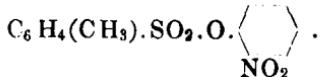


*p-Tolylsulfonsäure-o-Nitrophenylester<sup>1)</sup>,*

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

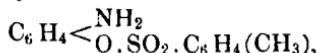
<sup>1)</sup> Diese Synthesen wurden ausgeführt, weil wir anfangs nicht wussten, ob die aus Nitrosobenzol erhaltene Base ein Derivat des Para- oder Ortho-Amidophenols ist.

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

zutreffend gedeutet worden sind. Eine Revision zeigte in der That, dass bei bestimmter Versuchsanordnung ausser den drei von ihm aufgefundenen Reactionsproducten noch die folgenden erhalten werden können:

4. *p*-Amidophenol,

5. *p*-Tolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylester,



6. *p,p*-Tolyldisulfoxid,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ,

7. Amidophenyl-*p*-Tolyl-Sulfon,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{matrix}$ .

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der voranstehenden Publication lässt erscheinen, dass Tolylsulfinsäure in qualitativer Hinsicht auf Phenylhydroxylamin nicht anders einwirkt, wie auf Nitrosobenzol; der einzige Unterschied besteht darin, dass Ersteres ein Reactionsproduct mehr erzeugt, nämlich das unter 7 aufgeführte Sulfon, welches aber möglicher Weise auch aus Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure in kleiner Menge entsteht und von uns nur übersehen worden ist. Der strohgelbe »Azoxykörper« vom Schmp. 161—162°, welcher aus letztgenannten Substanzen in winzigen<sup>2)</sup> Quantitäten erzeugt wird, befindet sich möglicher Weise spurenweise auch unter den Einwirkungsproducten des Phenylhydroxylamins.

Die Erklärung der Gleichartigkeit des qualitativen Verlaufes beider Processe ergiebt sich aus der bekannten Eigenschaft des Phenylhydroxylamins, unter den verschiedensten Umständen (Erwärmung für sich, Behandlung mit Säuren, mit luftfreier Lauge u. s. w.) eine correlative Oxydation und Reduction zu Nitrosobenzol bzw. Anilin zu erfahren:

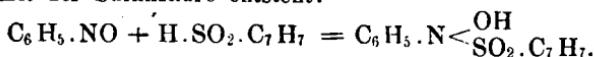


Dieser Vorgang findet jedenfalls auch unter der Einwirkung der Tolylsulfinsäure statt; das Nitrosobenzol aber, statt sich (wie sonst) mit noch disponiblem Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol zu vereinigen, unterliegt sofort dem weiteren Angriff der Sulfinsäure unter Bildung der in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Substanzen 1—7. Ihre Entstehungsweise bedarf keiner nochmaligen Erörterung<sup>3)</sup>; es mag nur hervorgehoben werden, dass das schon von Bretschneider beobachtete Tolylsulfonylphenylhydroxylamin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$ , schwerlich ein Oxydationsproduct der Sulfinsäure

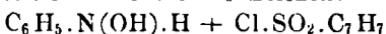
<sup>2)</sup> s. die voranstehende Mittheilung.

<sup>3)</sup> Anilin und *p*-Amidophenol werden sich natürlich theilweise auch direct aus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}$  bilden können.

ist (deren entsprechendes Reductionsproduct dann auch hätte nachgewiesen werden müssen), sondern durch aldolartige Vereinigung des im oben dargelegten Sinne aus Phenylhydroxylamin erzeugten Nitrosobenzols mit der Sulfinsäure entsteht:



Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so hat sie Bretschneider lediglich aus der procentualen Zusammensetzung und aus der Zerlegbarkeit in Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure abgeleitet — zwei Thatsachen, die allenfalls auch mit dem Symbol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{S} \end{matrix} \text{O}_2.\text{C}_7\text{H}_7$  vereinbar wären, zumal die für  $\beta$ -acylirte Arylhydroxylamine  $\text{Ar}.\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO.R} \end{matrix}$  charakteristische Eisenreaction<sup>1)</sup> in diesem Fall ausbleibt. Wir haben daher zur noch sichereren Begründung der Bretschneider'schen Structurformel die Löslichkeit<sup>2)</sup> der Substanz in Soda constatirt und vor allem ihre Synthese<sup>3)</sup> aus Phenylhydroxylamin und Toluolsulfonsäurechlorid (vergl. den Anhang) bewerkstelligt; dass Letztere im Sinne der Zeichen:



verläuft, kann nach den Erfahrungen über die Einwirkung von Säurechloriden auf Hydroxylaminbasen<sup>1)</sup> und wegen der Analogie mit der Synthese der Benzolsulfhydroxamsäure,  $\text{H}.\text{N}(\text{OH}).\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ , Piloty's<sup>4)</sup> kaum zweifelhaft sein.

