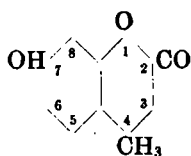
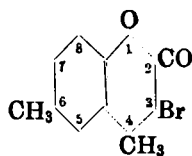


β -Methylumbelliferon und die obige gebromte Verbindung in sehr einfacher und übersichtlicher Weise als



7-Oxy-4-Methyl-1,2-Benzpyron



3-Brom-4,6-Dimethyl-1,2-Benzpyron

und — ganz von selbst — in vollständiger Uebereinstimmung mit meinem Vorschlage alle Cumaronderivate genau in der von mir angegebenen Weise, die er auch bei den verschiedenen Benzodifuranen im selben Sinne durchgeführt hat, wie auch ich es für zweckmässig hielt. Auch J. Hesse¹⁾ hat schon 1898 sich der von mir vorgeschlagenen Bezeichnungsweise bedient, und in den Dissertationen meiner Mitarbeiter ist sie seit 1897 in Gebrauch.

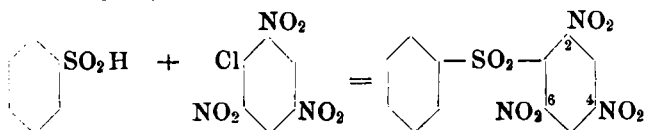
Man begegnet durch solche rationelle Bezifferung sehr einfach der Schwierigkeit, sich bei jeder neuen mehrkernigen Verbindung eine neue Bezeichnungsweise einprägen zu müssen, und dem für die Einführung einer einheitlichen Nomenclatur gewiss hinderlichen Umstände, in den verschiedenen Kernen bald nach rechts, bald nach links herum zählen zu müssen.

Rostock, im April 1901.

180. F. Ullmann und G. Pasdermadjian: Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone.

(Eingegangen am 12. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Simonis).

Wie wir gefunden haben, reagirt Pikrylchlorid mit Benzolsulfonsäure in alkoholischer Lösung äusserst glatt unter Bildung von 2,4,6-Trinitrodiphenylsulfon.



Bei der weiteren Untersuchung dieser Reaction hat sich gezeigt, dass dieselbe allgemeiner Anwendung fähig ist, indem an Stelle des Pikrylchlorides andere aromatische Halogennitroverbindungen, welche ein bewegliches Halogen enthalten, an Stelle der Benzolsulfonsäure andere Sulfonsäuren, treten können.

¹⁾ Diese Berichte 31, 599 [1898].

In allen Fällen bilden sich ausschliesslich die entsprechenden Sulfone in guter Ausbeute. Je nach der Beweglichkeit des Halogenatoms in den zur Verwendung gelangenden Halogennitroverbindungen geht die Reaction im offenen Gefässe (Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol etc.) oder unter Druck bei Gegenwart von Natriumacetat (*o*- und *p*-Chlornitrobenzol, Chlornitrobenzoesäure etc.) vor sich.

Experimenteller Theil.

2.4.6-Trinitrodiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von 5 g Benzolsulfonsäure¹⁾ und 8.7 g Pikrylchlorid und erwärmt die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit kurze Zeit unter Rückfluss, so scheidet sich nach einigen Augenblicken das Trinitrodiphenylsulfon in schwach gelben Krystallen aus. (Ausbeute 12 g = 97 pCt. der Theorie).

Das Sulfon ist unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol; aus letzterem krystallisirt es in schwach gelben, hübsch ausgebildeten Rhomboëdern, die bei 233° (corr.) schmelzen.

0.2207 g Sbst.: 0.3278 g CO_2 , 0.0442 g H_2O . — 0.1628 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 731 mm). — 0.1519 g Sbst.: 0.1018 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_7N_3O_8S$. Ber. C 40.79, H 1.98, N 11.90, S 9.06.

Gef. » 40.51, » 2.22, » 12.09, » 9.15.

2.4-Dinitrodiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} < NO_2(2) \\ NO_2(4) \end{smallmatrix}$.

