanten Schmp. 143—144° annahmen: *Tolylsulfonyl-Phenylhydroxylamin*,  $C_6H_5.N<^{OH}_{SO_2.C_7H_7}$ ; die alkoholische Mutterlauge lieferte beim Verdünnen mit Wasser weitere Mengen des nämlichen Körpers.

B ergab, stark eingeengt, compakte Krystalle, unlöslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Ligroin, nach zweimaligem Umkristallisiren aus Sprit bei 77.5° schmelzend: *p,p-Tolyldisulfoxid*,  $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ .

C wurde von kochender, verdünnter Salzsäure unter Hinterlassung braunschwarzen Harzes aufgenommen; der Extract gab auf Zusatz

Natronlauge eine im Ueberschuss des Füllungsmittels theilweise lösliche Ausscheidung. Das wenige Alkaliunlösliche erwies sich als der (zur Hauptsache in II enthaltene) *Toluolsulfonsäure-Amidophenylester* von Schmp. 142.5°. Im alkalischen Filtrat befand sich *p-Amidophenol*, an seinen verschiedenen Farbreactionen und der Fähigkeit zur Chinonbildung scharf erkennbar.

II hinterliess, im trocknen Luftstrom eingedunstet, eine schmierige, mit Krystallen durchsetzte Masse, welche sich durch Behandlung mit kaltem Chloroform in einen rein weissen Rückstand D und eine braungelbe Lösung E zerlegen liess.

D — in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform kaum löslich und bei 235—243° schmelzend — zeigte alle charakteristischen Reactionen der *p-Amidophenolsalze*. Durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol und Wiederabscheidung mit Chloroform ist es leicht rein zu erhalten; Schmp. 245°: *p-tolylsulfonsaures p-Amidophenol*,  $C_6H_4(CH_3).SO_3H$ ,  $C_6H_4(NH_2)(OH)$ .

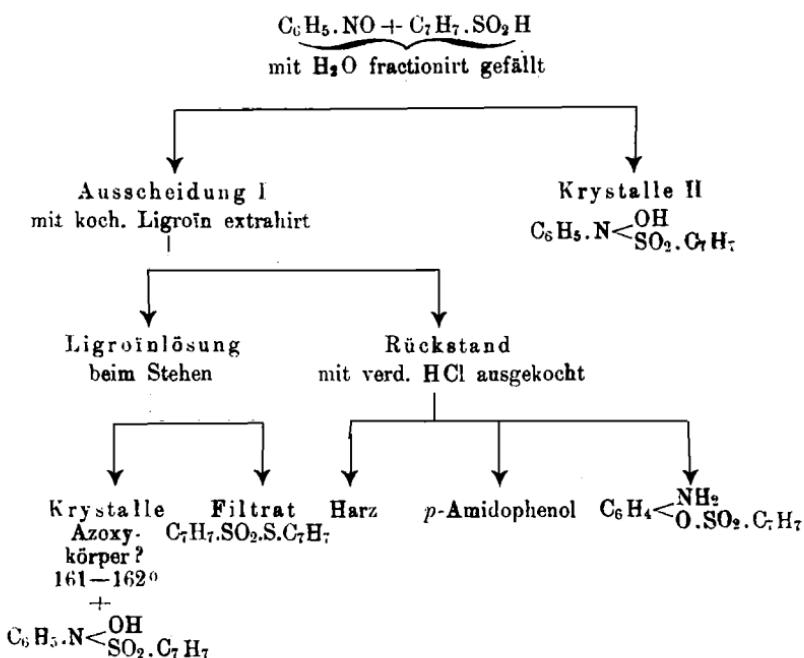
E enthielt noch weitere, beim Verreiben des Verdunstungsrückstandes mit Chloroform in ziemlich reinem Zustand zurückbleibende Mengen des nämlichen Salzes. Die Chloroformlaugen hinterliessen beim Abdampfen eine schmierige Materie, welche mit kochender, verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde. Die so erhaltene Lösung schied, mit Natronlauge übersättigt, eine grauweisse Base ab, deren bei 138° liegender Schmelzpunkt sich durch Krystallisation aus kochendem Alkohol (Tbierkohle) auf 142.5° erhöhte, um nun constant zu bleiben: weisse Krystallnadeln, den *p-Amidophenylester* der *Tolylsulfonsäure*,  $C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_6H_4(NH_2)$ , darstellend.

Das alkalische Filtrat des Esters gab an Aether ein durch die Chlorkalkreaktion und alle sonstigen Eigenschaften als Anilin charakterisiertes Oel ab.