Einige mit dem Tolylsulfonylphenylhydroxylamin angestellte Umlagerungsversuche waren ergebnisslos; desgleichen alle Bemühungen zur Herstellung von Umsetzungsproducten mit Phenylcyanat oder Benzoylchlorid, welche indirekte Schlüsse auf die Constitution des Ausgangsmaterials zu ziehen erlaubt hätten.

Das erwähnte Hydroxylaminderivat bildet zusammen mit Anilin das Hauptproduct der in alkoholischer Lösung stattfindenden Reaction

<sup>1)</sup> Dissert. von Blaskopf, Zürich 1895, und L'Orsa, Zürich 1896.

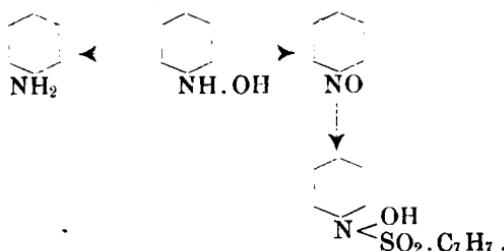
<sup>2)</sup> s. die voranstehende Mittheilung.

<sup>3)</sup> Analog der von Piloty (diese Berichte 29, 1559 [1896]) ausgeführten Synthese des Benzolsulfonyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamins,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Bretschneider deutet an (Journ. f. prakt. Chem. 55, 304), dass das *p*-Tolylsulfonylphenylhydroxylamin von Piloty nicht auf analoge Weise hätte erhalten werden können — aber eine in diesem Sinne auszulegende Bemerkung findet sich nicht in der Piloty'schen Arbeit. Wir haben uns auch tatsächlich überzeugt, dass die Synthese von  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \end{matrix}$  aus Phenylhydroxylamin und dem Tolylsulfosäurechlorid nach Analogie der Piloty'schen sich quantitativ vollzieht.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1560 [1896].

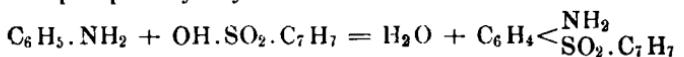
zwischen Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure, welche daher im Wesentlichen durch die Symbole



auszudrücken ist; in Chloroformlösung dagegen tritt neben Anilin, *p*-Amidophenol und den übrigen in obiger Tabelle bezeichneten Stoffen in ziemlich reichlicher Menge die als Amidophenyl-*p*-Tolylsulfon bezeichnete Substanz 7 auf. Dass derselbe die Formel



zuzuweisen ist, bewiesen wir, indem wir ein mit ihr identisches Product durch Erhitzen von Anilin mit *p*-Tolylsulfinsäure bei Gegenwart von Phosphorpentooxyd synthetisch darstellten:

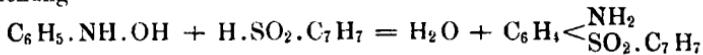


Ob die Tolylsulfonylgruppe sich in Ortho- oder Para-Stellung zum Amidrest befindet, wurde nicht festgestellt; gewisse, aus dem experimentellen Theil ersichtliche Beobachtungen lassen es möglich erscheinen, dass bei der Einwirkung von Tolylsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin die beiden stellungsisomeren Basen

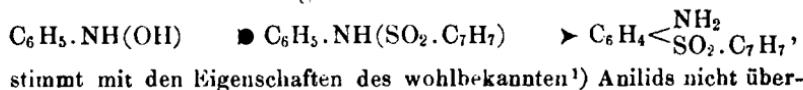


neben einander entstehen.

Wie aber kann ein derartiges Sulfon aus der genannten Reaction hervorgehen? In welche Theilvorgänge ist der durch die summarische Gleichung



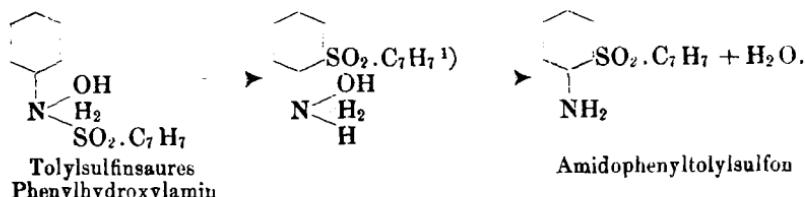
wiedergegebene Process aufzulösen? Die nächstliegende Annahme, dass sich zunächst Tolylsulfanilid bildet und dass sich dieses in zweiter Linie in das Sulfon umlagert:



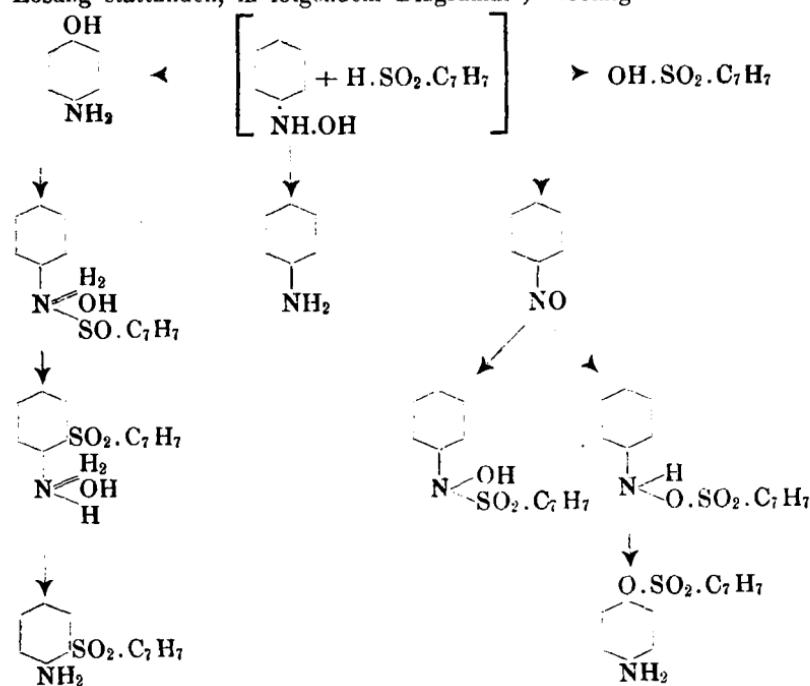
<sup>1)</sup> F. S. Müller und Wiesinger, diese Berichte 12, 1348 [1879] and Otto, Journ. für prakt. Chem. 47, 369.

ein, denn dasselbe ist nach unseren Versuchen zu der hier postulirten Isomerisation nicht befähigt — jedenfalls nicht unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen.

Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass sich Phenylhydroxylamin und Tolsulfinsäure zunächst zu dem schwefligsauren Salz verbinden, dass dann in diesem (am pentavalenten Stickstoffatom neben dem Hydroxyl eine Acylgruppe tragenden) Sulfit eine intramolekulare Atomwanderung und zum Schluss Zerfall in Wasser und das Sulfon stattfindet:



Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Hypothese lässt sich die Gesamtheit der Vorgänge, welche beim Zusammentreffen von Phenylhydroxylamin und Paratolylsulfinsäure in chloroformischer Lösung stattfinden, in folgendem Diagramm<sup>2)</sup> vereinigen:



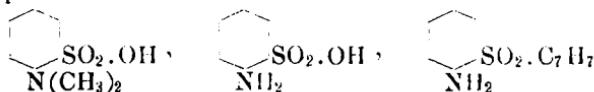
<sup>1)</sup> Ob die Wanderung gerade nach der Orthostellung stattfindet, ist nicht festgestellt, s. die frühere, darauf bezügliche Textbemerkung.

2) Vergl. die vorangehende Mittheilung.

*Bemerkungen über die Einwirkung  
der schwefligen Säure auf Phenylhydroxylamin und Dimethylanilinoxyd.*

Es ist bekannt, dass sich unter der Einwirkung schwefliger Säure Dimethylanilinoxyd<sup>1)</sup> in Dimethylanilinsulfosäure und Phenylhydroxylamin<sup>2)</sup> in Anilinsulfosäure verwandelt; die diesen beiden Prozessen an die Seite zu stellende Ueberführbarkeit des Phenylhydroxylamins in Amidophenyltolylsulfon wurde soeben besprochen.

Macht man die (wohl zulässige) Annahme, dass sich alle drei Sulfokörper

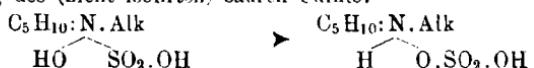


bei den genannten Reactionen in gleichartiger Weise bilden und erinnert man sich zugleich, in welcher Weise der Uebergang des Dimethylanilinoxyds in die Dimethylanilinsulfosäure zu Stande kommt<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1883 [1899].

