

108. S. Gabriel und A. Deutsch: Ueber schwefelhaltige
Derivate des Diphenyls.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXII.]

I. Derivate der Diphenylmonosulfonsäure.

Diphenylmonosulfonchlorid, $C_{12}H_{10}SO_2Cl$, lässt sich aus dem nach Engelhardt's und Latschinoff's Vorschrift¹⁾ bereiteten diphenylmonosulfonsaurem Kalium durch Behandeln mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorids erhalten: das Reactionsprodukt erstarrt zu einer strahligen Krystallmasse, welche nach Auskochen mit Wasser einen Rückstand hinterlässt, der, mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Prismen vom Smp. 115^0 (unc.) liefert.

Die Analysen ergaben:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| S | 12.67 | 12.89 |
| Cl | 14.06 | 13.95. |

Es löst sich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Aus dem Diphenylsulfonchlorid wird durch mehrstündige Digestion mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100^0 Diphenylmonosulfamid, $C_{12}H_9 \cdot SO_2NH_2$, gewonnen, welches bei 227 bis 230^0 schmilzt, aus absolutem Alkohol in kugligen Aggregaten feiner Nadeln anschießt, die von Aether und Schwefelkohlenstoff leicht, von Wasser und Benzol fast gar nicht gelöst werden. Sie enthielten nach der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| S | 13.99 | 13.73. |

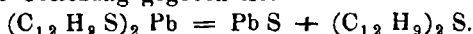
Diphenylmonosulhydrat (Diphenylmercaptan), $C_{12}H_9 \cdot SH$, gewinnt man durch Reduction des Sulfonchlorids mit Zinn und Salzsäure und Abblasen des Reductionsproductes mit Wasserdämpfen, wobei sich das Mercaptan im Kühlrohr zu einer schneeweissen Masse verdichtet, welche anfangs vollständig in Alkalien löslich ist, doch diese Eigenschaft, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, mehr und mehr verliert, indem es nach Art anderer Mercaptane in ein Disulfid übergeht (siehe unten). Zur Analyse diente die Bleiverbindung, welche durch Zusammengiessen heisser, essigsaurer Lösungen von Mercaptan und Bleiacetat in Gestalt dunkelrothbrauner, mikroskopischer Krystalle von der Formel $(C_{12}H_9S)_2Pb$ entsteht, für welche sich berechnet Pb 35.81; gefunden wurde 35.42 pCt.

Das Quecksilbermercaptid bildet eine weisse, krystallinische Fällung. Diphenylmercaptan löst sich in Alkohol, Eisessig und Aether,

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1871, 259.

leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff und zeigt den Schmelzpunkt von 110—111°.

Diphenylsulfid, $(C_{12}H_9)_2S$. Bei der trockenen Destillation von Bleidiphenylmercaptid verdichtet sich im Retortenhalse ein bald erstarrendes Oel, welches aus Eisessig in grossen, glänzenden Blättchen anschießt, die bei 171—172° schmelzen. In der Retorte verbleibt ein Rückstand von Bleisulfid, so dass der Verlauf der Zersetzung durch folgende Gleichung gegeben ist:



Dem entsprechend ergab die Elementaranalyse des neuen Körpers:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 85.21 | 85.21 |
| H | 5.53 | 5.32. |

Die Verbindung ist mässig löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Dipbenzylsulfon, $(C_{12}H_9)_2SO_2$, wird erhalten durch Oxydation des Diphenylsulfids, $(C_{12}H_9)_2S$, mittelst Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung (unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure, um den Manganniederschlag, der durch Filtration nur schwierig zu beseitigen ist, aufzulösen). Das Oxydationsprodukt bildet farblose, zu Büscheln vereinte Blättchen, welche bei 214—216° schmelzen, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Aether löslich sind. Der Körper ergab bei der Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 77.95 | 77.84 |
| H | 4.87 | 4.86. |

Eine mit dem beschriebenen Sulfon offenbar identische Verbindung, deren völlige Reinigung trotz vielfältiger Versuche nicht gelang (Smp. 206°) liess sich durch Erhitzen von Diphenylsulfonchlorid mit Diphenyl unter Zusatz von Aluminiumchlorid¹⁾ herstellen.

