

4.4'-Dinitro-2.2'-bitolyl.

Bei der Zersetzung der aus 13.5 g 5-Nitro-*o*-toluidin erhaltenen Diazoflüssigkeit mit einer Lösung von 9 g Cuprochlorid in 75 ccm Salzsäure wurden 3.7 g (24 pCt.) 2-Chlor-5-nitrotoluol vom Schmp. 44° erhalten. Der Rückstand wog 8.5 g.

Durch Auskochen mit Alkohol konnte das Dinitrotolyl (54 pCt. der Theorie) aufgelöst werden, während das Dinitroazotoluol als rothbraune Masse (15 pCt.) zurückblieb.

Das 4.4'-Dinitro-2.2'-bitolyl schnilzt nach der Krystallisation aus Ligroin bei 170° und bildet gelbe Blättchen, die sehr schwer in Aether, schwierig in Alkohol und Ligroin, leicht in Eisessig und Benzol in der Siedehitze gelöst werden.

0.1471 g Subst.: 14 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.42.

Das

4.4'-Dinitro-2.2'-azotoluol

bildet nach dem Krystallisiren aus Toluol rothbraune, bei 258° schmelzende Blättchen, die in der Siedehitze schwer von Alkohol, gut von Eisessig und Benzol und sehr leicht von Nitrobenzol gelöst werden.

0.1270 g Subst.: 21.2 ccm N (15°, 721 mm).

$C_{11}H_{12}N_4O_4$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.54.

Genf, Januar 1905. Universitätslaboratorium.

113. Fritz Ullmann und Alfred Lehner¹⁾: Ueber Benzophenonsulfone.

(Eingegangen am 27. Januar 1905.)

Für die Herstellung der Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure und ihrer Derivate, die wegen der leichten Umwandlung in Benzophenonsulfone ein gewisses Interesse haben, fehlt es bis jetzt an einfachen, allgemeiner Anwendung fähigen Methoden.

Die Muttersubstanz, die Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure, wurde von C. Graebe und Schulthess²⁾ durch Oxydation der aus Thiophenolnatrium und *o*-Diazobenzoësäurechlorid entstehenden Diphenylsulfid-*o*-carbonsäure gewonnen. Die gleiche Substanz sollte sich bei der Oxydation von Phenyl-*o*-tolylsulfon bilden. Canter³⁾ will jedoch

¹⁾ Thèse, Genève 1904.

²⁾ Ann. d. Chem. **263**, 4 [1891].

³⁾ Am. Journ. **25**, 100 [1901]; vgl. Beilstein, Ergänzungsband II, S. 901.

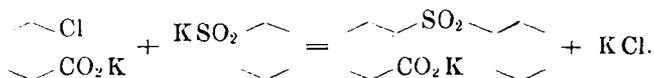
beobachtet haben, dass aus dem Sulfon eine andere Säure entsteht, die von der von Graebe und Schulthess dargestellten verschieden ist. Wir wiederholten die Arbeit von Canter und fanden, dass dessen Angaben zum Theil unrichtig sind. Es entsteht, wie zu erwarten, durch Oxydation von reinem Phenyl-*o*-tolylsulfon die bekannte Diphenylsulfon-*o* carbonsäure. Canter hat jedoch zur Darstellung seines Phenyl-*o*-tolylsulfons nicht reines *o*-Toluolsulfosäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid condensirt, sondern das zur Fabrication von Saccharin dienende technische Product. Dasselbe wird bekanntlich durch Behandeln von Toluol mit Chlorsulfonsäure gewonnen und durch Ausfrieren und Abpressen von dem gleichzeitig entstehenden festen *p*-Toluolsulfosäurechlorid getrennt. Das so gereinigte, flüssige *o*-Toluolsulfosäurechlorid enthält nun, wie unsere Versuche ergeben haben, immer eine gewisse Menge der isomeren *p*-Verbindung, die sich natürlich bei der Friedel-Crafts'schen Reaction zu Phenyl-*p*-tolylsulfon condensirt, welches bei der Oxydation die Diphenylsulfon-*p*-carbonsäure liefert. Da nun letztere Säure im Vergleich zu dem isomeren, der *o*-Reihe angehörigen Derivat in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich ist, so hat Canter aus dem die *o*- und *p*-Diphenylsulfonsäure enthaltenden Gemisch nur das *p*-Derivat isolirt und das eigentliche Hauptproduct vernachlässigt.