Die nach Entfernung desselben verbleibende, wässrige Schicht wurde nach dem Einleiten von Kohlensäure ebenfalls bis zur Erschöpfung ausgeäthert und lieferte eine in Aetzlauge und Säuren glatt lösliche, in glänzenden, weissen Nadeln vom constanten Schmp. 184° krystallisirende Substanz, welche sich durch diese Eigenschaften und durch die bekannten Farbreactionen als Paraamidophenol ausweist.

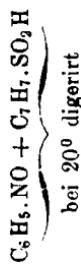
#### Nitrosobenzol und Paratoluolsulfinsäure in Eisessiglösung.

Die Mengenverhältnisse waren dieselben wie beim vorigen Ver- such; jedes der Ingredientien befand sich in 60 ccm des Lösungsmittels; auch hier kühlte man mit fliessendem Wasser. Die Lösung wurde nach 10-stündigem Stehen durch fractionirten Zusatz von je 100 g Wasser gefällt und dann in der aus nachfolgendem Diagramm ersichtlichen Weise verarbeitet. Die Reinigungsart ergiebt sich aus dem vorigen Capitel und aus den zum Schluss zusammengestellten Eigen- schaften der einzelnen Substanzen.



#### Nitrosobenzol und Paratolylsulfinsäure in Chloroformlösung.

Die Lösung von 11 g des Ersteren in 100 ccm Chloroform wurde allmäthlich unter Wasserkühlung der in 100 ccm Chloroform befindlichen Säure hinzugefügt.



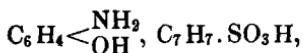
Flowchart of the synthesis of Ligroin from coal tar:

- Coal tar (I) splits into two paths:
- Path 1: Leads to Ligroin (II) (nach weiteren 2 Std. abgeschieden) and then to Ligroin solution.
- Path 2: Leads to an azoxy compound (III) ( $C_6H_4<NH_2<O$ ,  $C_7H_7, SO_3H$ , + wenig I) and then to Ligroin solution.
- Both paths converge to a common final step: "mit verd. HCl ausgekocht" (boiled with conc. HCl), which leads to Ligroin (II).
- Final products (II) and (III) are separated and purified:

  - Ligroin (II) is purified with Ligroin solution and then with verd. HCl.
  - An azoxy compound (III) is purified with verd. HCl.
  - The final products are:  $C_6H_5<NH_2<O$ ,  $C_7H_7, SO_3H$  and  $C_6H_5<N, OH$ ,  $C_7H_7$ .

Nun die Zusammenstellung der Eigenschaften, Analysen und Derivate der einzelnen Reactionsprodukte (abgesehen vom Anilin und *p*-Amidophenol und von dem wegen Substanzmangel ununtersucht gebliebenen Körper vom Schmp. 161—162°).

*Paratoluolsulfonsaures Paraamidophenol,*



entsteht reichlich, wenn die Reaction in Chloroform- und Eisessig-Lösung, viel spärlicher, wenn sie in alkoholischer Lösung vor sich geht.

Silberweisse, glänzende Blättchen<sup>1</sup>, welche bei 245° unter Zersetzung zu einem dunkelvioletten Oel schmelzen, bei 220° aber schon beginnende Tropfenbildung zeigen. Ganz leicht in Wasser (ohne Zersetzung) und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin löslich. Sodalösung fällt Paraamidophenol aus.

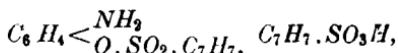
0.1267 g Sbst: 0.2567 g CO<sub>2</sub>, 0.056 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>SO<sub>4</sub>N. Ber. C 55.51, H 5.33.

Gef. • 55.26, » 4.91.

Ein mit dem aus Nitrosobenzol und *p*-Toluolsulfinsäure erhaltenen identisches Präparat entstand beim Eindampfen der wässrigen Lösung äquivalenter Mengen von *p*-Amidophenol und *p*-Tolylsulfinsäure.

*p-Tolylsulfonat des p-toluolsulfonsauren Paraamidophenylesters,*



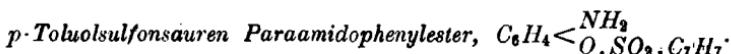
reichlich beim Arbeiten in Chloroform- oder Eisessig-Lösung, in ganz geringer Menge in alkoholischer Lösung erhalten.