Diphenyldisulfid, $C_{12}H_9 \cdot S \cdot S \cdot C_{12}H_9$, ist das spontane Oxydationsprodukt des Diphenylmercaptans. Bequemer bereitet man es durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, welche das Mercaptan unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe in gelbliche Körnchen verwandelt. Letztere geben, aus Eisessig umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln, welche bei 148—150° schmelzen, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, sich schwieriger in Aether und Eisessig lösen.

Die Analysen ergaben:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 77.84 | 77.84 |
| H | 4.86 | 5.06 |
| S | 17.30 | 17.12. |

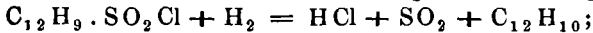
¹⁾ Otto und Beckurts, diese Berichte XI, 472, 2066.

Diphenylmonosulfinsäure, $C_{12}H_{10}.SO_2H$, wurde erhalten durch Reduction einer ätherischen¹⁾ Lösung des Monosulfonchlorids mittelst Natriumamalgam. Nach 12—24stündiger Einwirkung ist das Quecksilber mit einer dicken, weissen Kruste bedeckt, welche, vom Aether befreit, sich fast völlig in Wasser löst. Diese Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure ein weisses, feinkörniges Krystallpulver von Diphenylmonosulfinsäure fallen, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt im Zustand vollkommener Reinheit erhalten wird, wie ein Blick auf die nachstehenden Zahlen erkennen lässt:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 66.05 | 65.92 |
| H | 4.59 | 4.73 |
| S | 14.68 | 14.58. |

Das zur Analyse benutzte Material war über Schwefelsäure getrocknet, da die Sulfinsäure schon gegen 70° unter Schwärzung zersetzt wird.

Die Wirkung des Natriumamalgams auf Diphenylmonosulfonchlorid beschränkt sich nicht auf die Bildung von Sulfinsäure; gleichzeitig wird ein Theil des Chlorids im Sinne folgender Gleichung zerlegt:



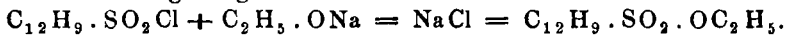
denn im Aether liess sich eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyls, in den erwähnten Krystallkrusten die Gegenwart von Natriumsulfid nachweisen.

Bei einigen Darstellungen der Monosulfinsäure in der angegebenen Weise wurde aus der ätherischen Lösung neben Diphenyl noch eine andere Verbindung in langen, farblosen, bei $73-74^{\circ}$ schmelzenden Nadeln erhalten, welche den Analysen zufolge als Diphenylmonosulfonsäureäthyläther, $C_{12}H_{10}.SO_3.C_2H_5$, anzusprechen war:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 64.12 | 64.17 | — |
| H | 5.35 | 5.51 | — |
| S | 12.21 | 12.49 | 12.71. |

Dieselbe Verbindung lässt sich durch Digestion von Diphenylmonosulfonsaurem Silber mit Jodäthyl und Aether bei 100° erhalten. Die Krystalle sind in verdünntem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol löslich.

Das Auftreten des Sulfonsäureäthers als Nebenprodukt ist auf einen Alkoholgehalt des angewandten Aethers zurückzuführen; jener bildet aus dem Natriumamalgam Natriumalkoholat, welches mit dem Sulfonchlorid wie folgt reagirt:



¹⁾ Es ist bemerkenswerth, dass bei Anwendung absolut wasserfreien Aethers keine merkliche Reduction des Sulfonchlorids einzutreten scheint.