Auch die Darstellung des Dinitrodiphenylsulfons gelingt leicht durch kurzes Erhitzen von molekularen Mengen Benzolsulfonsäure (4.2 g) und 4-Chlor-1.3-Dinitrobenzol (6 g) in alkoholischer Lösung unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak. Nach einigen Minuten, besonders beim Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab, fällt das Condensationsproduct plötzlich vollständig aus in Form von schwach gelb gefärbten, kleinen Krystallen, welche zuerst mit Alkohol

¹⁾ Die zu den Versuchen nöthige Benzolsulfonsäure wurde durch Reduction von Benzolsulfosäurechlorid in ätherischer Lösung dargestellt, wobei bessere Ausbeuten (95 pCt. der Theorie) erzielt werden als beim Arbeiten in wässriger Lösung. 30 g Benzolsulfosäurechlorid werden in 150 ccm Aether gelöst, 1—2 ccm Wasser und 30 g Zinkstaub hinzugefügt und am Rückflusskühler während 1—2 Stdn. erhitzt. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse breiartig wird und eine grauweisse Färbung annimmt. Das ausgeschiedene Zinksalz wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und durch Behandeln mit Natriumcarbonat (30 g Natriumcarbonat und 150 ccm Wasser) auf bekannte Weise in das Natriumsalz übergeführt und daraus, nach ordentlicher Concentration der Lösung, die Benzolsulfonsäure ausgefällt. (Ausbeute 24 g).

und schliesslich mit Wasser gewaschen werden. (Ausbeute 8.9 g). An Stelle von Ammoniak kann auch Natriumacetat verwendet werden, jedoch vollzieht sich die Reaction ohne Anwendung eines Condensationsmittels nicht.

Das Dinitrodiphenylsulfon ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, löst sich dagegen leicht in Eisessig und Benzol in der Siedehitze auf. Beim Erkalten der Lösungen krystallisirt es in schönen, glänzenden, fast farblosen Nadeln aus, die bei 157° schmelzen.

0.2788 g Sbst.: 23.5 ccm N (22°, 724 mm). — 0.2482 g Sbst.: 0.1906 g BaSO₄.

C₁₂H₈O₆N₂S. Ber. N 9.09, S 10.39.

Gef. » 9.14, » 10.51.

Das 2.4-Diamidodiphenylsulfon entsteht aus seinem zugehörigen Nitroderivat durch Reduction mittels Stannochlorid. Zu diesem Zwecke giebt man zur warmen alkoholischen Lösung von 18 g Stannochlorid in 20 ccm Alkohol nach und nach 4 g fein gepulvertes Dinitrodiphenylsulfon, fügt, nachdem alles aufgelöst ist, 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und destillirt den grössten Theil des Alkohols ab, wobei Phenylmercaptan in Spuren auftritt. Die erkaltete, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird in 10-proc. Natronlauge langsam, unter kräftigem Schütteln und Vermeidung von Erwärmung, gegeben, wobei das Diamidodiphenylsulfon als schwach rosa gefärbte Krystallmasse ausfällt, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 2.8 g, 90 pCt. der Theorie).

Zur völligen Reinigung wird dieselbe aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch man lange, farblose, hexagonale Nadeln erhält, die bei 188° schmelzen.

0.2124 g Sbst.: 0.4532 CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.2955 g Sbst.: 31.9 ccm N (21°, 723 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.1768 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₂N₂S. Ber. C 58.06, H 4.83, N 11.29, S 12.90.

Gef. » 58.19, » 5.03, » 11.67, » 12.90.

Das Diamidodiphenylsulfon ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich schwierig in Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig in der Wärme auf. Die Lösung in verdünnten Mineralsäuren ist farblos, fügt man aber etwas Natriumnitrit hinzu, so färbt sich dieselbe intensiv roth, und es entsteht ein voluminöser flockiger Niederschlag von der gleichen Farbe.

Durch kurzes Erhitzen des Diamidoproduces mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhält man das 2.4-Diacetyldiamidodiphenylsulfon, das aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 197° schmelzen, unlöslich in Wasser und Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.2570 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 744 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₂S. Ber. N 8.43, Gef. N 8.40.

Die Mononitrodiphenylsulfone entstehen weniger leicht als die Polynitroderivate. Die Condensation verläuft hier nur unter Druck bei 140—160°.

2-Nitrodiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Zur Darstellung dieses Sulfons erhitzt man 4 g Benzolsulfinsäure, 4.5 g o-Chlornitrobenzol und 2.5 g Natriumacetat mit der zur Lösung nöthigen Menge Alkohol (ca. 10 ccm) im Einschlussrohr während 3 Stdn. auf 160°. Nach dem Erkalten wird der vollständig krystallinisch erstarrte Röhreninhalt vom Lösungsmittel getrennt und die Krystalle mit etwas Wasser gewaschen. (Ausbeute 4.5 g; 88 pCt. der Theorie). Zur Reinigung wird das Rohproduct aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, wobei man das Nitrodiphenylsulfon in Form von schönen, farblosen, federartigen Krystallen erhält, die bei 147.5° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, werden aber von Alkohol, Benzol, Eisessig, besonders in der Wärme, leicht aufgenommen.