Ein ähnliches Missgeschick ist übrigens den HHrn. Tröger und Voigtländer ¹⁾ widerfahren. Dieselben stellten aus technischem *o*-Toluolsulfosäurechlorid die *o*-Toluolsulfonsäure her und verwandelten diese durch Behandeln mit Brom in *o*-Toluolsulfosäurebromid. Für dieses Bromid fanden sie den Schmelzpunkt von 90°. Dies ist jedoch annähernd der Schmelzpunkt des *p*-Toluolsulfosäurebromids, während das der *o*-Reihe angehörige Derivat, wie wir fanden, bei 13° schmilzt. Zufälliger Weise benutzten sowohl Canter als auch Tröger und Voigtländer ein aus der gleichen Fabrik stammendes, technisches *o*-Toluolsulfosäurechlorid, das aus einem Gemenge von ca. 70 pCt. *o*-Toluolsulfosäurechlorid und 30 pCt. der *p*-Verbindung bestehen soll ²⁾. Eine Trennung der beiden Isomeren durch fractionirte Destillation im Vacuum führt im Kleinen zu keinem befriedigenden Resultat, da die Siedepunkte der beiden Verbindungen bei 10 mm Druck nur 9° aus einander liegen. Ein ziemlich reines Product lässt sich aus dem technischen *o*-Toluolsulfosäurechlorid darstellen, wenn man nach den Angaben des Majert- und Eberts'schen D. R.-P. 95338 aus dem technischen Product 30—40 Gewichttheile *o*-Toluolsulfosäurechlorid abdestillirt. Jedoch muss man, wie wir fanden, dieses Ver-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 54, 523 [1896].

²⁾ D. R.-P. 95338.

Auf viel einfachere Weise kann man zur Diphenylsulfon-*o*-carbon-säure und ihren Substitutionsproducten gelangen, wenn man *o*-Chlorbenzoësäure mit aromatischen Sulfinsäuren condensirt¹⁾, unter Verwendung von Kupfer als Katalysator:



Die Umsetzung erfolgt durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Kaliumsalze unter Druck auf 130—140°. Verwendet man Amylalkohol als Lösungsmittel, so gelingt die Condensation bereits durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss.

Experimenteller Theil.

o-Toluol-sulfonsäurechlorid.

Behufs Darstellung des reinen *o*-Toluolsulfonsäurechlorids behandelt man die aus *o*-Toluidin dargestellte *o*-Toluolsulfinsäure mit Chlor.

22 g rohe *o*-Toluolsulfinsäure werden in 10 g Aetzkali und 220 ccm Wasser gelöst und in die neutral reagierende Flüssigkeit ein rascher Chlorstrom²⁾, bei ca. 30° eingeleitet. Durch fortwährendes Schütteln der Lösung sorgt man für innige Mischung. Das Chlor muss immer im Ueberschuss vorhanden sein, und ein grosser Theil entweicht. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich alsbald und das Toluolsulfonsäurechlorid scheidet sich als braunes Oel aus. Dasselbe wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit verdünnter Lauge gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleiben 15 g Toluolsulfonsäurechlorid (57 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute). Das Chlorid wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es geht fast völlig bei 126° unter einem Druck von 10 mm über. Sein spec. Gewicht ist 1.3443 bei 17°.

p-Toluolsulfonsäurechlorid siedet dagegen bei 134.5° unter dem gleichen Druck von 10 mm.

Das durch Sulfuriren von Toluol mit Chlorsulfonsäure dargestellte technische *o*-Toluolsulfonsäurechlorid sott nach viermaliger fractionirter Destillation zwischen 127—128° bei 10 mm Druck.

Das Bromid der *o*-Toluolsulfonsäure erhält man leicht und in guter Ausbeute, wenn man eine innige Mischung von 15.6 g *o*-Toluolsulfinsäure und 150 ccm Wasser mit 16 g Brom versetzt. Der Zusatz der Brommenge geschieht zweckmässig in vier Portionen unter

¹⁾ Vergl. F. Ullmann, diese Berichte 37, 854 [1904].

²⁾ Das Chlor wird hierfür zweckmässig nach der von C. Gracbe (diese Berichte 35, 43 [1902]) angegebenen Methode aus 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm concentrirter Salzsäure entwickelt.

kräftigem Schütteln der Mischung, die sich hierbei etwas erwärmt. Das Ende der Reaction ist leicht daran zu erkennen, dass die farblosen Krystalle der *o*-Toluolsulfonsäure sich in braune Oeltropfen verwandeln und das Brom nicht mehr verbraucht wird. Das rohe *o*-Toluolsulfonsäurebromid (22 g = 94 pCt. der Theorie) wird auf die beim entsprechenden Chlorid angegebene Weise gereinigt. Es siedet bei 137.5–138° unter einem Druck von 10 mm. Das Bromid bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Die Krystalle schmelzen wieder bei 13°; sie sind unlöslich in Wasser und mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte sich Brom.