Weisse, bei 242.5—243° zu einer wieder erstarrenden, dunkelvioletten Flüssigkeit schmelzende Nadeln; schon einige Grade vor der Verflüssigung Tröpfchenbildung; bei langsamen Erhitzen liegt der Schmelzpunkt niedriger. Durch andauerndes Kochen mit genügenden Mengen Wasser wird das Salz vollständig hydrolytisch gespalten. Bei kurzer Behandlung mit wenig kaltem Wasser bleibt es fast unverändert zurück, daher das vorige (in Wasser spielend lösliche) Salz auf diese Weise unschwer abgetrennt werden kann. Chloroform und Alkohol nehmen das Sulfonat in der Wärme leicht, in der Kälte schwer auf; Aceton löst ziemlich schwer; Benzol, Aether, Ligroin lösen sehr wenig.

0.1120 g Sbst.: 0.1208 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. S 14.71. Gef. S 14.81.

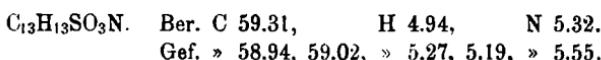
Beim Kochen mit viel Wasser, oder einfacher mit Alkalien, verwandelt sich das Salz in



Derselbe krystallisiert aus Alkohol in centimeterlangen, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 142.5°, ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther; in Alkohol und Benzol beim Sieden leicht, in der Kälte schwierig, ziemlich reichlich in Aceton und Aether löslich.

Verdünnte Mineralsäuren, in genügender Menge hinzugesetzt, lösen ihn auf; da die Salze leicht hydrolytisch gespalten werden, krystallisiert aus den warmen mineralsauren Lösungen, je nach dem Wasser gehalt, das betreffende Salz, oder ein Gemenge von diesem und der freien Base aus.

0.236 g Sbst.: 0.51 g CO<sub>2</sub>, 0.119 g H<sub>2</sub>O. — 0.1594 g Sbst.: 0.345 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O. — 0.1010 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 718 mm).



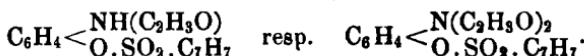
Der Ester ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig; selbst mehrstündigtes Kochen mit 25-prozentiger Schwefelsäure bewirkt keine merkbare Verseifung. Solche trat erst bei andauerndem Erhitzen (mit concentrirter Salzsäure) auf 200° ein; das dabei abgespaltene Paraamidophenol liess sich scharf nachweisen. Als Constitutionsbeweis gilt auch die im Anhang mitgetheilte Synthese.

Das Chlorhydrat fällt auf Zusatz concentrirter Salzsäure zur Lösung der Base in verdünnter Säure aus und krystallisiert aus erkaltendem Alkohol in wawellitähnlichen Nadelaggregaten.

Oxalat und Sulfat scheiden sich beim Hinzufügen der betreffenden Säure zur Lösung der Base in wenig Salzsäure ab. Das Sulfat bildet voluminöse verfilzte Nadeln.

Der hydrolytischen Spaltbarkeit der Salze ist bereits gedacht worden.

**Monoacetyl- und Diacetyl-Derivat des *p*-toluolsulfonsauren *p*-Amidophenylesters,**



Die nach zweistündigem Kochen einer Lösung von 1.5 g Base in 5 ccm Essigsäureanhydrid durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Kruste verwandelt sich bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Benzol in weisse, atlaaglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 145.5—146°, das Monoacetylproduct.

0.1830 g Sbst.: 0.1412 g BaSO<sub>4</sub>.



Nachdem sich aus den Benzolfiltraten beim Eindunsten noch weitere Mengen des nämlichen Körpers ausgeschieden haben, werden aus der schliesslich verbleibenden Mutterlauge durch Zusatz von Petroläther gleich aussehende, aber niedriger schmelzende Nadeln gefällt, welche, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, constant bei 101° schmelzen und das Diacetylprodukt darstellen.

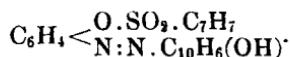
0.1431 g Sbst.: 0.3113 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 727 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>SO<sub>3</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. Ber. C 58.79, H 4.90, N 4.03.

Gef. » 59.33, » 5.01, » 4.21.

Durch Erwärmen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid lässt sich die höher schmelzende Verbindung in die andere, durch heiße Natronlauge umgekehrt diese in die erstere überführen.