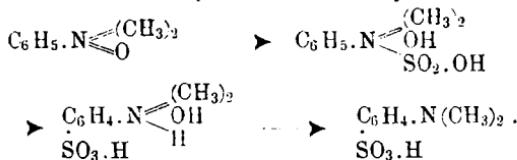
<sup>2)</sup> Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654 [1897] und Bretschneider, Journ. f. prakt. Chem. 55, 286.

<sup>3)</sup> Auerbach und Wolffenstein (diese Berichte 32, 2509 [1899]) erhalten aus Alkylpiperidinoxid und schwefliger Säure das Anhydrid des sauren Sulfits,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{Alk})-\text{O}-\text{SO}_3$ , welches sich mit Wasser allmählich zu Alkylpiperidin und Schwefelsäure umsetzt; letzteren Vorgang betrachten sie als Umlagerung des (nicht isolirten) sauren Sulfits:



Man kann aber wohl den Umlagerungsbegriff hier entbehren; das saure Sulfit (von Auerbach und Wolffenstein »Sulfosäure« genannt) wird durch Wasser hydrolytisch gespalten oder (noch einfacher) dissociirt in Alkylpiperidin und Schwefelsäure — ein Vorgang, der bei sauren Ammoniumsalzen und Sulfaminsäuren leicht eintritt.

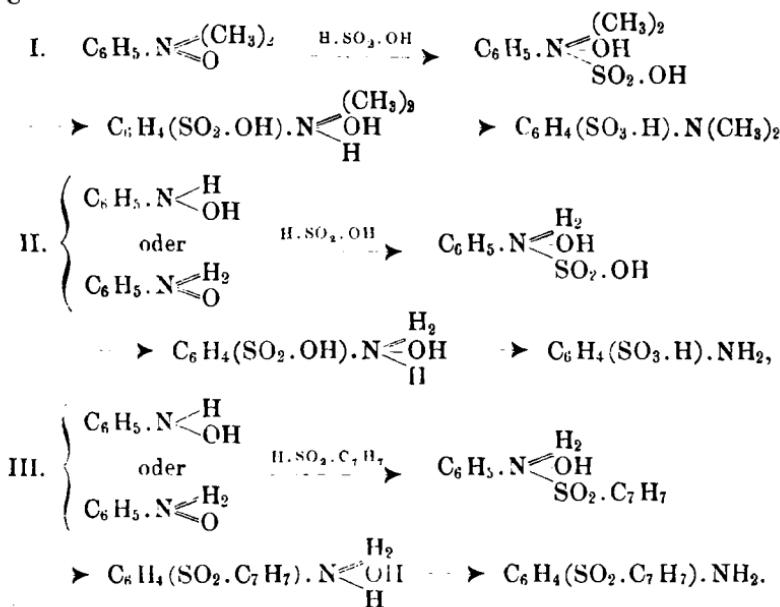
Bei der Bamberger-Tschirner'schen Reaction dagegen findet eine »Umlagerung« statt, die nicht auf vorangehende Hydrolyse oder Dissociation zurückführbar ist (denn Dimethylanilin und verdünnte Schwefelsäure vereinigen sich nicht bei Zimmertemperatur zur Dimethylanilinsulfosäure):



(Nebenher findet auch Hydrolyse oder Dissociation in Dimethylanilin und Schwefelsäure statt.)

In der Isolirung des Anhydrids vom sauren Alkyloxypiperidoniumsulfat,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{Alk})-\text{O}-\text{SO}_2$ , sehe ich eine experimentelle Bestätigung des wesent-

so gewinnt nicht nur die oben mitgetheilte Hypothese betreffs der Umlagerung des tolylsulfinsauren Phenylhydroxylamins an Wahrscheinlichkeit, sondern es fällt auch ein Streiflicht auf die Bildung der Anilinsulfosäure aus schwefliger Säure und Phenylhydroxylamin. Im Gewande analoger Formulirung stellen sich die drei Processe folgendermaassen dar:



lichen Inhalts obiger Formeln von Bamberger und Tschirner; ob zunächst das saure Sulfit entsteht oder aber dessen Anhydrid, erscheint mir belanglos; die Hauptsache ist, dass die schweflige Säure sich zunächst zum Stickstoffatom begiebt und dass dann Einwanderung in den Benzolkern erfolgt. Da letztere bei den (aliphatischen) Piperidinbasen nicht vorkommt, ist in Auerbach-Wolffenstein's Fall das primäre Einwirkungsproduct isolierbar

Die Versuche der Genannten machen es übrigens nicht einmal wahrscheinlich, dass bei der Entstehung von Dimethylanilinsulfosäure aus Dimethylanilinoxyd und schwefliger Säure der Generator der Sulfosäure das