0.2295 g Sbst.: 11.6 g ccm N (19°, 728 mm). — 0.1536 g Sbst.: 0.1340 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9O_4NS$. Ber. C 5.32, S 12.16.

Gef. » 5.56, » 11.97.

Das 2-Amidodiphenylsulfon, welches aus dem Nitroproduct durch Reduction mit Stannochlorid auf die bei dem Dinitroderivat angegebene Weise entsteht, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig auf. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 122° schmelzen.

0.1676 g Sbst. 0.3806 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.2858 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 714 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1798 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{11}O_2NS$. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01, S 13.73.

Gef. » 61.93, » 4.95, » 6.22, » 13.54.

Durch kurzes Erwärmen des Amidoproductes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das 2-Acetylamidodiphenylsulfon, das auf bekannte Weise aus dem Reactionsproduct isolirt und zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält es so in Form kleiner, farbloser, prismatischer Krystalle, die bei 132° schmelzen, wenig in heissem Wasser, leicht dagegen bereits in der Kälte in Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.2450 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{14}H_{13}O_3NS$. Ber. N 5.08. Gef. N 5.06.

2-Oxydiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dasselbe entsteht als Hauptproduct beim Verkochen der wässrigen Diazolösung des 2-Amidodiphenylsulfons; daneben bilden sich nur geringe Mengen von Diphenylsulfon. Die Reaction verläuft dem-

nach in normaler Weise, während bei Verwendung der *o*-Amidoderivate des Benzophenons¹⁾, Diphenylmethans²⁾ und Phenyläthers³⁾ die entsprechenden Biphenylderivate als Hauptproduct und die normale Zersetzung der Diazolösungen (Bildung der correspondirenden Oxyverbindung) nur in untergeordnetem Maassstabe erfolgt.

4 g Amidodiphenylsulfon werden in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die farblose Lösung auf Eis gegossen und mit 1.24 g Natriumnitrit auf bekannte Weise diazotirt. Nach 2-stündigem Rühren ist keine freie salpetrige Säure mehr nachweisbar, und man erhitzt alsdann die filtrirte Diazolösung zum Sieden. Nachdem die heftige Stickstoffentwicklung beendet ist, scheidet sich ein braunes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach wiederholtem Behandeln des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge hinterbleibt in äusserst geringer Menge ein schwach gefärbtes Krystallpulver, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 230° schmilzt (Diphenylsulfon schmilzt bei 232°) und höchst wahrscheinlich das gesuchte Sulfon ist.

Aus den vereinigten, braungefärbten, alkalischen Auszügen wird das Oxydiphenylsulfon mit Säure ausgefällt und durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Auf diese Weise erhält man schliesslich schwach gefärbte, kleine, hexagonale Prismen, die leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwierig in heissem Wasser löslich sind und deren Schmp. bei 82° liegt. Ihre Lösung in verdünnter Natronlauge ist nicht gefärbt.

0.1720 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₃S. Ber. C 61.53, H 4.27.

Gef. » 51.58, » 4.53.

4-Nitrodiphenylsulfon, C₆H₅.SO₂.C₆H₄.NO₂.

Para-Chlornitrobenzol reagirt, wie zu erwarten, bedeutend schwieriger mit Benzolsulfonsäure als die Ortho-Verbindung. Auf die bei dem Isomeren angegebene Weise wurden aus 5 g Säure, 5.5 g *p*-Chlornitrobenzol und 3.5 g Natriumacetat nur 5.5 g rohes Nitrodiphenylsulfon erhalten. Das stark gelb gefärbte Reactionsproduct krystallisirt, nach wiederholtem Umlösen aus verdünntem Alkohol, in schönen farblosen Nadeln, welche bei 143° schmelzen, unlöslich in Aether, leicht dagegen in Benzol, Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.2264 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 718 mm) — 0.2132 g Sbst.: 0.1900 g BaSO₄.

C₁₂H₉O₄NS. Ber. N 5.32, S 12.16.

Gef. » 5.52, » 12.24.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3484 [1894]. 31, 1695 [1898].

²⁾ Diese Berichte 27, 2786 [1894]. ³⁾ Diese Berichte 29, 1877 [1896].

Das durch Reduction daraus gewonnene 4-Amidodiphenylsulfon ist unlöslich in Wasser, wird aber von heissem Benzol und Eisessig leicht aufgenommen. Aus Alkohol erhält man es in farblosen, bei 176° schmelzenden Nadeln.