0.7522 g Sbst.: 0.2004 g AgBr.

$C_7H_7O_2SBr$. Ber. Br 34.04. Gef. Br 33.82.

Tröger und Voigtländer¹⁾, fanden für die gleiche Substanz den Schmelzpunkt von 90°. Die betreffende Substanz dürfte hauptsächlich *p*-Toluolsulfonsäurebromid gewesen sein, das bei 96° schmilzt.

Erwärmt man 2.5 g *o*-Toluolsulfonsäurebromid mit etwas Alkohol und concentrirtem Ammoniak einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit farblose Blättchen von *o*-Toluolsulfamid (1.6 g = 94 pCt. der Theorie) aus. Dieselben schmelzen bei 154° und besitzen die von Wolkow²⁾ angegebenen Eigenschaften.

0.2577 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 734 mm).

$C_7H_9O_2NS$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.27.

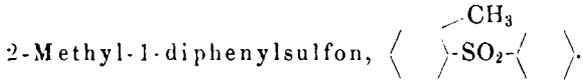
Das *o*-Toluolsulfamid wird zweckmässig durch Schütteln eines Gemisches von 2.3 g *o*-Toluolsulfonsäurebromid, 0.9 g Anilin und ca. 40 ccm 2-proc. Natronlauge dargestellt. Die Mischung erwärmt sich schwach, ein Theil des Condensationsproductes scheidet sich in Form schwach brauner Krystalle aus, während die Hauptmenge aus der alkalischen Flüssigkeit durch Zusatz von Säure in Gestalt weisser, alsbald krystallinisch erstarrender Flocken gewonnen werden kann. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man das *o*-Toluolsulfamid (2.1 g) in kleinen farblosen Krystallen, die bei 134° schmelzen. Dieselben sind sehr wenig in Wasser, gut in Benzol, Eisessig und Aether löslich. Auch siedender Alkohol löst reichliche Mengen.

0.1545 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{13}H_{13}O_2NS$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.79.

¹⁾ Journ. für pract. Chem. [2] 54, 523 [1896].

²⁾ Zeitschr. für Chem. 1870, 377.



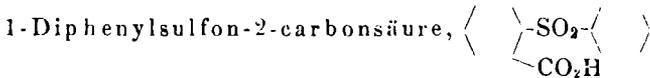
Zu einer Lösung von 5 g *o*-Toluolsulfonsäurechlorid in 10 g reinem Benzol fügt man 5 g Aluminiumchlorid hinzu. Die Masse färbt sich braun, und es entweicht Salzsäure. Wenn die Entwicklung nachgelassen hat, erhitzt man zur Beendigung der Condensation noch eine halbe Stunde unter Rückfluss, zersetzt dann das Condensationsproduct mit Eiswasser und destillirt das unverbrauchte Benzol ab. Der schwach gelb gefärbte Rückstand erstarrt alsbald krystallinisch. Das Rohproduct (5.8 g = 95 pCt. der Theorie) schmilzt bei 78°, der Schmelzpunkt steigt beim Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin auf 80°. Das so gewonnene Phenyl-*o*-tolylsulfon bildet kleine glänzende Krystalle, die unlöslich in Wasser sind. Ligroin löst dieselben schwer, Benzol, Alkohol und Aether lösen leicht auf.

0.1299 g Subst.: 0.3200 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂S. Ber. C 67.24, H 5.17.

Gef. » 67.18, » 5.43.

Verwendet man an Stelle des aus *o*-Toluolsulfonsäure dargestellten *o*-Toluolsulfonsäurechlorides, das durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigte, technische Product, so erhält man ein harziges Condensationsproduct, das zwischen 40–50° schmilzt. Dasselbe konnte weder durch Destillation im Vacuum noch durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Der Schmelzpunkt stieg nur auf 60–65°. Auch Canter, der die gleiche Verbindung bereits dargestellt hat und als Schmp. 67.5–68° anführt, hatte ein Gemisch der *o*- und *p*-Verbindung in Händen.



Wenn man ein Gemisch von 3 g Phenyl-*o*-tolylsulfon, 4.1 g Kaliumpermanganat, 250 ccm Wasser in einem Ballon aus Kupfer unter Rückfluss kocht, so ist die Lösung nach 6–7 Stunden entfärbt. Aus der erkalteten, filtrirten und stark eingeeengten Flüssigkeit scheidet Salzsäure das Oxydationsproduct als gelbe, alsbald krystallinisch erstarrende Masse ab (1.7 g).