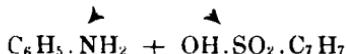
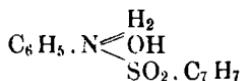
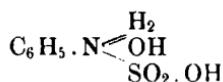
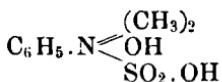
Anhydrid des sauren Sulfits,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}\text{---SO}_2$ , ist und nicht dieses selbst;

auch wenn dies Anhydrid bei der Reaction abscheidbar wäre, würde es doch wohl in wässriger Lösung (und in solcher erhielten wir ja die Sulfosäure) zur Hauptsache in Form des sauren Salzes,  $\text{>N}(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$ , bestehen. Man denke nur an das analoge Verhalten von Schwefeldioxyd in wässriger Lösung.

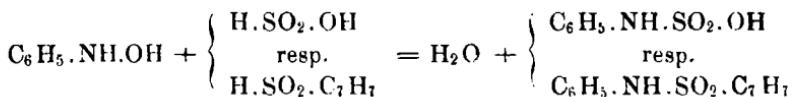
Bezüglich des von Auerbach und Wolfenstein benützten Ausdrucks «Uebertragung der Reaction durch Bamberger und Tschirner auf tertiäre alkylirte Anilinbasen» (diese Berichte 32, 2507 [1899]) verweise ich auf meine frühere Richtigstellung des Sachverhalts, diese Berichte 32, 1159 [1899].

Das Wesentliche dieser Formelreihen besteht in dem Postulat, dass die in jedem einzelnen Fall zunächst entstehenden schweflig-sauren Salze (bezw. bei III Sulfinat), in welchen das fünfwerthige Stickstoffatom ausser dem Hydroxyl noch das negative ( $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ ) bzw. ( $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ) trägt, die Umlagerung in Sulfoverbindungen erleiden.

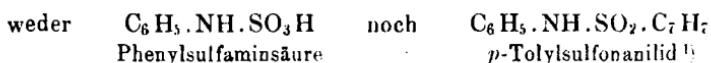
Ausser dieser Umlagerung tritt bei den drei Additionsproducten noch ein (wieder in gleichartigem Sinn verlaufender) Zerfall ein:



Nimmt man an, dass sich im Falle II und III entsprechend der Gleichung:



primär ( $\text{N}^{\text{III}}$ -haltige) Sulfaminverbindungen bilden und dass diese es sind, welche sich zu den Sulfovörpern isomerisiren, so würde einer solchen Hypothese — abgesehen davon, dass die Analogie von II und III mit I wegfällt — die Thatsache im Wege stehen, dass sich



in dem vorausgesetzten Sinne umlagern liessen<sup>2)</sup>.

Aus diesen Gründen ziehen wir es vor, den Process II in oben dargelegter Weise aufzufassen, statt (wie dies früher von Seiten

<sup>1)</sup> Erfolgslose Versuche zur Umlagerung von Benzolsulfonanilid sind schon früher von Bamberger (diese Berichte 30, 2275 [1897]) erwähnt worden. Nicht besser erging es uns mit obigem Tolylsulfonanilid.

<sup>2)</sup> Phenylsulfaminsäure ist allerdings von Bamberger und Kunz (diese Berichte 30, 2274 [1897]) zu Orthoanilinsulfosäure umgelagert worden, aber nur mittels Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, also unter Bedingungen, welche hier nicht in Betracht kommen.

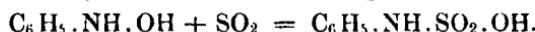
Bamberger's und Kunz's<sup>1)</sup> geschah) die Bildung von Anilinsulfosäure aus Phenylhydroxylamin und schwefliger Säure der Isomerisation zunächst entstehender Phenylsulfaminsäure zuzuschreiben. Gegen diese ältere und für die neuere Anschauungsweise lassen sich auch folgende Beobachtungen von Bamberger und Hindermann<sup>2)</sup> anführen, welche sich auf die Abhängigkeit des Verlaufs der von ihnen studirten Reaction von der Natur des Mediums beziehen:

1) Leitet man Schwefeldioxyd in eine wässrige Phenylhydroxylaminlösung ein, so entsteht zur Hauptsache Anilinsulfosäure; neben dieser (in geringer Menge) eine leicht in Anilin und Schwefelsäure spaltbare Verbindung, welche entweder Phenylsulfaminsäure ( $C_6H_5NH\cdot SO_3H$ ), oder Phenylhydroxylaminsulfit ( $C_6H_5\cdot NH_2(OH)\cdot SO_2\cdot OH$ ) oder ein Gemisch von beiden sein kann.