0.1814 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 724 mm) — 0.2938 g Sbst.: 0.2904 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₂NS. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01, S 13.73.

Gef. » 61.96, » 4.96, » 6.17, » 13.58.

Das 4-Acetamidodiphenylsulfon krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Prismen, die bei 195° schmelzen und sich leicht in Eisessig und Benzol lösen.

0.1655 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 724 mm).

C₁₄H₁₃O₃NS. Ber. N 5.09. Gef. N 5.25.

2.6-Dinitrodiphenylsulfon-4-carbonsäure, C₆H₅.SO₂.C₆H₃(NO₂)₂.COOH.

Auch die von Kehrman¹⁾ dargestellte 4-Chlor-3.5-Dinitrobenzoësäure reagirt leicht mit Benzolsulfinsäure unter Bildung der Dinitrodiphenylsulfoncarbonsäure.

5 g Benzolsulfinsäure und 5.1 g Chlordinitrobenzoësäure werden in Alkohol gelöst und zur warmen Lösung 1.8 g (1 Mol.) entwässertes Natriumacetat hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbt. Nach Hinzugabe eines zweiten Mol.-Gew. Natriumacetat wird die Lösung roth, und das Natriumsalz des Condensationsproductes scheidet sich theilweise als röthliches Krystallpulver aus. Nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser fällt aus der klaren Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Dinitrodiphenylsulfoncarbonsäure als weisser voluminöser Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 7 g, 93 pCt. der Theorie). Das so erhaltene Product ist schwer in Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig bereits in der Kälte löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt es in langen, fast farblosen Nadeln, die sich bei 220° schwärzen und bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

0.1310 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 711.5 mm). — 0.2135 g Sbst.: 0.1398 g BaSO₄.

C₁₃H₅O₈N₂S. Ber. N 7.95, S 9.09.

Gef. » 8.09, » 8.99.

2-Nitrodiphenylsulfon-4-carbonsäure, C₆H₅.SO₂.C₆H₃(NO₂).CO₂H.

Die Condensation von Benzolsulfinsäure (3 g) mit der 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure (4.3 g) gelingt nur durch 3-stündiges Erhitzen, der

¹⁾ Wir danken Hrn. F. Kehrman auch an dieser Stelle für das uns gütigst überlassene Ausgangsmaterial bestens.

beiden Substanzen bei Gegenwart von Natriumacetat (3.5 g) und etwas Alkohol auf 150° im Druckrohr. Der schwach gelb gefärbte, krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wird in Wasser gelöst und die Nitrodiphenylsulfoncarbonsäure, gemischt mit etwas unveränderter Chlornitrobenzoesäure, mittels Salzsäure ausgefällt, filtrirt und getrocknet. (Ausbeute 5.1 g). Zur Entfernung des unangegriffenen Ausgangsmaterials wird das Rohproduct mit Xylol ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Die Nitrodiphenylsulfoncarbonsäure erhält man auf diese Weise in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Krystalle, die unscharf zwischen 255—260° schmelzen, unlöslich in Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind. Die Lösungen der Säure in Alkalien sind farblos.

0.1628 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1904 g Sbst.: 8 ccm N (18°, 724 mm). — 0.2790 g Sbst.: 0.2116 g BaSO₄.

C₁₃H₉O₆NS. Ber. C 50.81, H 2.93, N 4.56, S 10.42.

Gef. » 51.30, » 3.07, » 4.67, » 10.39.

Die 2-Amidodiphenylsulfon-4-carbonsäure fällt bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Stannochlorid und Salzsäure, auf Zusatz von viel Salzsäure zur Reduktionsflüssigkeit, als fast weisses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich dagegen in Alkalien. Benzol nimmt es wenig, Eisessig, besonders in der Hitze, leicht auf. Aus der heissen, blau fluorescirenden, alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure in kleinen, schwach gefärbten Krystallen aus, die unscharf bei 270—275° schmelzen.

0.1645 g Sbst.: 0.3387 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 734 mm). — 0.1825 g Sbst.: 0.1508 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁O₄NS. Ber. C 56.31, H 3.97, N 5.05, S 11.55.

Gef. » 56.07, » 4.19, » 5.17, » 11.34.

Bei den Versuchen, aus der isomeren 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure mittels Benzolsulfinsäure das entsprechende Sulfon darzustellen, entstand in allen Fällen, unter Abspaltung von Kohlensäure, ausschliesslich das 4-Nitrodiphenylsulfon. Dasselbe erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit der aus *p*-Chlornitrobenzol dargestellten Substanz.

G e n f. Universitätslaboratorium.