

In der chemischen Wirkung ist also das Maignen-Filter dem Filter von Chamberland weit überlegen. Die feste Substanz wird auf etwa $\frac{1}{3}$ vermindert, Ammoniak und salpetrige Säure werden, wenn auch nicht vollkommen entfernt, doch erheblich verringert und sehr beachtenswerth ist die fast vollkommene Entfernung der organischen Substanzen und die vollständige Entfernung des Eisens. Ebenso wird Blei von diesem Filter vollkommen zurückgehalten. Eine concentrirte Lösung von Bleiacetat, welche mit Schwefelwasserstoff einen starken schwarzen Niederschlag gab, zeigte nach dem Filtriren keine Spur einer Bleireaction. Auf die Chloride scheint auch dieses Filter ohne Wirkung zu sein.

Das Maignen-Filter verdient auch noch in einer anderen Beziehung unsere Beachtung, und zwar zum Entkalken und Weichermachen von hartem Wasser. Die obigen Zahlen zeigen, dass etwa $\frac{3}{4}$ oder mehr von dem Kalk- und Magnesiumgehalte entfernt wird.

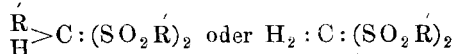
Zütphen (Holland).

306. Robert Otto und Wilhelm Otto: Ueber die Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf trihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der Eine von uns hat kürzlich in Veranlassung einer Veröffentlichung des Hrn. Emil Fromm¹⁾, wonach aus den Halogensubstituten der dem Typus:



angehörenden Disulfone durch kochende Kalilauge die Sulfone leicht regenerirt werden, ein Gesetz entwickelt, welches sich auf Grund von Versuchen ergeben hat, über die Hr. Engelhardt im Begriffe steht, ausführlichen Bericht zu erstatten²⁾. Nach diesem Gesetze tauschen Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und

¹⁾ Zur Kenntniss der Disulfone; diese Berichte XXI, 185.

²⁾ Robert Otto: Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogen-substituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten. Diese Berichte XXI, 652. Auch R. Otto: Zur Kenntniss des Methylenchlorphenylsulfons. Diese Berichte XXI, 658.

deren Ester, welche die Halogenatome an ein Kohlenwasserstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nur das eine jener gegen RSO_2 aus, für das zweite Halogenatom aber bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff ein ¹⁾. Diese eigenthümliche und seltene Art von Reduktion findet darin ihre Erklärung, dass gleichzeitig ein Oxydationsprocess vor sich geht, bei welchem sogar ein Theil des zurückgebildeten Sulfons unter Entstehung von Schwefelsäure zerstört wird. So reagiren z. B. Methylenjodphenylsulfon: $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und benzolsulfinsaures Natrium in Weingeist aufeinander unter Bildung von Methylphenylsulfon, Phenylsulfhydrat, Phenyldisulfid, Aethyläther, Jodwasserstoffsäure, freiem Jod, Benzolsulfonsäure, Jodnatrium, jodsaurem Natrium, benzolsulfonsaurem Natrium und Natriumsulfat. Diesem Gesetze entsprechend verhält sich auch benzolsulfinsaures Natrium gegen das Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons: $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$. Dieses wird durch das sulfinsaure Salz keineswegs in das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, d. i. Triphenylsulfondimethylaceton: $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sondern in symmetrisches Diphenylsulfonaceton: $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, unter Bildung von Bromnatrium und benzolsulfonsaurem Natrium übergeführt.

Naturgemäss warf sich nun die weitere Frage nach dem Verhalten von trihalogensubstituirten Verbindungen, in welchen die Halogene an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, gegen sulfinsaure Alkalien auf und so haben wir denn das Verhalten der sulfinsauren Salze zunächst gegen Chloroform, Methylchloroform und Benzotrichlorid durch Versuche festgestellt. Es möge uns gestattet sein, über diese im Nachstehenden Bericht zu erstatten.

¹⁾ Für die α -Dihalogensubstitute der Propionsäure ist das Gesetz so zu verstehen, dass — wie unten gezeigt werden wird — ein Disulfon entsteht, aber nicht das dem Substitute entsprechende Aethylidendiphenylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sondern das symmetrische Aethylendiphenylsulfon, so dass also nur das eine Phenylsulfonradikal an diejenige Stelle tritt, welche das ersetzt werdende Chloratom in der ursprünglichen Verbindung einnimmt, das zweite aber für ein Wasserstoffatom der Methylengruppe eintritt, wahrschein-

lich nachdem zuvor auf dem Wege molekularer Umlagerung aus:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{Cl} \\ \searrow \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$$

die isomere Verbindung:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H}_2 \\ \searrow \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$$
 gebildet wurde. Diese hat den Cha-

rakter eines Alkoholchlorids und giebt mit benzolsulfinsaurem Natrium leicht Aethylendiphenylsulfon, jene wird durch das Agens zu Aethylphenylsulfon reducirt. Näheres hierüber demnächst bei ausführlicher Mittheilung der Versuche von Hrn. Engelhardt.