Aus dem Braunstein konnten, durch Behandeln mit Bisulfit, 1 g unverbrauchtes Phenyl-*o*-tolylsulfon gewonnen werden. Die Ausbeute auf verbrauchtes Sulfon berechnet, ist also 77 pCt. der Theorie.

Die so gewonnene Diphenylsulfoncarbonsäure schmilzt bei 99° unter Verlust von Krystallwasser. Die wasserfreie Säure schmilzt roh bei 140° und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 144°.

Graebe und Schultess geben 152^o an. Zu den von den Autoren angegebenen Eigenschaften möchten wir noch hinzufügen, dass die Säure gut von siedendem Benzol gelöst wird und daraus beim Erkalten in centriscb gruppirtcn, weissen Nadeln erhalten wird.

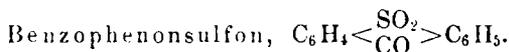
0.1512 g Sbst.: 0.3298 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄S. Ber. C 59.54, H 3.81.

Gef. » 59.49, » 3.95.

Verwendet man zur Oxydation rohes Phenyltolylsulfon, das aus technischem *o*-Toluolsulfonchlorid dargestellt wurde, so erhält man eine ölige Säure, die nach und nach hart wird. Beim Auskochen mit Benzol bleibt ein Theil ungelöst, der bei 270^o schmilzt und aus fast reiner Diphenylsulfon-*p*-carbonsäure besteht. Aus der Benzollösung konnten undeutliche Krystallaggregate gewonnen werden, die gegen 120^o unscharf schmolzen. Es gelang uns nicht, trotz wiederholter Krystallisation, reine Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure daraus zu gewinnen.

Während bei der Oxydation einer Lösung von 12 g Phenyl-*p*-tolylsulfon in 50–60 ccm Eisessig, mit 24 g Chromsäure, 12.6 g reine, bei 277^o corr.¹⁾ schmelzende Diphenylsulfon-*p*-carbonsäure gewonnen werden, wird das entsprechende Orthoderivat völlig von dem Oxydationsmittel verbrannt.



Vorstehende Verbindung entsteht leicht aus der Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure durch Austritt von Wasser. Es ist nicht nöthig, von reiner Säure auszugehen, sondern man kann die rohe, *para*-haltige Säure hierzu verwenden.

2.5 g rohe Diphenylsulfoncarbonsäure werden in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und während 20 Minuten auf 180–190^o erhitzt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung braun färbt. Das erkaltete Reactionsgemisch wird dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen, schwach gefärbten Flocken filtrirt und durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak von der *p*-Diphenylsulfonsäure getrennt.

Der hierbei verbleibende Rückstand (1.4 g) schmilzt bei 187^o. Der Schmelzpunkt ändert sich auch nicht nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und ist identisch mit dem von Beckmann²⁾ angegebenen. Englische Schwefelsäure löst das Benzophenonsulfon mit gelber Farbe.

0.1500 g Sbst.: 0.3499 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₁₃H₈O₃S. Ber. C 63.93, H 3.28.

Gef. » 63.62, » 3.41.

¹⁾ Nevell (Am. Journ. 20, 303) giebt 273^o an.

²⁾ Diese Berichte 6, 1112 [1873].

Für die Herstellung der Acetamino-diphenylsulfon-carbonsäure diente das Nitrotoluol-sulfochlorid als Ausgangsmaterial. Dasselbe ist bereits von Jenssen¹⁾ aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure und Phosphorpentachlorid erhalten worden. Zweckmässiger wird es wie folgt dargestellt.

In einem Destillirballon werden 50 g *p*-Nitrotoluol und 150 g Chlorsulfonsäure im Oelbade auf 70—80° erhitzt. Die sich hierbei entwickelnde Salzsäure durchstreicht zuerst eine kleine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und wird dann mittels einer grossen Pipette auf Wasser geleitet. Man erwärmt die Masse während 2 Stunden und erhitzt schliesslich kurze Zeit zur Beendigung der Reaction auf 120°, bis die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat. Die braune Schmelze wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei sich das Nitrotoluolsulfochlorid als gelbe, krümelige Masse abscheidet. Dieselbe wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Behufs Reinigung kann man das Product im Vacuum destilliren.

