

554. Ludwig Gattermann: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem 14. Hefte der diesjährigen Berichte S. 2260 lenkt Hr. Schüpphaus die Aufmerksamkeit auf ein bei der Chlorirung von siedendem Toluol in einer Göttinger chemischen Fabrik in grösseren Quantitäten gebildetes, vermuthlich neues Dichlortoluol. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers zu Ende geführt und denselben als das von Liebermann und Homeyer¹⁾ schon früher in einem ganz gleichen Falle erhaltene Tolantetrachlorid erkannt. Das Resultat meiner Untersuchung würde von mir ohne den eingangs erwähnten Zwischenfall nicht veröffentlicht worden sein; so aber mag dasselbe als ein weiteres bestätigendes Beispiel für die condensirende Einwirkung des Chlors auf siedende Benzolkohlenstoffe unter bestimmten vorhandenen Bedingungen dastehen.

Was die physikalischen Eigenschaften, sowie den Schmelzpunkt u. s. w. meines Tolantetrachlorids anbelangt, so befinden sie sich in voller Uebereinstimmung mit den Angaben Liebermann's. Eine Verbrennung mit Bleichromat führte zu den Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$	
C	52.5	52.72 pCt.
H	3.13	3.36 »

Die Chlorbestimmungen entsprechen, wie aus der Mittheilung von Schüpphaus hervorgeht, ebenfalls der procentischen Zusammensetzung des Tolantetrachlorids. Es kann demnach kein Zweifel herrschen, dass in dem fraglichen Körper wirklich Tolantetrachlorid vorliegt.

Göttingen, Universitätslaboratorium, November 1884.

555. A. G. Ekstrand: Ueber ein Sulfoxyd der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 10. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der Darstellung des Naphtonitrils aus einem Gemenge von α - und β -naphtalinsulfonsaurem Kalium und Ferrocyanalkalium unter Benutzung des früher²⁾ von mir beschriebenen Destillationsgefässes habe ich einen eigenthümlichen Körper erhalten, der bisher von den Chemikern wahrscheinlich übersehen worden ist, was bei der überaus geringen Ausbente an dem genannten Körper nicht befremden kann.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1972.

²⁾ Diese Berichte XVII, S. 1600.

Bei der Umdestillirung des rohen Nitriles setzten sich aus dem höchstsiedenden Theil des Destillates weisse glänzende Krystalle ab, die gegen 102° C. schmolzen und schwefelhaltig aber stickstofffrei waren. Es stellte sich bald heraus, dass diese Krystalle ein Gemenge zweier Verbindungen enthielten, die sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol trennen liessen. Die eine trat in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 111° (uncorr.) auf; die andere in Blättern vom Schmelzpunkt 148° . Die Ausbeute war, wie oben angedeutet, sehr gering, besonders von der letztgenannten, die daher wegen Mangels an Material nicht untersucht werden konnte.

Der bei 111° schmelzende Körper war sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol auch in warmem Eisessig und Alkohol. Aus einer warmen Alkohollösung schied er sich beim Erkalten in wohlausgebildeten farblosen Krystallnadeln heraus.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{30}H_{20}SO$	$(C_{10}H_7)_3SOH$
C	83.5	—	84.1	83.7 pCt.
H	5.1	—	4.7	5.1 »
S	—	7.9	7.5	7.4 »

Gemäss dieser Analyse hat man somit die Wahl zwischen den beiden Körpern $C_{30}H_{20}SO$ und $(C_{10}H_7)_3SOH$; die letztere Formel ist die eines Trinaphthylsulfinhydrates; mit einer solchen Auffassung stehen jedoch die Eigenschaften des Körpers nicht im Einklang; er war nämlich unlöslich in Säuren und Alkalien und die Gegenwart einer Hydroxylgruppe daher von vornherein sehr unwahrscheinlich, was noch mehr durch seine völlige Indifferenz zum Essigsäureanhydrid bestätigt wurde.

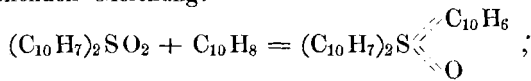
Bei einem Versuche wurde der Körper mit dem Anhydrid unter Rückflusskühler eine Stunde erhitzt, ohne eine merkbare Veränderung zu erleiden; bei einem anderen wurde er mit dem Anhydrid im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt und doch war kein Acetat gebildet; denn beim Erkalten krystallisirte der Körper mit dem Schmelzpunkt 111° unverändert aus.

Es bleibt also nur die Formel $C_{30}H_{20}SO$ übrig, und diese wurde auch durch die Bromverbindung bestätigt. Das Sulfoxyd liess sich nämlich sehr leicht bromiren, indem es in Schwefelkohlenstoff gelöst mit etwas Jod und Brom versetzt wurde und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Das Lösungsmittel wurde nachher verdunstet und der Rückstand mit schwefligsaurem Wasser gewaschen. Aus einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff schoss die Verbindung beim Verdunsten des letzteren in wohlausgebildeten farblosen Nadeln an, die nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 182° (uncorr.) schmolzen

	Gefunden			Berechnet für $C_{30}H_{17}Br_3SO$
	I.	II.	III.	
C	53.9	—	—	54.1 pCt.
H	2.9	—	—	2.6 »
Br	—	36.6	—	36.1 »
S	—	—	4.8	4.8 »

Diese Bromverbindung löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer dagegen in Alkohol und Eisessig.