I. Chloroform und benzolsulfinsaures Natrium.

Die Verbindungen wirken weder unter gewöhnlichem Druck, noch in geschlossener Röhre auf einander ein. Sie wurden im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. in einer Röhre eingeschlossen in Weingeist 8 Stunden auf beiläufig 160° erhitzt. Es hatte sich auch nicht die kleinste Menge Chlornatrium gebildet, wie überhaupt die Verbindungen völlig unverändert in der weingeistigen Lösung enthalten waren.

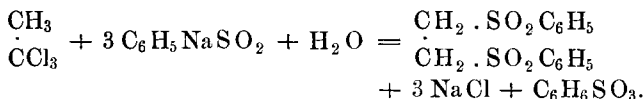
II. Methylchloroform und benzolsulfinsaures Natrium.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Verbindungen unter gewöhnlichem Druck bei Wasserbadwärme in alkoholischer Lösung nicht aufeinander einwirken, wurden dieselben im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. in Weingeist gelöst in geschlossener Röhre auf beiläufig 130 — 140° 8 Stunden erhitzt. Nun hatte Reaction stattgefunden. Nachdem von der sauer reagirenden Flüssigkeit, die deutlich nach Phenylsulfhydrat roch, der Alkohol durch Erwärmen grösstentheils entfernt war, schied sich auf Zusatz von Wasser eine reichliche Menge eines krystallinischen Productes — X — ab, das im wesentlichen aus Aethylendiphenylsulfon: $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$, bestand und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unschwer in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte. Es bildete dann kleine glänzende Nadeln, die bei 179 — 180° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem Sulfon, welches der Eine von uns durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylenbromid erhalten und in Gemeinschaft mit A. Danköehler eingehend untersucht hat¹⁾.

Durch Einwirkung von wässriger Kalilauge z. B. wurde es unter Abspaltung der einen Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ als Sulfinsäuresalz in Phenylsulfonäthylalkohol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ verwandelt, welcher seinerseits durch Behandlung mit Benzoylchlorid leicht in den bei 124 — 125° schmelzenden Benzoësäureester: $\text{C}_6\text{C}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\}$ übergeführt werden konnte. Das Filtrat von dem Wasserunlöslichen — X — enthielt, ausser Chlornatrium und kleinen Mengen Natriumsulfat, freie Benzolsulfonsäure und benzolsulfonsaures Natrium. Das daraus dargestellte Sulfonsäuresalz gab mit Phosphorchlorid ein öliges Chlorid, welches durch wässriges Ammoniak sich leicht in bei 149° schmelzendes Benzolsulfonsäureamid verwandeln liess.

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXI, 171 und 321.

Demnach verläuft die Reaction im wesentlichen nach der Gleichung:

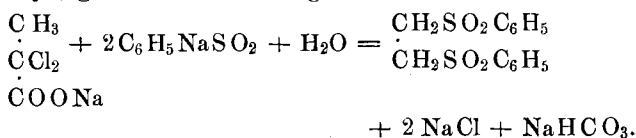


Aus dem Methylchloroform entsteht somit bei Wechselwirkung mit sulfinsaurem Alkali allerdings ein Diphenylsulfonsubstitut, indem für zwei Chloratome des Methylchloroforms zwei Alkylsulfonradicale, für das dritte Chloratom ein Wasserstoffatom eingetauscht werden, aber es ist zu bemerken, dass nur das eine Alkylsulfonradical an diejenige Stelle tritt, welche das ersetzt werdende Chloratom in der Muttersubstanz einnimmt, dass das andere hingegen in die Methylengruppe eintritt. So resultirt denn in Folge einer Atomwanderung ein Sulfon, welches als ein Substitut der Verbindung: $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$, oder, directer,

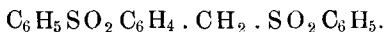
des Aethylenchlorids, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$, angesehen werden kann, das symmetrische Aethylendiphenylsulfon, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Im Grunde genommen findet hiernach ein Vorgang statt, welcher dem in der früheren Mittheilung entwickelten, zwischen Dihalogen-substituten, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, und sulfinsauren Salzen sich vollziehenden analog ist. Wie sich nur eins von den Chloratomen jener Verbindungen durch RSO_2 bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen ersetzen lässt, das andere aber, indem gleichzeitig ein Oxydationsprocess sich vollzieht, gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, so tritt auch nur an die Stelle des einen der drei Chloratome der in Rede stehenden Trisubstitute RSO_2 , an die Stelle der beiden anderen aber eine äquivalente Menge Wasserstoff, so dass das Radical CCl_3 in $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ verwandelt wird. Für den neben diesem Processe sich vollziehenden Oxydationsvorgang spricht das nachgewiesene Vorkommen von Schwefelsäure und Benzolsulfonsäure unter den Producten der Einwirkung von Methylchloroform und benzolsulfinsaurem Natrium, sowie auch die geringe Ausbeute an Aethylendiphenylsulfon.