Es geht bei 183—185° unter einem Druck von 10 mm als fast farblose Flüssigkeit über, die alsbald krystallinisch erstarrt. Auch durch Auflösen des Rohproductes in Aether, Ausfällen der Verunreinigungen durch Petroläther und darauf folgende Concentration der schwach gelb gefärbten Lösung erhält man das Nitrotoluolsulfosäurechlorid in schönen Prismen, welche den von Jenssen angegebenen Schmelzpunkt von 44.5° besitzen.

0.1555 g Sbst.: 0.0960 g AgCl.

$C_7H_6O_4NSCl$. Ber. Cl 15.05. Gef. Cl 15.26.

Durch Condensation vorstehender Substanz mit Benzol und Aluminiumchlorid hat Norris²⁾ bereits das *p*-Nitro-*o*-tolylphenylsulfon mit einer Ausbeute von 15 pCt. erhalten. Unter Benutzung der folgenden Vorschrift bekommt man Ausbeuten bis zu 85 pCt. der Theorie.

5 g *p*-Nitrotoluolsulfochlorid werden in einem Gemisch von 15 g reinem Benzol und 20 g Schwefelkohlenstoff gelöst, 5 g pulverisirtes Aluminiumchlorid hinzugefügt und während einer Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Unter kräftiger Salzsäureentwicklung färbt sich die anfangs gelbe Lösung braun, und es scheidet sich eine braune, harzige Masse aus. Man gießt nach beendigter Condensation den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt das Reactionsproduct vorsichtig mit Eis und treibt hierauf die flüchtigen Bestandtheile mit Dampf ab. Der krystallinische Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt, der geringe Mengen einer rothen Substanz ungelöst lässt.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Nitrotolylphenylsulfon in schönen, gelben, bei 159° corr. schmelzenden Krystallen aus (4.8 g = 85 pCt. der Theorie). Dieselben besitzen die von Norris angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Ann. d. Chem. 172, 232 [1874].

²⁾ Am. Journ. 24, 475 [1900].

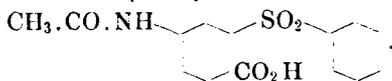
Durch Reduction der Nitroverbindung (10 g) mit einem Gemisch, bestehend aus je 32 g Alkohol, Stannochlorid und Salzsäure, erhält man eine klare Lösung, aus der beim Eingiessen in verdünnte Natronlauge sich das Aminotolyl-phenyl-sulfon in schwach gelben Kryställchen (8.7 g = 97 pCt. der Theorie) abscheidet, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 156° schmelzen. Eigenschaften und Schmelzpunkte stimmen mit den von Norris gemachten Angaben überein.

Das 2-Methyl-5-acetamino-1-diphenylsulfon bildet sich aus dem vorstehenden Amin durch Behandeln desselben (5 g) mit einem Gemisch von 5 g Eisessig und 7–8 g Essigsäureanhydrid. Die Masse erwärmt sich, und es tritt völlige Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylderivat in farblosen Nadeln aus, die filtrirt und mit Benzol gewaschen werden (4 g). Aus der Mutterlauge konnten noch 0.9 g gewonnen werden. Das Acetylderivat schmilzt bei 183°. Es ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich, Aether löst schwierig, Alkohol und Benzol, besonders in der Siedehitze, nehmen reichliche Mengen auf. In Eisessig ist die Substanz leicht löslich.

0.1701 g Stbst.: 8.1 ccm N (24°, 726 mm).

$C_{15}H_{15}O_3NS$. Ber. N 4.81. Gef. N 5.14.

5-Acetamino-1-diphenylsulfon-2-carbonsäure,



Vorstehende Säure entsteht bei der Oxydation von 1.5 g Methylacetaminodiphenylsulfon mit einer Lösung von 1.7 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser. Aus der entfärbten, filtrirten und stark eingeeengten Flüssigkeit scheidet Salzsäure das Oxydationsproduct in schwach gelb gefärbten Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 212° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute betrug 0.8 g.

0.1411 g Stbst.: 6.0 ccm N (23°, 730 mm).

$C_{15}H_{13}O_5NS$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.58.

Die Säure ist schwer löslich in siedendem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol und heissem Eisessig.

Aus den zahlreichen Versuchen, die wir unternommen haben, um die *o*-Chlorbenzoesäure mit Arylsulfinsäuren zu condensiren, ergab sich folgendes Resultat. Die Condensation der Componenten gelingt nicht unter Verwendung der freien Säuren, sondern nur mittels der Salze und zwar ist die Gegenwart des als Katalysator wirkenden Kupfers hierbei nothwendig.

1-Diphenylsulfon-2-carbonsäure.

