

Die analogen Verbindungen sind bereits aus einigen Senfölen der Fettreihe gewonnen und analysirt worden.

Was die Nomenclatur derselben anlangt, so dürfte es sich empfehlen, unter Beibehaltung der von E. Fischer gewählten Bezeichnungsweise die Isomeren durch beigefügte Zahlen zu kennzeichnen. Schreibt man die Stammsubstanz, das Thiosemicarbazid, im Sinne folgenden Formel-

bildes:  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , so ist der von E. Fischer und Besthorn

dargestellte Körper: 1. Phenylthiosemicarbazid, die neue Verbindung: 4. Phenylthiosemicarbazid zu benennen.

Die in Rede stehenden 4. Alkylthiosemicarbazide sowie ihre bisher dargestellten Derivate zeichnen sich durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Mit Aldehyden liefern sie Condensationsproducte, welche aus gleichen Molekülen der Componenten durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden sind.

Eigenartig gestaltet sich die Einwirkung von z. B. Ameisensäure. Während in der Methyl- und Allylreihe — in letzterer arbeitet auf meine Veranlassung Hr. stud. Hempel — unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zunächst die Formylverbindungen erhalten werden, geht bei Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen die Reaction in der Phenylreihe weiter, und man gelangt unter Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser zu einer sauerstofffreien Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ , für welche demnach eine ringförmige Constitution angenommen werden muss. In ähnlicher Weise entsteht aus dem 4. Phenylthiosemicarbazid durch Behandlung mit Benzoylchlorid nicht ein Benzoylderivat, sondern eine um ein Molekül Wasser ärmere, sauerstofffreie Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ .

Ich hoffe, nach eingehendem Studium dieser Verbindungen in nicht allzulanger Zeit der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können und möchte mir nur durch vorstehende Angaben das ungestörte Weiterarbeiten nach der angedeuteten Richtung hin sichern.

## 526. F. Krafft und W. Vorster: Ueber Umwandlung des Diphenylsulfons in Diphenylsulfid und Diphenylselenid.

(Eingegangen am 26. November.)

Da wir durch die Freundlichkeit des »Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim« über beträchtliche Mengen von Diphenylsulfon (Sulfo-benzid)  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  verfügten, haben wir diese von Mitscherlich entdeckte Substanz der Einwirkung verschiedener Reagentien unterworfen, um von ihr zum Phenylsulfid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und gleich-

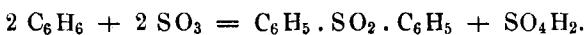
zeitig zu einer Reduktionsmethode für die Sulfone zu gelangen. Im Schwefel fand sich sehr bald dasjenige Reagenz, mit Hülfe dessen man Sulfobenzid unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Phenylsulfid überführen kann, welches letztere so kilowise darstellbar ist. Obwohl nun die erforderliche hohe Reactionstemperatur einer allgemeinen Anwendbarkeit des Schwefels bei minder beständigen Sulfonen hinderlich ist, so hätte man doch vielleicht nach Vorstehendem annehmen dürfen, dass die aufgeworfene Frage in Betreff der Reduction der Sulfone wenigstens im genannten Falle ihre experimentelle Beantwortung gefunden habe und dass der Sulfogruppe aller Sauerstoff beim Erhitzen mit Schwefel durch diesen entzogen worden sei. In Widerspruch zu einer solchen naheliegenden Erklärung trat aber bald die auffallende Wahrnehmung, dass gelber Phosphor trotz seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff das Diphenylsulfon selbst bei 250° ganz unverändert lässt.

Hiernach schien der obige Process wesentlich auf der eigenartigen Natur des Schwefelatoms zu beruhen, das im Gegensatz zum Phosphor leicht auf die ihm unter den verschiedensten Gesichtspunkten nabestehende Sulfogruppe einwirkt. Und es ergab sich in der That, dass auch das Selen, im periodischen System der Nachbar des Sauerstoffs und des Schwefels, wenn man es mit Diphenylsulfon, im Verhältniss von 1 Atom Selen zu 1 Molekül des Sulfons, unter gewöhnlichem Druck erhitzt, der Sulfogruppe zwar nicht den Sauerstoff entzieht, wohl aber diese Gruppe vollständig verdrängt: man gelangt so, mit recht guter Ausbeute, vom Diphenylsulfon  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  zum Phenylselenid  $C_6H_5 \cdot Se \cdot C_6H_5$ .