Eine ähnliche interessante molekulare Umlagerung hat Hr. Engelhardt bei seinen Versuchen der Einwirkung von α -dichlorpropionsaurem Natrium und benzolsulfinsaurem Natrium beobachtet. Beide Verbindungen zersetzen sich in wässriger Lösung unter Bildung von namhaften Mengen Aethylendiphenylsulfon und unter Austritt von Kohlendioxyd, gemäss der Gleichung:



Wenn, wie wir angenommen haben, die Bildung eines Disulfons, des Aethylendiphenylsulfons, aus Aethylchloroform und benzolsulfinsaurem Natrium, wesentlich auf die Möglichkeit einer Atomwanderung zurückgeführt werden darf, so musste bei Wechselwirkung dieses Salzes mit einem Trihalogensubstitute, welches die Bedingungen zu einer solchen Atomwanderung nicht bietet, ein Monophenylsulfonsubstitut resultiren. Und dem ist in der That so. Lässt man benzolsulfinsaures Natrium auf Benzotrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, einwirken, so entsteht schliesslich Benzylphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, keineswegs aber ein Diphenylsubstitut von der Formel:

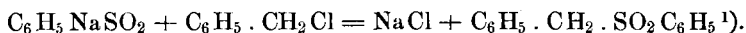


III. Benzotrichlorid und benzolsulfinsaures Natrium.

Die Verbindungen wurden im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Es schied sich alsbald reichlich Chlornatrium ab, indem die Flüssigkeit gleichzeitig stark saure Reaction annahm, Lakmus anfangs röthete, dann bleichte. Zur Neutralisation der entstehenden freien Sulfinsäure u. s. w. wurde von Zeit zu Zeit Aetznatron hinzugefügt. Als nach einigen Tagen die Flüssigkeit neutral blieb, wurde dieselbe mit Wasser versetzt und so lange der Destillation unterworfen, als mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen. Das in Wasser Unlösliche des Destillates bestand aus unverändert gebliebenem Benzotrichlorid, etwas Thiophenol, namentlich aber aus Benzaldehyd. Letzteres liess sich in dem Producte durch Stehenlassen desselben an der Luft leicht nachweisen. Es schied in Folge der Oxydation Benzoëssäure in reichlicher Menge ab. Der wässrige Destillationsrückstand enthielt, ausser einem wasserunlöslichen krystallinischen Producte — X — benzolsulfinsaures und benzolsulfonsaures Natrium, benzoësaures Natrium und schwefelsaures Natrium. Die Benzolsulfinsäure wurde durch die Mercaptanreaction, die Benzolsulfonsäure durch Ueberführung in ihr Chlorid und Amid, die Benzoëssäure durch Ausziehen der schwefelsauren Lösung mit Aether und Destillation mit den Wasserdämpfen nachgewiesen. Sie schmolz bei 120° . Das in Wasser unlösliche Product — X — wurde durch fractionirte Krystallisation in einen bei 147° schmelzenden halogenfreien Antheil und mehrere andere chlorhaltige Producte zerlegt.

Die erste dieser Fractionen bildete glasglänzende Nadeln mit pyramidalen Endflächen und grade auslöschend, deshalb wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehörend. Sie schmolzen bei $146-147^{\circ}$, waren in Wasser nicht, reichlich dagegen in siedendem Alkohol löslich und erwiesen sich als Benzylphenylsulfon: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Dieselbe Verbindung erhielten wir synthetisch durch Erhitzen äquimole-

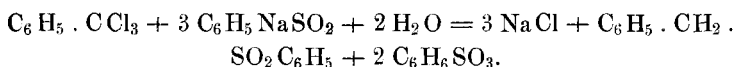
cularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid während einiger Stunden in Alkohol am Rückflusskühler, nach Gleichung:



Was die anderen Fractionen anbelangt, welche aus dem wasserunlöslichen Reactionsproduct — X — abgeschieden wurden, so waren diese, wie gesagt, chlorhaltig und bestanden unzweifelhaft aus Gemengen von Benzylphenylsulfon und dessen Mono- und Dihalogensubstitute. Eine dieser Fractionen, die, aber nicht glatt, bei 169^0 schmolz²⁾, enthielt 18.9 pCt. Chlor. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ verlangt 23.6 pCt. und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CClH} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 13.3 pCt. Chlor.