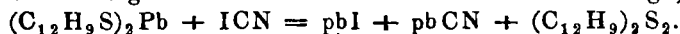
Bei dem Versuch die Diphenylmonosulfinsäure durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren wird in der That eine gewisse Menge der entsprechenden Monosulfonsäure zurückgebildet, (wie sich durch den auf Zusatz von Kupfersalz erfolgenden Niederschlag des schwerlöslichen diphenylmonosulfonsauren Kupfers zu erkennen gab), aber gleichzeitig entstehen gelbe, harzige Klümpchen, welche alsbald erstarren und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in glänzende, bei 175° schmelzende, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Nadelchen verwandelt werden; sie ergaben bei der Analyse

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 63.77 | 63.44 |
| H | 4.09 | 3.96 |
| N | 2.29 | 2.06. |

Den berechneten Werthen liegt die Formel $C_{36}H_{27}S_3O_7N = (C_{12}H_9SO_2)_3NO$ zu Grunde, welche den Körper als ein Trisulfondiphenylstickoxyd auffassen lässt, wodurch er sich der von Zuckschwerdt¹⁾ untersuchten Aethylverbindung $(C_2H_5SO_2)_3NO$ und dem von Königs²⁾ aus Benzolsulfinsäure hergestellten Körper $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5SO_2)_3NO$ an die Seite stellen würde.

Um das Diphenylsulfoeyanid, $C_{12}H_9.S.CN$, darzustellen, liessen wir eine ätherische Lösung von Jodcyan auf Diphenylmercaptanblei einige Zeit bei 100° wirken; schon beim Mischen der Componenten geht die rothe Farbe des Bleimercaptids in die gelbe des Jodbleis über. Nach vollendeter Digestion ist die Aetherschicht mit strahligen, farblosen Krystallmassen erfüllt; das Reactionsprodukt wird mit siedendem Eisessig extrahirt, welcher beim Erkalten reichliche Mengen des Disulfids $(C_{12}H_9S)_2$ (Schmelzp. $148 - 150^{\circ}$) abscheidet; das Filtrat davon giebt mit Wasser versetzt öldurchtränkte Krystallmassen, aus denen sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine gegen 84° schmelzende, stickstoffhaltige, aber augenscheinlich nicht ganz reine Substanz isoliren liess, deren Analysen ein Sulfoeyanid andeuten ohne es zu beweisen.

Die Bildung des Disulfids erklärt sich nach der Gleichung³⁾:



Diphenylmonosulfacettsäure, $C_{12}H_9.S.CH_2COOH$, entsteht durch Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge, wobei sich das schwerlösliche Salz der neuen Säure abscheidet. Man löst dasselbe in viel kochendem Wassers, versetzt mit Salzsäure und krystallisirt die abgeschiedene

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 308.

²⁾ Diese Berichte XI, 615 und 1588.

³⁾ Vgl. auch C. Clemm, Journ. pract. Chem. (2) 1, 147.

Fällung aus Alkohol um. Schmelzpunkt 169—170°. Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 68.85 | 68.61 |
| H | 4.92 | 4.88. |

Die Säure ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether.

II. Derivate der Diphenyldisulfonsäure.

Diphenyldisulfonchlorid, $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$, wird in der üblichen Weise aus dem Kaliumsalz der Disulfonsäure bereitet, doch empfiehlt es sich einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid in Anwendung zu bringen, da sonst das Reaktionsgemisch nicht zum völligen Schmelzen kommt und die Einwirkung keine vollkommene ist. Das Disulfonchlorid krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Prismen, schmilzt bei 203° unter vorangehender Bräunung, löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Die analytischen Zahlen sind:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Cl | 20.23 | 20.03 |
| S | 18.23 | 18.29. |

Das Diphenyldisulfamid, $C_{12}H_8(SO_2NH_2)_2$ (dem Monosulfamid analog gewonnen), bildet aus viel siedenden Wassers krystallisirt feine, über 300° schmelzende, weisse Nadeln, die nur wenig in Alkohol, Benzol, besser in Schwefelkohlenstoff und Aether löslich sind. Der Schwefelgehalt ergab sich zu 20.90 pCt., ber. 20.51 pCt.