Dem Anscheine nach erfolgen diese Metamorphosen in der Art, dass Schwefel und Selen sich mit dem Sulfon zu leicht zersetzbaren Körpern, möglicherweise zu  $C_6H_5 \cdot S_2O_2 \cdot C_6H_5$  und  $C_6H_5 \cdot SeSO_2 \cdot C_6H_5$ , verbinden und diese letzteren in der Wärme einer wie der andere alsbald unter Abtrennung von Schwefeldioxyd sich zersetzen, sodass im ersten Falle Phenylsulfid, im zweiten dagegen Phenylselenid resultirt. Eine Stütze findet diese Vermuthung über den vorliegenden Reactionsmechanismus weiter noch in der unten zu erwähnenden Beobachtung, dass Phenylsulfid beim Erhitzen mit Schwefel in Phenyldisulfid  $C_6H_5 \cdot S_2 \cdot C_6H_5$  übergeht.

#### Einwirkung von Schwefel auf Sulfobenzid.

Das durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol gewonnene Sulfobenzid, ist offenbar wie auch andere aromatische Sulfone ein Condensationsproduct der zunächst entstehenden Benzolsulfosäure mit einem weiteren Molekül Benzol, nach der aus quantitativen Versuchen des Einen von uns sich ergebenden Endgleichung:

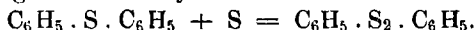


Eine Destillation und Auskochen des gepulverten Products mit Alkohol, besser noch eine Krystallisation aus demselben, genügen zur Reinigung des Sulfobenzids: es schmilzt dann bei  $128^{\circ}$  und siedet unter 18 mm bei  $232.5^{\circ}$ .

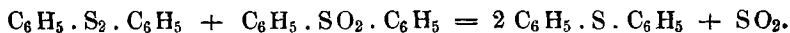
Erhitzt man Sulfobenzid (1 Mol.) mit Schwefel (1 Atom) in einer Retorte, und zwar unter gewöhnlichem Druck, dann erfolgt in der Nähe der Siedetemperatur bald lebhaftere Entwicklung von Schwefeldioxyd und der Process verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:



Destillirt man, sobald die Entwicklung von schwefeliger Säure nachgelassen hat, in die Vorlage über und rectificirt das entstandene Phenylsulfid sodann im stark luftverdünnten Raume, so erhält man daneben noch das höher siedende Phenyldisulfid vom Schmelzpunkt  $60^{\circ}$ . Wie ein Sonderversuch zeigte, ist dieses Phenyldisulfid ein secundäres Product, das seine Entstehung wohl nur der Anlagerung von Schwefel an das zuerst gebildete Phenylsulfid verdankt:



Durch Erhitzen von reinem Phenylsulfid mit Schwefel, nach den Gewichtsverhältnissen der vorstehenden Gleichung, während etwa 3 Stunden bis zum gelinden Sieden der Mischung erhält man nämlich ein Product, aus dessen unter 15 mm zwischen  $185 - 205^{\circ}$  siedender und theilweise erstarrender Hauptfraction das Phenyldisulfid sich in reichlicher Menge abscheiden lässt. Aus Weingeist umkrystallisirt hat es den richtigen Schmelzpunkt und destillirt unter 15 mm bei  $190^{\circ}$  bis  $192^{\circ}$  über. Natürlich ist bei Einwirkung des Schwefels auf Sulfobenzid, unter Anwendung der obigen Mengenverhältnisse, in Folge der Entstehung von Phenyldisulfid, eine äquivalente Menge von Sulfobenzid unangegriffen geblieben und in dem höchst siedenden Antheil des rohen Phenylsulfids enthalten. Man ist indessen im Stande, die Bildung des Phenyldisulfids und das Zurückbleiben vom Sulfobenzid selbst, bei der Umsetzung des letzteren mit 1 Atom Schwefel, zu vermeiden oder doch auf ein Minimum zu beschränken; denn gleiche Moleküle Phenyldisulfid und Sulfobenzid zersetzen sich schon bald, wenn man ihre Mischung im offenen Gefäss zu gelindem Sieden, also über  $300^{\circ}$ , erhitzt, zum weitaus grössten Theil nach der Gleichung:



Mit Rücksicht hierauf verfährt man zur möglichst vortheilhaften Umwandlung des Sulfobenzids durch Schwefel in Phenylsulfid folgendermaassen. Nachdem man Sulfobenzid und Schwefel, in den obigen Verhältnissen, während mehrerer Stunden erhitzt hat, lässt die Entwicklung von Schwefeldioxyd besonders auch deshalb nach, weil das nun schon vorwiegende Phenylsulfid (Sdp.  $292^{\circ}$ ) die Siedetemperatur der Mischung soweit herabdrückt, dass die Reaction aufhört. Destillirt

man aber nunmehr das Phenylsulfid langsam ab, dann steigt allmählich der Siedepunkt des Rückstandes wieder, und es findet erneute Reaction und weitere Bildung von Phenylsulfid, namentlich auch im Sinne der letzten obigen Gleichung, statt. Solange dieses wiederum der Fall ist, destillirt man nicht weiter ab, sondern erhitzt nur bis zur Entwicklung von Schwefeldioxyd; erst wenn diese nochmals stockt, wird das neugebildete Phenylsulfid übergetrieben und mit dem ersten Destillat vereinigt. Durch nochmalige Wiederholung eines derartigen Verfahrens erhält man, bei sorgfältiger Absonderung des Phenylsulfids, dieses aus dem Diphenylsulfon mit einer Ausbeute von etwa 75 pCt. der theoretisch möglichen und wird wahrscheinlich auch noch höhere Ausbeuten erzielen können.

Das Phenylsulfid bildete, übereinstimmend mit demjenigen anderer Darstellungen, ein farbloses, lauchartig riechendes Oel, das unter 16.5 mm bei 157—158° siedete und auch nach einigem Verweilen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}S$

Procente: C 77.42, H 5.38.

Gef. » » 77.41, » 5.70.

Das spec. Gewicht des Phenylsulfids ergab sich zu  $D_0 = 1.1300$ ;  $D_{15.2} = 1.1175$ , während Stenhouse, der die Substanz zuerst darstellte, die einfache Angabe 1.119 macht. Mit Brom gab auch das neue Präparat das in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Dibromphenylsulfid  $(C_6H_4Br)_2S$  vom Schmelzpunkt 109.5°, das schon sowohl direct aus Phenylsulfid, wie auch aus Thioanilin, durch dessen Diazoverbindung hindurch, dargestellt worden ist (diese Berichte 7, 1165).

Einwirkung von Schwefel auf  $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfon.

Erhitzt man 10 Theile Dinaphtylsulfon, vom Schmelzpunkt 177°, mit 1 Theil Schwefel, so entweicht Schwefeldioxyd und bei vorsichtig geleiteter Reaction verläuft der Process nach der Gleichung:



Das Rohproduct ging unter 15 mm bei 292—300° über, während  $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid unter demselben Druck bei 292—293° destillirt (diese Berichte 22, 821). Nach nochmaliger Rectification und dem Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Schwefelkohlenstoff oder aus Amylalkohol wurden weisse, silberglänzende Blätter erhalten, vom Schmelzpunkt 151°, wie er für  $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid angegeben ist.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{14}S$

Procente: C 83.91, H 4.89.

Gef. » » 83.95, » 4.89.

Die Umwandlung des Dinaphtylsulfons in Naphtylsulfid gelingt minder leicht und sicher, als diejenige des Diphenylsulfons in Phenylsulfid.

Ein Versuch, auch das Diparatolylsulfon  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}_2$  vermittelst Schwefel ins entsprechende Sulfid überzuführen, scheiterte theils an der Unbeständigkeit dieses Sulfons, das schon beim längeren Sieden für sich Spaltung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Toluoldämpfen erleidet; theils daran, dass beim Erhitzen mit Schwefel alsbald Einwirkung dieses letzteren auf die aliphatischen Seitenketten des Sulfons unter Verharzung und Entweichen von Schwefelwasserstoff erfolgt, der nebenher mit dem sich abspaltenden Schwefeldioxyd Wasser und Schwefel bildet. — Die Nothwendigkeit, bis zum Eintritt der Reaction, und daher sehr hoch zu erhitzen, verhinderte bisher auch die Umwandlung des Sulfons  $m\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in sein Sulfid, indem hier zwar auch die Sulfogruppen durch Schwefel eliminirt wurden, jedoch unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls, wobei Phenylsulfid, Phenylmercaptan und Phenyldisulfid als Endproducte auftraten. Bei der Annahme eines so complicirten Reactionsmechanismus, wie er oben in Vorschlag gebracht wurde, hat es nichts Befremdendes, dass vorläufig die Reaction nur für die beständigsten Sulfone zu dem gewünschten Ergebniss führte. Zu versuchen bleibt übrigens, ob nicht die oben angegebene Wechselwirkung zwischen einem Disulfid und einem Sulfon mitunter die Gewinnung des entsprechenden Sulfids gestattet.