Dieselbe bildet sich beim Erhitzen unter Druck auf 125—135° während 2—3 Stdn. eines Gemisches von 2.4 g benzolsulfinsäurem Kalium ($1\frac{1}{2}$ Mol.), 2 g *o*-chlorbenzoesäurem Kalium (1 Mol.), ungefähr 0.01 g Naturkupfer C und 10—15 ccm Wasser. Nach dem Erkalten fällt aus der vom Kupfer abfiltrirten, klaren Lösung, durch Zusatz von Salzsäure die Diphenylsulfoncarbonsäure als gelbes, bald krystallinisch werdendes Oel aus. Dieselbe schmilzt beim Trocknen auf dem Wasserbade zuerst etwas in ihrem Krystallwasser, wird aber allmählich fest und schmilzt nach der Krystallisation aus Benzol bei 144°. Schmelzpunkt und Eigenschaften sind identisch mit der durch Oxydation von Phenyl-*o*-tolylsulfon erhaltenen Säure. Die Ausbeute betrug 2 g, was 76 pCt. der theoretisch möglichen entspricht.

0.1576 g Subst.: 0.3440 g CO₂, 0.0562 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄S. Ber. C 59.54, H 3.81.
Gef. » 59.53, » 3.96.

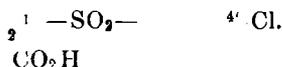
Anstatt die Condensation in wässriger Lösung unter Druck vorzunehmen, kann man vorthellhaft wie folgt verfahren.

3.18 g *o*-Chlorbenzoesäure, 4.2 g Benzolsulfinsäure, 3.6 g wasserfreies Kaliumcarbonat werden mit 20 ccm Amylalkohol nach Zusatz von 0.1 g Naturkupfer C unter Rückfluss erhitzt. Man beobachtet hierbei deutlich die Bildung von Kaliumchlorid, und nach einer Stunde hat sich bereits ein Theil des Kaliumsalzes der Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure in farblosen Nadeln ausgeschieden, welche die Masse breiartig erfüllen. Durch dreistündiges Erhitzen wird die Condensation zu Ende geführt. Das Reactionsgemisch wird hierauf mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und der Amylalkohol mit Dampf abgetrieben. Man fügt hierauf zu der filtrirten Lösung Salzsäure hinzu, wobei sich die Diphenylsulfoncarbonsäure als gelbes Oel abscheidet¹⁾, das alsbald krystallinisch erstarrt. Die rohe Säure schmilzt bereits bei 140°, ihre Menge betrug 4.9 g (94 pCt. der Theorie). Durch Krystallisation aus Benzol wurden daraus 4.5 g reine, bei 144° schmelzende Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure erhalten.

Erwärmt man 1 g dieser Säure mit 6 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure während 15—20 Minuten auf 180—190°, so kann man durch Ausfällen der braunen Lösung mit Wasser 0.91 g völlig reines, bei 187° schmelzendes Benzophenonsulfon gewinnen. Die Ausbeute beträgt also 98 pCt. der theoretisch möglichen.

¹⁾ Zu gleicher Zeit entweichen schweflige Säure und Phenylmercaptan, herrührend von einer geringen Zersetzung der Benzolsulfinsäure.

4'-Chlor-1-diphenylsulfon-2-carbonsäure,



Erhitzt man 2 g *o*-chlorbenzoesäures Kalium mit 2.7 g *p*-chlorbenzolsulfonsäures Kalium, 20 ccm Wasser und einer Spur Kupfer während 3 Stdn. auf 135°, so erhält man eine klare, schwach grün gefärbte Lösung, aus der beim Ansäuern die Chlordiphenylsulfoncarbonsäure als gelbes Oel ausfällt, das alsbald fest wird. Durch Auskochen mit Wasser entfernt man daraus geringe Mengen (0.2 g) unveränderte *o*-Chlorbenzoesäure, wobei 1.9 g Condensationsproduct ungelöst bleiben. Dasselbe schmilzt nach dem Krystallisiren aus Benzol bei 151°.

Ersetzt man in vorstehenden Angaben das Wasser durch ungefähr 17 ccm Amylalkohol, so scheidet sich bereits nach 1½-stündigem Erhitzen unter Rückfluss das Kaliumsalz der Chlordiphenylsulfoncarbonsäure als farblose Krystallblättchen zum Theil aus. Bei der Aufarbeitung dieses Versuches nach der bei der Diphenylsulfoncarbonsäure angegebenen Methode konnten 2.6 g rohe, bei 145–148° schmelzende Chlordiphenylsulfoncarbonsäure gewonnen werden, was einer Ausbeute von 85 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Nach dem Krystallisiren aus Benzol schmilzt die Säure bei 151°.