Die Annahme, dass hier solche Gemenge vorlagen, wird nun dadurch bewiesen, dass sich dieselben durch Behandlung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unschwer zu bei 147^0 schmelzendem Benzylphenylsulfon reduciren liessen, wobei ein Theil des regenerirten Sulfons unter Bildung von Schwefelsäure zerstört wurde (s. oben). Die Ausbeute an Benzylphenylsulfon war demnach hier eine geringe, wie auch die Menge dieser Verbindung, welche unmittelbar aus dem wasserunlöslichen Producte X der Wechselwirkung von Benzotrìchlorid und sulfinsaurem Salze isolirt werden konnte, aus gleichem Grunde befreiflich keine grosse sein konnte.

Hiernach lässt sich der Vorgang bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und Benzotrìchlorid, wenn man, der Vereinfachung halber, annimmt, dass sich die Oxydation lediglich auf das sulfinsaure Salz erstreckt, und dass dabei nur Sulfonsäure entsteht, in die Gleichung einkleiden:



Die mitgetheilten Beobachtungen genügen, um zu entnehmen, dass es unmöglich ist, aus trihalogensubstituirt Kohlenwasserstoffen, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gelagert enthalten,

¹⁾ Vergl. R. Otto: Neue Synthese von Sulfonen. Diese Berichte XIII, 1272. — Mittelt Aluminiumchlorid (Otto und Beckurts: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden von Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen; diese Berichte XI, 2066) aus Benzylsulfonchlorid: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (Otto und Lüders: Beiträge zur Kenntniss schwefelhaltiger Benzylverbindungen; diese Berichte XIII, 1283) und Benzol haben wir das Sulfon nicht erhalten können. Es resultirte ausser grossen Mengen harziger Producte nur ein dickköliges, schwach nach Diphenyl riechendes Product.

²⁾ Sie fing schon bei 150^0 etwa an zu schmelzen und bestand aus milchweissen Krystallkrusten, die erst bei 120 facher Vergrösserung doppeltbrechende, schiefrhombische Blättchen erkennen liessen.

durch Einwirkung von sulfinsaurem Alkali Trisulfone zu erhalten, dass dabei vielmehr nur an die Stelle des einen Halogenatoms RSO_2 tritt, die beiden anderen Halogenatome aber durch Wasserstoff ersetzt werden, im Falle eine Atomwanderung, wie beim Benzotrichlorid, unmöglich ist¹⁾). Kann eine solche stattfinden, wie beim Methylchloroform, so entsteht ein Disulfon, in diesem Falle Aethylendiphenylsulfon. Das Eingang dieser Mittheilung für die Dihalogensubstitute nochmals ausgesprochene Gesetz greift demnach auch für die Trihalogensubstitute Platz, falls diese, wie jene, die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gelagert enthalten.

Bemerkenswerth ist endlich noch, dass, während sulfinsaurem Alkali gegenüber die drei Chloratome im Chloroform nicht reactionsfähig sich erwiesen, sie im Methylchloroform und in noch höherem Grade im Phenylchloroform, dem Benzotrichlorid, reactionsfähig sich zeigten. Eine ähnliche ungleiche Reactionsfähigkeit der Chloratome der genannten Verbindungen ergibt sich aus der theoretisch so bedeutsamen Arbeit von A. Kekulé und J. Busz, durch welche die Existenz von Orthoamiden organischer Säuren nachgewiesen wurde²⁾). Es zeigte sich nämlich, dass Piperidin auf Chloroform nur sehr langsam, leichter auf das Methylchloroform, ausnehmend leicht dagegen auf Benzotrichlorid, unter Bildung von Orthopiperidin einwirkt.

307. C. Beyer und L. Claisen: Ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

In jüngster Zeit ist von mehreren Forschern eine Reihe von That- sachen mitgetheilt worden, welche übereinstimmend darthun, dass sich unter Umständen die Phenylazo- in die Phenylhydrazidgruppe oder auch umgekehrt die letztere in die erstere umlagern kann: Körper, die aus Diazobenzolchlorid und den Natriumsalzen gewisser Methylen-

¹⁾ Wie oben erwähnt wurde, giebt, in Uebereinstimmung hiermit, sulfinsaures Salz mit dem Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons nicht das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, sondern symmetrisches Diphenylsulfon- acetone.

²⁾ Ueber Orthoamide des Piperidins, Diese Berichte XX, 3246.