Da das Erhitzen mit Schwefel in einzelnen Fällen den Uebergang vom Sulfon zum Sulfid ermöglicht, in anderen dagegen nicht, schien es angezeigt, auch die so stark reducirende Fähigkeit des Phosphors zum gleichen Zweck zu erproben. Rother Phosphor wirkte indessen bei  $200^\circ$  nicht auf Sulfobenzid ein, und als sodann gelber Phosphor zur Anwendung gebracht wurde, war auch mit diesem selbst bei  $250^\circ$  eine Reduction des Sulfons nicht erkennbar. Wie bereits oben dargelegt wurde, gab dieses negative Resultat mit Phosphor die Veranlassung, versuchsweise die Einwirkung des Selen auf Sulfobenzid zu prüfen. Das Ergebniss dieses Versuchs war ein recht interessantes.

Diphenylselenid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$ , durch Erwärmen von Diphenylsulfon mit Selen.

Erhitzt man Diphenylsulfon (1 Mol.) in einem Destillirkolben mit einem Atom rothem, durch schweflige Säure gefälltem Selen, dann geht dieses letztere zunächst in seine graue metallische Modification über, und löst sich, sobald dieselbe geschmolzen ist, im verflüssigten Sulfon auf. Erhitzt man nun weiter bis zur reichlichen Entwicklung von Schwefeldioxyd und destillirt nach einigen Stunden beim Nachlassen der Gasentwicklung vorsichtig ab, dann besteht das gelbrothe ölige Destillat fast nur aus Diphenylselenid. Im Kolben bleiben noch unangegriffenes Diphenylsulfon und Selen, wahrscheinlich auch Diphenyldiselenid zurück, die nach Entfernung des flüchtigeren Selenids

und in Folge der hierdurch wieder steigenden Siedetemperatur des Kolbeninhalts aufs Neue in Reaction treten, was man mit Rücksicht auf die Ausbeute durch nochmaliges Erhitzen bis zur Entwicklung von Schwefeldioxyd, genau so wie beim Schwefelversuch, zu berücksichtigen hat. Erst hierauf destillirt man auch den Rest über. Der Process, dessen muthmaassliche Zwischenproducte vielleicht nur schwer zu isoliren sind, vollzieht sich mit einer Ausbeute von mindestens 60—70 pCt. an Selenid nach der Endgleichung:



Das gebildete Diphenylselenid lässt sich sehr leicht durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raume von constantem Siedepunkt und rein erhalten. Es bildet dann ein vollkommen farbloses, stark lichtbrechendes Oel und gleicht in seinen äusseren Eigenschaften dem Phenylsulfid in jeder Hinsicht. Unter einem Druck von 16.5 mm destillirte es scharf bei 167°, während Phenylsulfid unter genau denselben Umständen bei 157—158° überging. Während ferner Phenylsulfid unter gewöhnlichem Druck bei 292.5° siedete, kochte Phenylselenid bei 301—302°. In Wasser ist das Phenylselenid so gut wie unlöslich; mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss; völlig rein besitzt es einen nur schwachen Geruch, wie das übrigens auch für Phenylsulfid der Fall ist. Das specifische Gewicht des reinen Phenylselenids ergab sich zu  $D_0 = 1.3712$ ;  $D_{15.2} = 1.3561$ ; ein noch nicht ganz reines Präparat hatte  $D_0 = 1.3696$ . Durch sein specifisches Gewicht unterschied sich mithin das Selenid sehr deutlich vom Sulfid. Der selenhaltige Körper wurde mit Hülfe von Bleichromat verbrannt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}$

Procente: C 61.80, H 4.29.

Gef. » » 61.79, » 4.58.

Der naheliegende Analogieversuch, Erhitzen von Tellur mit Sulfobenzid, ergab kein Resultat, anscheinend in Folge der hohen Schmelztemperatur des Tellurs. Zwar schmilzt dieses, in seiner »amorph« und pulverförmigen Modification zur Anwendung gebracht, unter dem stark erhitzten Sulfobenzid alsbald zu einem metallischen Regulus zusammen, dieser liegt aber wirkungslos in dem bei etwa 380° siedenden Sulfobenzid da, und ändert das Tellur dann auch nach dem nochmaligen Pulverisiren sein passives Verhalten nicht.

Phenylselenidbromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$ , und Phenylselenoxyd,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ .

Während das Phenylsulfid durch Brom in der Kälte sofort substituirt wird, zeigt das Phenylselenid ein hiervon ganz abweichendes Verhalten. Lässt man Brom zu der kalten ätherischen oder alkoholischen Lösung des Phenylselenids zutropfen, dann scheidet sich bei nicht zu

starker Verdünnung fast sofort ein prächtig orangerother, nadligkrystallinischer Niederschlag aus. Sowohl die unmittelbar erhaltenen, wie auch die aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Nadeln zeigen unter dem Mikroskop die Gestalt vierseitiger Prismen mit schief aufgesetzten Endflächen. Beim Erwärmen schmilzt dies Bromproduct unter Zersetzung gegen  $140^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}SeBr_2$

Procente: C 36.69, H 2.55.

Gef. » » 35.70, » 2.76.

Das Gesamtverhalten dieser Substanz zeigt, dass kein im aromatischen Ring bromirtes Product vorliegt, sondern dass sie als Phenylselenidbromid,  $(C_6H_5)_2SeBr_2$ , anzufassen ist. Verwendet man auf ihre Darstellung mehr als zwei Atome Brom, so wirkt der Ueberschuss desselben kaum ein. Da jedoch die Analyse das Bromid von einem nur um zwei Wasserstoffatome ärmeren Disstitutionsproducte kaum unterscheiden lässt, wurde zur Controlle seiner Zusammensetzung ein quantitativer Darstellungsversuch des Bromids ausgeführt. Hierbei lieferte 2.1 g Phenylselenid, in ätherischer Lösung mit abgewogenen Brommengen successive behandelt, bis keine Fällung mehr eintrat, 3.3 g des orangerothern, sehr schwer löslichen Additionsproducts, also 93 pCt. der theoretischen Ausbeute im Sinne der Gleichung:  $(C_6H_5)_2Se + Br_2 = (C_6H_5)_2SeBr_2$ . Verbraucht wurden insgesamt 1.75 g Brom, oder, auf die Gleichung berechnet, 120.7 pCt. der theoretisch nothwendigen Menge. Dieses Brom hätte aber nur 2.16 g eines Körpers  $(C_6H_4Br)_2Se$  liefern können. Zieht man noch die unvermeidlichen Bromverluste, sowie den verbleibenden kleinen Bromüberschuss in Betracht, so entscheidet der Versuch, bei welchem ausserdem kein Bromwasserstoff entbunden wurde, vollkommen zu Gunsten eines Additionsproducts.

Das Phenylselenidbromid wurde schon beim Kochen mit Wasser, Aethyl- oder Isobutylalkohol zersetzt; aus Wasser schied sich beim Abkühlen eine weisse, milchige Trübung aus, an deren Stelle jedoch nach einiger Zeit wieder die orangefarbenen Prismen des Selenidbromids traten, diesmal zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt. Am glattesten verläuft jedoch die Zersetzung des Bromids durch Alkalien. Uebergiesst man eine Probe der Substanz unter dem Mikroskop mit mässig verdünnter Natronlauge, so gehen die orangerothern Prismen alsbald in farblose compactere Kryställchen von anscheinend rhomboëdrischem Habitus über. Erwärmt man das Selenidbromid mit stark verdünnter Natronlauge, dann bleibt auch nach dem Erkalten Alles gelöst und erst auf Zusatz von concentrirter Natronlauge erfolgt eine reichliche farblose krystallinische Ausscheidung. Hiernach wurde die Zersetzung des Bromids so ausgeführt, dass man es in der Kälte allmählich, unter Vermeidung starker Wärmeentwicklung, mit einem

Ueberschuss von 15 procentiger Natronlauge verrieb und schliesslich ganz gelinde erwärmte. Nach dem Erkalten wird die wässrige Lauge abgesaugt, der Rückstand getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Analyse des im Vacuumexsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten und gegen  $113-114^{\circ}$  nahezu scharf schmelzenden Präparats führte zur Formel eines Phenylselenoxyds,  $(C_6H_5)_2SeO$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}SeO$

Procente: C 57.83, H 4.01.