0.1475 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₁₃H₉O₄SO₂Cl. Ber. C 52.62, H 3.04.

Gef. » 52.33, » 3.09.

Die Chlordiphenylsulfoncarbonsäure bildete weisse, seidenglänzende Nadeln; sie ist bereits in der Kälte in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. Benzol nimmt sie nur in der Siedehitze auf. Auch siedendes Wasser löst geringe Mengen der Säure.



Beim Erhitzen von 0.5 g vorstehender Säure mit 10 g concentrirter Schwefelsäure während 20 Minuten auf 195° wurden nur 0.1 g Chlorbenzophenonsulfon gebildet und 0.3 g Chlordiphenylsulfoncarbonsäure zurückgewonnen. Auch durch längeres Erhitzen wurde die Ausbeute nicht viel besser.

Erwärmt man in einem kleinen Destillirballon ein Gemenge von 0.5 g Chlordiphenylsulfoncarbonsäure mit 0.3 g Phosphorpentachlorid, so verflüssigt sich die Masse unter starker Entwicklung von Salzsäure. Man steigert nun die Temperatur langsam bis auf 220–230°, wobei das gebildete Phosphoroxychlorid überdestillirt und das Chlordiphenyl-

sulfoncarbonsäurechlorid sich unter Abspaltung von Salzsäure zum Theil in Chlorbenzophenonsulfon verwandelt. Der braune, harzige Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge aufgeköcht, wobei 0.2 g Chlorbenzophenonsulfon ungelöst bleiben. Durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure konnten 0.25 g Chlordiphenylsulfoncarbonsäure vom Schmp. 151° regenerirt werden.

Das Rohproduct wurde durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und schliesslich aus Benzol in schwach gelben, bei 222° schmelzenden Nadeln erhalten.

0.1309 g Subst.: 0.2680 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

C₁₃H₇O₃SOCl. Ber. C 56.01, H 2.51.

Gef. » 55.84, » 2.66.

Das Chlor-benzophenonsulfon löst sich schwer in Aether und Alkohol. Eisessig löst die Substanz nur schwierig bei gewöhnlicher Temperatur, gut dagegen in der Siedehitze auf. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist gelb. Mit Alkohol, Natronlauge und Zinkstaub erhitzt, entsteht eine schöne, blaue Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Erhitzt man während 2 1/2 Stunden ein Gemisch von 2 g o-chlorbenzoësaurem, 2.5 g o-toluolsulfonsaurem Kalium mit 20 ccm Wasser und einer Spur Kupfer auf 135°, so scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure, die 2'-Methyl-1-diphenylsulfon-2-carbonsäure als weisse Krystallmasse (1.60 g) aus. Dieselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und etwas Wasser farblose, grosse Prismen, die bei 189° schmelzen. Dieselben sind bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether schwer löslich. Benzol löst dieselben in der Siedehitze auf.

0.15128 g Subst.: 0.329 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄S. Ber. C 60.87, H 4.35.

Gef. » 60.58, » 4.37.

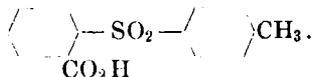
Das aus der Säure durch Erhitzen auf 190° mit der 20-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gewonnene 1-Methyl-benzophenonsulfon bildet nach dem Krystallisiren aus Alkohol schwach gelbe, bei 172° schmelzende Blättchen. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Eisessig löslich. Mit Alkohol, einigen Tropfen Natronlauge und etwas Zinkstaub erhitzt, entsteht die charakteristische blaue Färbung.

0.1115 g Subst.: 0.2650 g CO₂, 0.0395 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃S. Ber. C 65.12, H 3.88.

Gef. » 64.82, » 3.94.

4'-Methyl-1-diphenylsulfon-2-carbonsäure,



Condensirt man molekulare Mengen (je 1 g) der Kaliumsalze der *o*-Chlorbenzoesäure und *p*-Toluolsulfinsäure durch Erhitzen mit 15 ccm Wasser unter Druck auf 125–135° bei Gegenwart von 0.01 g Kupfer, so erhält man 1.1 g Methyl-diphenylsulfoncarbonsäure, was einer Ausbeute von 78 pCt. der Theorie entspricht. Verwendet man 1¼ Mol.-Gew. Kaliumsalz der *p*-Toluolsulfinsäure, so steigt die Ausbeute auf 88 pCt. der Theorie. Beim Arbeiten in amyalkoholischer Lösung und unter Verwendung von 1½ Mol.-Gew. *p*-toluolsulfinsaurem Kalium wurden nach 3-stündigem Erhitzen 79 pCt. Condensationsproduct erhalten.