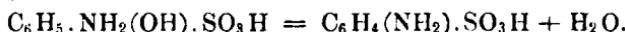
2) Trifft das Gas in trockner, ätherischer Lösung mit Phenylhydroxylamin zusammen, so tritt überwiegend Phenylsulfaminsäure und in geringerem Betrage Anilinsulfosäure auf<sup>3)</sup>.

Beide Erscheinungen stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit unseren, oben dargelegten Hypothesen:

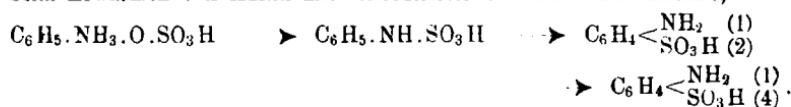
In wasserfreiem Medium kommt Schwefeldioxyd als solches zur Wirkung, indem es sich mit der Base additionell zu der nicht isomerisirbaren Phenylsulfaminsäure<sup>4)</sup> vereinigt.



In wässriger Lösung dagegen reagirt das Gas in Form von schwefliger Säure unter Bildung des Sulfits, welches sich umlagert und anhydriert zur Anilinsulfosäure.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2276 [1897]. Dagegen liegt keine Veranlassung vor, in Bezug auf die Bildungsphasen der Sulfanilsäure (welche bekanntlich beim Erwärmen von Anilin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht),



andere Annahmen zu machen als früher (l. cit. 2275).

<sup>2)</sup> Dissertation von Hindermann, Basel 1897, s. a. diese Berichte 30, 654 [1897].

<sup>3)</sup> Die Bildung von Anilinsulfat, Azoxybenzol etc. ist — weil für obige Erörterungen unwesentlich — im Text nicht angeführt. Näheres darüber findet man in der Dissertation von Hindermann.

<sup>4)</sup> Dass sich auch in ätherischer Lösung Anilinsulfosäure bildete, mag auf ungenügender Trocknung oder darauf beruhen, dass während der Reaction Wasser erzeugt wurde (was durch die Bildung von Azoxybenzol bewiesen wird). Vielleicht fand auch das zum Zweck der Verarbeitung nachträglich zugesetzte Wasser noch unverändertes  $C_6H_5\cdot NH\cdot OH$  und  $SO_2$  vor.

Sollte Letztere von kleinen Mengen der Sulfaminsäure begleitet sein (was nach Obigem zweifelhaft ist), so würde sich dies ungewungen auf kleine Quantitäten Schweißsäure zurückführen lassen, die wohl auch in wässriger Lösung bestehen.

### Experimenteller Theil.

Wir haben die Reaction zwischen Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure in alkoholischer Lösung nur ganz flüchtig untersucht, da dieselbe unter diesen Bedingungen bereits von Bretschneider studirt wurde; seiner Beschreibung ist Folgendes hinzuzufügen:

Verdunstet man die alkoholische Mutterlauge des Tolylsulfonylphenylhydroxylamins, so bleiben — wenn man den Rückstand mit Chloroform behandelt — weisse Krystalle zurück, welchen durch wenig kaltes Wasser, ausser Anilinsalz, das in der vorigen Mittheilung beschriebene *p*-Tolylsulfonat des *p*-Amidophenols entzogen werden kann. Der in Wasser schwer lösliche Theil liefert, mit Natron zersetzt, kleine Mengen des sogleich näher zu beschreibenden Amidophenyl-Tolyl-Sulfons.

Genauer wurde der Vorgang in Chloroformlösung verfolgt.

Nachdem eine Lösung von 25 g Phenylhydroxylamin in 100 ccm Chloroform und eine solche von 60 g Tolylsulfinsäure in 120 ccm Chloroform eine halbe Stunde mit einander in Berührung gewesen, wurden 180 ccm des Lösungsmittels abdestillirt. Die in eine Glasschale überführte Lösung setzte bei eintätigem Stehen Krystalle ab, welche auf dem Platinconus abgesaugt und, bis sie weiss waren, mit Benzol nachgewaschen wurden (Fraction I). Das mit dem Waschbenzol vereinigte Filtrat schied, nachdem es auf ca. 100 ccm mit Benzol aufgefüllt und unter zeitweiligem Rühren etwa 24 Stunden sich selbst überlassen war, einen Krystallbrei aus, welcher ebenfalls abgesaugt und mit Benzol abgespült wurde (Fraction II); diese Behandlung mit Benzol setzte man fort, so lange sich auf solche Weise noch Krystalle isoliren liessen; Letztere kamen zu II. Die Chloroform-Benzol-Mutterlaugen seien als L bezeichnet.