Gef. » » 57.61, » 3.89.

Die Ausbeute an trockenem Selenoxyd ist eine nahezu theoretische. Der etwa einen Tag an der Luft gelegene, wie auch der aus wässrigen Lösungen gewonnene Körper schmolz in der Regel schon bei etwa  $75-76^{\circ}$ , indem das in beschränktem Maasse hygroskopische Selenoxyd dann wasserhaltig ist. Der Procentgehalt an Wasser hängt von den äusseren Umständen ab sowie von der Beschaffenheit des Selenoxyds, das bei Wasseraufnahme zusammenbackt, und schwankt innerhalb ziemlich weiter Grenzen um den für ein Hydrat mit  $1 H_2O$  geforderten Betrag. Ein- bis zweitägiges Verweilen im Vacuumexsiccator genügen zum Trocknen der Substanz (s. o.).

Nicht uninteressant ist das Verhalten des Phenylselenoxyds  $(C_6H_5)_2SeO$  bei höheren Temperaturen. Erhitzt man es im Proberohr über der directen Flamme, so tritt schwache Verpuffung unter röthlicher Lichterscheinung ein und man erhält ein öliges Product; erwärmt man aber in einer Kohlendioxidatmosphäre und im Oelbad vorsichtig auf  $230-240^{\circ}$ , dann erfolgt der Zerfall des Selenoxyds auch ohne lebhaftere Anzeichen; am glattesten vollzieht sich jedoch seine Spaltung, wenn man kleine Mengen des Oxyds ( $1-2 g$ ) bei stark vermindertem Druck destillirt. Es geht dann, bisweilen unter sehr heftiger plötzlicher Gasentwicklung, ein Oel über, welches den genauen Siedepunkt und alle Eigenschaften des Diphenylselenids besitzt; die Identität mit letzterem wurde auch durch Ueberführung in das Selenidbromid bestätigt. Hiernach zerfällt das Phenylselenoxyd in der Wärme, unter günstigen Bedingungen recht glatt, in Phenylselenid und Sauerstoff.

Das Phenylselenoxyd ist ein Körper mit basischen Eigenschaften, obwohl diese nicht stark hervortreten, wie schon aus dem leichten Zerfall (s. o.) des Selenidbromids im gelösten Zustande sich ergibt. Versetzt man die wässrige Lösung des Phenylselenoxyds mit überschüssiger Salzsäure, dann wird ein krystallinisches Dichlorid ausgefällt, oder krystallisirt auch, bei vorsichtigem Salzsäurezusatz, in schön glänzenden Prismen aus. Dieses Diphenylselenidchlorid  $(C_6H_5)_2SeCl_2$  schmilzt im Capillarröhrchen bei mässig raschem Erhitzen des Bades meist ziemlich scharf bei  $179-180^{\circ}$ ; bei sehr langsamem Erwärmen schon einige Grade tiefer, bei raschem aber erst



etwas höher, indem sein Schmelzen von einer Zersetzung unter Gasentwicklung begleitet wird. Analysirt wurde ein in etwas grösserer Menge ausgefälltes Präparat; die Zahlen beweisen hinlänglich dessen Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}SeCl_2$

Procente: C 47.39, H 3.29.

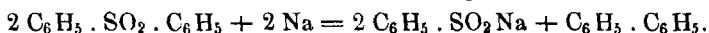
Gef. » » 46.78, » 3.57.

Versuche, das Phenylselenid durch Oxydation, beispielsweise mit Kaliumbichromat in Eisessiglösung, in ein »Selenon« umzuwandeln, entsprechend der Ueberführung des Phenylsulfids in Phenylsulfon (Sulfobenzid), ergaben gleichfalls Phenylselenoxyd, das durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt seines Chlorids ( $180^\circ$ ) identificirt wurde. Es fragt sich, ob das gesuchte Selenon nicht doch auf geeignetem Wege darstellbar ist, oder ob seine Bildung in Folge der lockeren Bindung des Sauerstoffs an das Selen, überhaupt auf Schwierigkeiten stösst.