*β-Naphtholfarbstoff des diazotirten p-Toluolsulfonsäure-p-Amidophenylesters,*



2.6 g Base wurden in 15 ccm doppelt normaler Salzsäure mit 0.72 g Natriumnitrit diazotiert und nach allfälliger Filtration einer Lösung von 1.4 g β-Naphthol in 30 ccm zweifach normaler Natronlauge hinzugefügt. Der sofort ausfallende Farbstoff bildet glänzende, leuchtend orangerothe Nadeln vom Schmp. 157—157.5°, welche in Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol, Aceton kalt schwierig, heiß leicht und in Ligroin und Aether schwer löslich sind.

0.1994 g Sbst.: 0.1080 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. S 7.65. Gef. S 7.42.

*β-Tolylsulfonyl-β-Phenylhydroxylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N <  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$  ,*

in geringer Menge erhalten aus der eisessigsauren, in etwas grösserer aus der chloroformischen und reichlich aus der alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure. Weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 143—143.5°.

0.1748 g Sbst.: 0.1520 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NSO<sub>3</sub>. Ber. S 12.17. Gef. S 11.93.

#### Molekulargewichtsbestimmungen.

Ebulioskopisch nach Landsberger in Aether. (K = 21.1)

| Lösungsmittel | Substanz | δ     | M   |              |
|---------------|----------|-------|-----|--------------|
| 14.62         | 0.4784   | 0.29° | 237 |              |
| 9.39          | 0.4200   | 0.39° | 241 | M ber. = 263 |
| 11.49.        | 0.1564   | 0.12° | 239 |              |

Dank der Hydroxylgruppe zeigt die Substanz in Benzollösung die Neigung, Molekularassocationen zu bilden:

Kryoskopisch. Benzol.  $K = 50$ .

| Lösungs-Mittel | Substanz | $\delta$ | M     |
|----------------|----------|----------|-------|
| 15.98          | 0.0583   | 0.0620   | 294.2 |
| 15.98          | 0.1245   | 0.1310   | 297.3 |
| 15.98          | 0.2031   | 0.2090   | 304   |
| 11.87          | 0.1846   | 0.2160   | 313.8 |
| 15.62          | 0.0785   | 0.0840   | 293.6 |
| 15.62          | 0.1617   | 0.1730   | 293.2 |
| 15.62          | 0.2179   | 0.2240   | 305   |

M ber. = 263

Identisch mit dem von Bretschneider<sup>1)</sup> aus Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure dargestellten Körper, für welchen der Entdecker den Schmp. 142° angiebt. Löslichkeit (von B. nicht erwähnt):

Alkohol, Aether, Aceton sehr leicht schon kalt — Ligroin schwer — Benzol heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht.

Bretschneider hat bereits die charakteristische (zum Nachweis sehr gut brauchbare) Eigenschaft der Substanz, durch Alkalien in Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure zerlegt zu werden, hervorgehoben. Wir fügen hinzu, dass man sich gleichwohl von der Lösbarkeit des Körpers in Alkalien, also von seiner sauren Natur, überzeugen kann, wenn man seine alkoholische Lösung theilt und die eine Hälfte in reines Wasser, die andere in Sodasolution eingesetzt; nur im letzten Fall erhält man eine klare, durch Säuren wieder fällbare Lösung, welche sich allmählich unter Nitrosobenzolbildung zersetzt.

Obwohl der Körper die den  $\beta$ -acylirten Arylhydroxylaminen eigene Farbenerscheinung gegenüber Eisenchlorid vermissen lässt, ist an seiner Constitution mit Rücksicht auf den Zerfall in Sulfinsäure und Nitrosobenzol, auf seine Acidität und vor Allem mit Rücksicht auf seine Darstellbarkeit aus Phenylhydroxylamin und Toluolsulfonsäurechlorid<sup>2)</sup> nicht zu zweifeln.

*p,p*-Toluoldisulfoxid,  $C_1H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_1H_7$ ,

entsteht aus Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure stets nur in geringer Menge, in welchem Medium die Reaction auch vor sich geht.

Weisse Prismen vom Schmp. 77.5°, durch directen Vergleich identifiziert mit einem nach Otto und Gruber aus Toluolsulfinsäure und Wasser bei 130° dargestellten Präparat, welches ebenfalls wie das unserige bei 77.5° (nicht nach O. und G. bei 74°) schmolz. Das aus Nitrosobenzol erhaltene wurde analysirt:

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 55, 302. <sup>2)</sup> Vergl. die folgende Mittheilung.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 145, 14 [1868].

0.1456 g Sbst.: 0.3233 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 0.2731 g BaSO<sub>4</sub>.