Was die nähere Constitution des Sulfoxydes $C_{30}H_{20}SO$ anbetrifft, kommen wahrscheinlich Reste von drei Naphtalingruppen darin vor und mag es vielleicht der eigenthümlichen Reduktion eines schon vorhandenen Dinaphtylsulfons seine Entstehung verdanken, etwa im Sinne der nachstehenden Gleichung:



das heisst, es wäre ein Naphtylendinaphtylsulfoxyd. Sein Verhalten zur Chromsäure und Salpetersäure scheint in der That anzudeuten, dass der eine Naphtalinrest leicht abgespalten werden kann und daher eine besondere Stellung im Moleküle einnimmt.

Dinaphtylsulfoxyd.

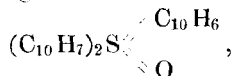
Das Naphtylendinaphtylsulfoxyd wurde in Eisessig gelöst und die Lösung einige Zeit mit Kaliumdichromat erhitzt und sodann mit Wasser versetzt. Der dabei entstehende krystallinische Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten der concentrirten Lösung in schwach röthlichen Prismen, deren Schmelzpunkt gegen 162° (uncorr.) lag. Die Farbe der Krystalle rührte wahrscheinlich von einer Verunreinigung her, weil sie durch Umkrystallisiren schwächer wurde.

	Gefunden		Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO$
	I.	II.	
C	78.8	—	79.4 pCt.
H	4.8	—	4.6 »
S	—	10.9	10.6 »

Dieses Sulfoxyd ist meines Wissens der erste bis jetzt bekannte Repräsentant der Sulfoxyde oder Thionyle in der aromatischen Reihe. Weil bei der ursprünglichen Destillation, wobei das Naphtylendinaphtylsulfoxyd sich gebildet hatte, ein Gemenge von α - und β -naphtalinsulfonsäure vorhanden war, ist es natürlich ganz unentschieden, ob die beiden Naphtylgruppen im obigen Dinaphtylsulfoxyd α - oder β -Naphtyl sind. Das mir zu Gebote stehende Material reichte eider nicht hin, um die Eigenschaften des Sulfoxydes zu erforschen.

Dinitronaphtylsulfid.

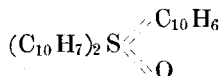
Salpetersäure übte auf das Naphtylendinaphtylsulfoxyd eine noch weitergreifende Einwirkung aus: Das Sulfoxyd,



wurde mit einer Säure von 1.21 specifischem Gewicht im zuge-schmolzenen Rohre 3 bis 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Die erhaltene gelbe Substanz war unlöslich in Alkalien und beinahe unlöslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, und wurde daher aus kochendem Eisessig umkrystallisirt; wobei sie in kleinen goldgelben Prismen vom Schmp. 230—231° (uncorr.) erhalten wurde. Die Löslichkeit in Eisessig war übrigens sehr gering, sogar beim Kochen. Die Ausbeute an dem neuen Körper schien sehr gross zu sein.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{S}$
C	—	—	64.1	63.8 pCt.
H	—	—	3.7	3.2 »
N	—	7.7	—	7.4 »
S	8.9	—	—	8.5 »

Es wird schwer sein eine andere Formel den gefundenen Zahlen besser anzupassen. Immerhin beweisen die Analysen zur Genüge, dass das Naphtylendinaphtylsulfoxyd durch die Salpetersäure zerspalten und der bleibende Rest nitriert worden ist, wobei auffälliger Weise ein nitriertes Naphtylsulfid aus dem Oxydations- und Nitirungsprocesse hervorgegangen ist. Unter diesen Verhältnissen wäre es natürlich von Interesse gewesen die salpetersaure Mutterlauge des Dinitronaphtylsulfides zu untersuchen, um so mehr weil beim Oeffnen des Rohres der Gasdruck sehr gering war und daher die vollständige Verbrennung der im



angenommenen Naphtylengruppe C_{10}H_6 nicht wohl anzunehmen sei. Beim Extrahiren der Mutterlauge mit Aether und Verdunstung des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und zu weiteren Versuchen nicht hinreichte.

Die obige Untersuchung, obwohl sehr lückenhaft, hat doch die Existenz und einige eigenthümliche Verhältnisse des von mir als Naphtylendinaphtylsulfoxydes bezeichneten Körpers dargethan. Die Frage, was für Naphtylgruppen darin eingehen, wäre dadurch leicht entschieden, wenn das α - oder β -Naphtylsulfid ein mit dem obigen identisches Dinitroderivat lieferte.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1884.