Eine Probe von I (Gewicht 4—5 g, Schmelzpunkt bei verschiedenen Versuchen zwischen 220° und 235° variirend) wurde mit kochendem Wasser behandelt; löste sich Alles auf und schieden sich beim Abkühlen keine Krystalle aus, so wurde I gemeinsam mit Filtrat D von II (s. unten) verarbeitet, andernfalls vereinigte man I mit II.

Fraction II im Gewicht von 12—15 g (weisse Nadeln, von etwa 210—220° schmelzend) gab, als es zwei Mal mit kochendem Wasser digerirt und jedes Mal nach dem Abkühlen filtrirt war, eine Lösung D

und einen Rückstand C, welcher durch Krystallisation aus heissem Alkohol leicht zu reinigen war und als

*p-Tolyl-Amidophenyl-Sulfon*,  $C_6H_4(CH_3).SO_2.C_6H_4(NH_2)$ , erkannt wurde.

Seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmp.  $181.5^{\circ}$ , in Aceton leicht, in Benzol und Alkohol beim Erhitzen ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich, schwierig in Aether und kaum in Wasser und Petroläther löslich. Die Salze werden durch Wasser theilweise hydrolytisch zerlegt.

0.1546 g Sbst.: 0.3591 g  $CO_2$ , 0.0747 g  $H_2O$ . — 0.1752 g Sbst.: 0.4037 g  $CO_2$ , 0.0883 g  $H_2O$ . — 0.1712 g Sbst.: 9.1 ccm N ( $18^{\circ}$ , 722 mm). — 0.1541 g Sbst.: 0.1450 g  $BaSO_4$ .

$C_{13}H_{13}NSO_2$ . Ber. C 63.16, H 5.27, N 5.66, S 12.95.  
Gef. » 63.33, 62.85. » 5.36, 5.60, » 5.80, » 12.92.

Durch zweistündiges Kochen einer Lösung von 1 g Base in 5 ccm Essigsäureanhydrid entstand ein Acetyl derivat, welches durch Auskochen mit Benzol (in welchem es ebenso wie im Ligroin sehr schwer löslich ist) und nachheriges Umkristallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Weisse, bei  $198^{\circ}$  schmelzende Nadeln, leicht in Aceton und kochendem Alkohol, schwer in Aether löslich. In den Benzolauszügen scheint ein zweiter Körper enthalten zu sein, der aber nicht untersucht wurde.

Zum Zweck der

#### Synthese des *p*-Tolyl-Amidophenyl-Sulfons.

wurden 12 g Anilinchlorhydrat, 20 g Paratolylsulfonsäure und 30 g Phosphorpentoxyd eine Stunde auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Durch Auskochen mit Salzsäure liess sich dem Rohrinhalt ein Basengemisch entziehen, in welchem das soeben beschriebene Sulfon enthalten war. Aus kochendem Alkohol (Thierkohle) öfters umkristallisiert, erschien es in weissen Nadeln, die sich in Bezug auf den Schmp. ( $181.5^{\circ}$ ) und sonstige Eigenschaften mit der aus Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure gewonnenen Base identisch erwiesen. Zum Ueberfluss wurde die Identität noch durch den Vergleich der beiderseitigen Acetyl derivaten (Schmp.  $198'$ ) erwiesen.

Die neben dem Sulfon vom Schm.  $181.5^{\circ}$  bei dieser Synthese erzeugten Substanzen — für uns ohne Interesse — blieben ununtersucht.

Das wässrige, oben als D bezeichnete Filtrat schied nach starkem Eindampfen beim Erkalten gelbweisse Nadeln ab, die sich — bis zur Schmelzpunktconstanz umkristallisiert — bei  $235-236^{\circ}$  verflüssigten und als

*Paratolylsulfonsaures Anilin*,  $C_6H_4(CH_3)SO_2OH$ ,  $C_6H_5.NH_2$  erkannt wurden. Da Norton<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt des Salzes zu  $223^\circ$  angibt, bereiteten wir dasselbe aus den Componenten und fanden seine Eigenschaften (einschliesslich des Schmelzpunktes) genau übereinstimmend mit denjenigen des aus Phenylhydroxylamin und Sulfinsäure erhaltenen Präparats.