Die nach den beiden Verfahren erhaltene Säure fällt zuerst ölig aus, um alsbald fest zu werden. Beim Trocknen auf dem Wasserbade schmilzt sie theilweise und erstarrt hierauf wieder nach Verlust des Krystallwassers. Das Rohproduct besitzt einen Schmelzpunkt von 140°, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol auf 155° steigt.

0.1637 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄S. Ber. C 60.87, H 4.35.
Gef. » 60.64, » 4.47.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Säure von Alkohol und Eisessig gelöst, Aether und Benzol nehmen sie dagegen nur in der Siedehitze gut auf.

Kocht man 2 Th. der Säure mit 30 Th. Methylalkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure während 5 Stunden unter Rückfluss, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und versetzt den Rückstand mit Sodalösung, so scheidet sich der Methyl-ester der 4'-Methyl-1-diphenylsulfon-2-carbonsäure als Oel ab, das erst nach langem Stehen krystallinisch wird. Durch Krystallisation aus Aether erhält man den Ester in schönen farblosen Prismen, die bei 89° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Ligroin nimmt dieselben in der Siedehitze auf.

0.1344 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.0588 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄S. Ber. C 62.07, H 4.83.
Gef. » 61.89, » 4.86.

Erhitzt man 0.5 g 4-Methyl-diphenylsulfoncarbonsäure mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure auf 190° während 15 Minuten, so lässt sich aus der braun gewordenen Lösung 0.45 g 3-Methyl-benzophenonsulfon gewinnen. Dasselbe bildet nach der Krystallisation aus Alkohol schwach gelbe, bei 199° schmelzende Nadeln. Dieselben lösen sich in der Siedehitze schwer in Aether, leicht in Alkohol und

Eisessig, und werden von Benzol bereits bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

0.1420 g Sbst.: 0.3393 g CO₂, 0.0532 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃S. Ber. C 65.12, H 3.88.

Gef. » 65.17, » 4.16.

Genf, Januar 1905, Universitätslaboratorium.

114. Otto Ruff und Fritz Eisner: Ueber das Wolframhexafluorid.

[Mittheilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 30. Januar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Zu den uns zur Zeit noch unbekanntem einfachen Metallfluoriden gehören vor allem diejenigen des Wolframs und Molybdäns. Wir sind schon seit längerer Zeit bemüht, unsere Kenntnisse in dieser Hinsicht zu vervollständigen, und nunmehr in der Lage, zunächst über die Darstellung und die Eigenschaften des Wolframhexafluorids einige Mittheilungen machen zu können.

Schon Berzelius¹⁾ versuchte, dieses Wolframfluorid darzustellen. Er löste Wolframsäure in wässriger Flusssäure und erhielt eine farblose Flüssigkeit, welche sich bei sehr gelinder Wärme zu einer gelben Masse eintrocknen liess, bei stärkerem Erhitzen aber unter Abgabe eines Theiles ihrer Flusssäure sich grünlich färbte, erhärtete und zersprang. Späterhin beschäftigten sich mit ähnlichen Versuchen Riche²⁾, Marignac³⁾ und Moissan⁴⁾. Der erste dieser drei französischen Forscher fand, dass das aus der Lösung von Wolframsäure in Flusssäure erhaltene Product noch Wasser enthält. Marignac untersuchte die schon von Berzelius beschriebenen Wolframoxyfluorid-Fluormetalle, und Moissan studirte die Einwirkung von elementarem Fluor auf metallisches Wolfram, wobei er das Auftreten einer flüchtigen Wolframverbindung beobachtete. Ein wohldefiniertes Wolframfluorid hat keiner dieser Forscher isolirt.

Frühere Versuche hatten uns gezeigt, dass man in vielen Fällen zu solchen Fluoriden kommt, wenn man wasserfreie Flusssäure auf die wasserfreien Metallchloride einwirken lässt. Dieses Verfahren führte auch hier zum Ziel.

Als Ausgangsmaterial diente uns das Wolframhexachlorid. Die Schwierigkeiten bei dessen Darstellung aus Chlor und metallischem

¹⁾ Poggendorf's Ann. 4, 147.

²⁾ Annales de chimie et de physique 50, 41.

³⁾ Compt. rend. 55, 889. ⁴⁾ Moissan, Der elektrische Ofen, S. 215.