Auch zu anderen Versuchen erscheint das leicht zugängliche Phenylselenid sehr wohl geeignet. —

#### Spaltung des Diphenylsulfons durch Natrium.

Die nachstehenden Versuche waren die ersten, welche zur Reduction des Diphenylsulfons angestellt wurden und mögen deshalb hier noch Erwähnung finden. Während das Sulfon aus seinem Gemenge mit Zinkstaub unverändert abdestillirt, wird es von Natrium verhältnissmässig leicht und rasch angegriffen; jedoch erfolgt auch hierbei keine Reduction des Diphenylsulfons, vielmehr wird dasselbe in benzolsulfinsaures Salz und Diphenyl gespalten. Nachdem die in heisser Toluollösung vorgenommenen Versuche bei Anwendung von zunächst vier, dann von nur zwei Atomen Natrium auf ein Molekül des Sulfons gezeigt hatten, dass ein Theil des Natriums unangegriffen blieb, erwies sich die Spaltung des Sulfons als vollständig schon mit einem Atom Natrium auf ein Sulfonmolekül. Der Process, welcher bequem die Darstellung grösserer Mengen Benzolsulfinsäure gestattet, verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung:



Zur Gewinnung von benzolsulfinsaurem Salz löst man Sulfobenzid in 3—4 Theilen heissen Xylols, und trägt in diese Lösung allmählich feinertheiltes Natrium ein, wie man es durch Schmelzen des abgewogenen Metalls unter Steinöl und Schütteln während des Wiedererstarrens bekommt. Auf 1 Molekül Sulfon verwendet man 1 Atom Natrium. Die Luft verdrängt man aus dem Reaktionskolben durch einen Strom von trockenem Kohlenoxyd. Die feinen Natriumkugeln wirken bei etwa  $140^\circ$  sofort energisch auf das gelöste Sulfon ein, indem sie sich mit einer dunkelbraunen Kruste bedecken, die sich

alsbald stark aufbläht. Um das eingeschlossene Metall wieder blosszulegen, und ein Zusammenbacken der Masse zu verhindern, genügt häufiges Umschütteln des Kolbens. Nach dem Eintragen des Natriums erhitzt man noch 1—2 Stunden. Das erkaltete, natriumfreie Reaktionsgemisch wird mit dem gleichen Volumen Wasser ausgeschüttelt, und die von einem harzigen Nebenproduct abfiltrirte wässrige Lösung auf dem Wasserbad in einer Kohlendioxidatmosphäre eingeeengt.

Die bis zur beginnenden Krystallisation beim Erkalten concentrirte Lösung des Natriumsalzes wurde, unter Abkühlung durch eine Kältemischung, mit Salzsäure in kleinen Mengen versetzt, worauf sie zu einem Krystallbrei von Benzolsulfinsäure erstarrte. Diese letztere schmolz nach dem Umkrystallisiren aus einer zur völligen Lösung ungenügenden Wassermenge bei etwa  $80^{\circ}$ , und nach nochmaliger Krystallisation bei  $83-84^{\circ}$ . In seinen Eigenschaften stimmte das Präparat mit den über Benzolsulfinsäure vorliegenden Angaben <sup>1)</sup> ganz überein. Das für den analytischen Nachweis dieser Säure geeignete Zinksalz liess sich am leichtesten rein erhalten durch Verreiben der frisch dargestellten Säure mit Zinkcarbonat und wenig Wasser, Ausziehen der Masse mit viel siedendem Wasser und Eindampfen. Die ausgeschiedenen feinen glänzenden Nadeln besaßen einen Krystallwasser- und Zinkgehalt entsprechend der Formel  $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn + 2H_2O$ .

Als zweites Product der Natriumspaltung des Sulfobenzids konnte in der Xylollösung nach dem vorsichtigen Abdestilliren des Xylols Diphenyl nachgewiesen werden, durch den Schmp.  $71^{\circ}$ , den Sdp.  $254^{\circ}$  und seine übrigen Eigenschaften leicht zu erkennen. Jedoch entsprach die Menge dieses Kohlenwasserstoffs nicht ganz der von obiger Gleichung geforderten, was mit dem meist nicht unbeträchtlichen Auftreten eines eigenthümlichen, in Xylol und Wasser nicht löslichen harzartigen Körpers in Zusammenhang zu stehen scheint.

Die Natriumspaltung des Sulfobenzids entspricht in theoretischer Hinsicht der Wurtz-Fittig'schen Reaction, speciell der Umwandlung von Jodbenzol in Diphenyl, und hat mit jener in ihrem Verlauf eine unverkennbare äussere Aehnlichkeit.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

<sup>1)</sup> Kalle, Ann. d. Chem. 119, 153; Otto, diese Berichte 9, 1584.