Nachdem die Mutterlauge desselben bei gelinder Temperatur verdunstet war, hinterblieb ein Rückstand, welcher sich durch Auflösen in Alkohol und Wiederabscheiden mit Chloroform in silberglänzende, constant bei  $245-245.5^\circ$  schmelzende Blättchen verwandelte. Sie zeigten sich in jeder Beziehung identisch mit dem in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen

*Paratolylsulfosäuren Paraamidophenol*,  
 $C_6H_4(CH_3)SO_2.OH$ ,  $C_6H_4(NH_2)(OH)$ .

Menge unbedeutend.

Die oben als L bezeichneten Chloroform-Benzol-Mutterlaugen wurden unter einer Vacuunglocke im trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit und dann mit Ligroin ausgekocht, wodurch ein Gemisch von

*Tolylsulfonyl-Phenylhydroxylamin*,  $C_6H_5.N<^{OH}_{SO_2}C_7H_7$  und sehr wenig

*p,p-Tolyldisulfoxyd*,  $C_7H_7SO_2.S.C_7H_7$ ,

entfernt wurde. Die Trennung beider erfolgte nach den Angaben der öfter citirten Mittheilung.

Der in Ligroin sehr schwer lösliche Anteil, welcher bei der Extraction mit diesem Medium hinterblieb, löst sich bei wiederholter Behandlung mit siedender, verdünnter Salzsäure unter Zurücklassung eines schmierigen Harzes auf. Die saure Lösung schied, nach dem Erkalten mit Aetznatron übersättigt, eine Fällung A aus, welche aus mindestens zwei, vielleicht drei, festen, auf Grund ihrer verschiedenen Alkohollöslichkeit trennbaren Basen bestand. Man isolirte neben einer in kaltem Alkohol schwer löslichen, bei  $181.5^\circ$  schmelzenden, welche sich mit dem oben beschriebenen Sulfon identisch zeigte, eine zweite, etwas leichter lösliche vom constanten Schmp.  $142.5^\circ$ . Sie zeigte sämmtliche Eigenschaften des in der voraufgehenden Abhandlung beschriebenen

*Paratoluolsulfosäure-p-Amidophenylesters*,  
 $C_6H_4(CH_3)SO_2.O.C_6H_4(NH_2)$

Aus dem ätzalkalischen Filtrat von A liessen sich

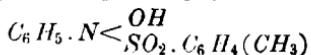
*Anilin* und *Paramidophenol*

isoliren.

<sup>1)</sup> Norton und Allen, Am. J. 10, 143.

## Anhang.

Die

*Synthese des  $\beta$ -Paratolylsulfonyl- $\beta$ -Phenylhydroxylamins*

vollzieht sich fast quantitativ, wenn man 9 g *p*-Tolylsulfonsäurechlorid, gelöst in 50 ccm Alkohol, allmählich einer Lösung von 10 g Phenylhydroxylamin in 30 ccm Alkohol hinzufügt. Nach zweistündigem Stehen schied Wasser die in der Ueberschrift bezeichnete, durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol leicht zu reinigende Substanz aus. Sie erwies sich mit dem aus Phenylhydroxylamin und Tolsulfinsäure erhaltenen Präparat identisch.

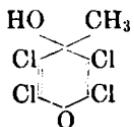
Zürich, Analyt-chem. Laborat. des eigenöss. Polytechnicums.

## 40. Th. Zincke: Zur Geschichte der Chinole.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die im letzten Heft der Berichte (33, 3600—3658) [1900] enthaltenen Mittheilungen Bamberger's über Chinole veranlassen mich zu einigen Bemerkungen.

Bamberger hat ganz übersiehen, dass ich bereits vor 4 Jahren eine zur Klasse der Chinole gehörige Verbindung, das Chlor-derivat:



in Händen gehabt und sein Verhalten genau beschrieben habe<sup>1)</sup>. Der kurze Hinweis Bamberger's auf die Zincke-Auwers'schen alkaliunlöslichen Oxykörper (S. 3621) trägt den thatsächlichen Verhältnissen in keiner Weise Rechnung und kann nur irre führen.

Eine directe Verknüpfung der obigen Verbindung mit der Stammsubstanz, welche Bamberger jetzt entdeckt hat, fehlt allerdings noch, aber Bildungsweise und Verhalten der Chlorverbindung können meiner Meinung nach keinen Zweifel darüber lassen, dass die von mir gegebene Formel die richtige ist. Ich glaube, die Constitution der chlorhaltigen Verbindung ist ebenso sicher nachgewiesen, wie die der chlorfreien.

<sup>1)</sup> Th. Zincke, Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten. Diese Berichte 28, 3121 [1896].