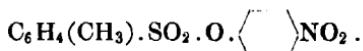
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.43, H 5.04, S 23.02.  
Gef. » 60.55, » 5.25, » 23.03.

Auffallend ist, dass sich dieses Zersetzungsp product der Sulfinsäure bei der in Frage stehenden Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet.

### Anhang.

Die Synthese des *p*-Tolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylesters wurde ausgeführt, um jeden Zweifel über die Natur der aus Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure erhaltenen Base vom Schmp. 142.5° auszuschliessen.

*p*-Tolylsulfonsäure-*p*-Nitrophenylester,



Man fügt der Lösung von 1.6 g *p*-Nitrophenolnatrium in 40 ccm gewöhnlichem Alkohol 1.9 g *p*-Tolylsulfonsäurechlorid hinzu und engt die von ausgeschiedenem Kochsalz abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Kristallisation ein.

Anscheinend quadratische, glimmerähnliche Tafeln vom Schmp. 97—97.5°, sehr leicht in Aether, Chloroform und Aceton, leicht in kochendem Alkohol und kochendem Benzol, sehr schwer in Ligroin oder Petroläther löslich.

0.1779 g Sbst.: 7.7 ccm N (722 mm, 16°).

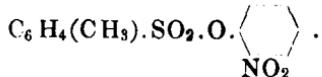
C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>5</sub>. Ber. N 4.77. Gef. N 4.78.

*p*-Tolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylester.

Man trägt 20 g des Nitrokörpers in 40 ccm warmem Eisessig ein und fügt eine Lösung von 40 g Zinncchlorür in 80 ccm rauchender Salzsäure hinzu; das unter lebhaften Reactionserscheinungen zunächst ausfallende Oel geht in kurzer Zeit grössttentheils wieder in Lösung. Man kocht 10 Minuten, verdünnt mit viel Wasser und fügt reichlich Natron hinzu; das Reactionsproduct hinterbleibt als weisser Niederschlag. Aus kochendem Alkohol umkristallisiert, erscheint es in glänzenden Prismen, welche den Schmp. 142.5° und alle übrigen Eigenschaften der aus Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure erhaltenen Base zeigen (s. oben).

0.1273 g Sbst.: 0.1123 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1158 g Sbst.: 5.4 ccm N (0°, 760 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>N. Ber. S 12.17, N 5.32.  
Gef. » 12.11, » 5.76.

*p-Tolylsulfonsäure-o-Nitrophenylester<sup>1)</sup>,*

Das Säurechlorid wurde in äquivalenter Menge einer absolut alkoholischen Lösung von Orthonitrophenol, welche die berechnete Menge Natriumäthylat enthielt, hinzugesetzt. Verarbeitung wie oben.

Glasglänzende, compacte Säulen vom Schmp. 81.5°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, kaum löslich in Ligroin und Petroläther.

0.1692 g Sbst.: 0.1318 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>5</sub>. Ber. S 10.92. Gef. S 10.70.

*p-Tolylsulfonsäure-o-Amidophenylester<sup>1)</sup>,*

ganz nach Art der Paraverbindung dargestellt. Glasglänzende, harte, weisse Nadeln vom Schmp. 101—101.5°. Leicht in Benzol, Aether, Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther, sehr wenig in Wasser löslich.

0.1918 g Sbst.: 0.1675 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>N. Ber. S 12.17. Gef. S 12.00.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

## 39. Eug. Bamberger und Adolf Rising:

Ueber die Einwirkung von *p*-Tolylsulfinsäure auf  $\beta$ -Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die in der Ueberschrift genannte Reaction ist vor einigen Jahren von Bretschneider<sup>2)</sup> studirt worden, welcher die Bildung von Anilin, *p*-Tolylsulfinsäure und  $\beta$ -*p*-Tolylsulfonylphenylhydroxylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sup>OH</sup>SO<sub>2</sub>.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, constatirte und das Auftreten ersterer Beiden dem Reductionsvermögen, das der letzten Verbindung aber der Oxydationsfähigkeit der Sulfinsäure zuschreibt.

Gewisse, in der vorstehenden Abhandlung niedergelegte Beobachtungen machten es uns wahrscheinlich, dass die zwischen Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure stattfindenden Vorgänge von Bretschneider nur unvollkommen durchforscht und theilweise auch kaum

<sup>1)</sup> Diese Synthesen wurden ausgeführt, weil wir anfangs nicht wussten, ob die aus Nitrosobenzol erhaltene Base ein Derivat des Para- oder Ortho-Amidophenols ist.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 301.