Aus dem Disulfonchlorid wird durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure Diphenyldisulfhydrat, $C_{12}H_8(SH)_2$, gewonnen, welches, da es mit Wasserdämpfen nicht übergetrieben werden konnte, mit Natronlauge gelöst, durch Salzsäure abgeschieden und aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 176°, löst sich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in Benzol. Mit Bleisalzen giebt es ein braunrothes Mercaptid, welches der Destillation unterworfen, geringe Mengen eines schwach krystallinischen Körpers lieferte.

Das Diphenyldisulfhydrat enthielt an Schwefel:

29.36; gef. 29.34 pCt.S.

Diphenyldisulfacetsäure, $C_{12}H_8(S.CH_2COOH)_2$, vom Schmelzpunkt 252° wird wie die entsprechende Monoverbindung erhalten; sie bildet schiff förmige Krystalle und ist schwer in Wasser und Alkohol, fast gar nicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether. Schwefelgehalt: Ber. 19.16. Gefund. 19.51 pCt.

Bei einem Versuch, eine ätherische Lösung von Diphenyldisulfonsäure durch Natriumamalgam in eine Disulfonsäure umzuwandeln,

wurden gewisse Mengen Diphenylmonosulfinsäure und Diphenyls gewonnen: die Einwirkung des reducirenden Agens scheint somit in erster Linie die Auslösung einer Sulfongruppe zu bewirken.

Versuche, aus höher substituirtten Verbindungen des Diphenyls zu ähnlichen Körpern wie die vorangehenden zu gelangen, sind bereits im Gange.

109. Victor Meyer: Einige Versuche über die Dampfdichten der Alkalimetalle.

(Eingegangen am 25. Februar 1880.)

Seit längerer Zeit habe ich mich bemüht, die noch unbekanntten Dampfdichten des Kaliums und Natriums zu ermitteln. Nach Anstellung einer grossen Anzahl von Versuchen brach ich die Arbeit ab, mit dem Ergebnisse, dass dies Ziel zur Zeit nicht erreichbar ist, weil das geeignete Material für die Herstellung von Gefässen für diesen Zweck noch nicht gefunden ist. Dies Ergebniss stützt sich auf Beobachtungen, die im Folgenden besprochen werden sollen.

Die ersten Versuche, die Dampfdichte des Kaliums zu bestimmen, stellte Mitscherlich¹⁾ im Jahre 1834 an. Er verdampfte Kalium im böhmischen Glasrohr, fand aber, dass das Glas zerstört wurde. Das Gleiche constatirte 1871 Rieth²⁾ und er gab die Versuche auf, nachdem er auch im Kupferrohr keine entscheidenden Resultate erhalten können. Bald darauf versuchten Dewar und Dittmar³⁾ durch Anwendung eines eisernen Gefässes zum Ziele zu kommen, doch ist Eisen, wie Dewar und Scott später⁴⁾ mittheilten, ebenfalls nicht anwendbar, da es die Dämpfe der Alkalimetalle unter Bildung von Legirungen absorbirt. — Ich meinerseits versuchte zunächst Natrium im Porzellangefässe in einer Stickgasatmosphäre zu verdampfen, fand indessen, dass das Porzellan durch Natriumdämpfe in eine schwarze Masse verwandelt ward. — Ich nahm nun die Erhitzung des Metalls in Gefässen mit silbernen Wandungen vor. Ein Gefäss, wie sie zur Bestimmung der Dampfdichte durch Gasverdrängung dienen, aus böhmischem Glase gefertigt, ward inwendig (nach dem vortrefflichen Verfahren von Martin und Reichardt) stark versilbert und, mit Stickstoff gefüllt, zur Rothgluth erhitzt. Ein Stückchen blankes Natrium, das aus einer sorgfältig gereinigten, frisch angeschnittenen Barre mittelst des Eimerchen selbst rasch herausge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 12, 173.

²⁾ Diese Berichte IV, 807.

³⁾ Chem. News 27, 121.

⁴⁾ Chem. News 40, 293.