

Ganze dem Druck einer starken Presse. Die jetzt fertige viereckige Chlorkalkscheibe wird dann unter Anlegung einer eisernen Reisschiene an den sie umschliessenden Rahmen zu Würfeln geschnitten, dann aus dem Rahmen heraus und auf eine Holz- oder Blechunterlage gedrückt und bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur möglichst rasch getrocknet. Die noch lose an einander haftenden Würfel trennt man zwischen den Fingern und bewahrt sie in gutschliessenden Gefässen zum Gebrauche auf.

Um diese Würfel zur Chlorentwickelung zu benutzen, füllt man sie in einen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat mit eingeschliffenem Glashahn und beschickt diesen im Uebrigen mit Salzsäure von 1.124 spec. Gewicht, die vorher mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Die angewandte Säure braucht nicht chemisch rein zu sein, aber sie darf keine Schwefelsäure enthalten, weil sonst Auskrystallisation von Gyps eintritt. Der als Bindemittel verwendete Gyps verursacht dagegen keine Störung; er fällt in dem Maasse, als der Chlorkalk zur Auflösung gelangt, als dichtes Pulver nieder und lagert sich am Boden des Apparates als wenig voluminöse Schicht ab. Die Chlorentwickelung lässt sich beliebig regeln und durch einfaches Schliessen des Hahnes jeden Augenblick unterbrechen, so dass man bei Anwendung derartig geformten Chlorkalks den Chlorstrom immer und ohne alle Vorbereitung zur Verfügung hat.

Die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt hat sich bereit erklärt, die Herstellung und Lieferung von Chlorkalk in Würfelform zu übernehmen.

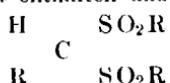
Freiberg (Sachsen). Chemisches Laboratorium der Königl. Bergakademie, den 24. Januar 1887.

42. Robert Otto und Adelbert Rössing: Verhalten des Phenylendiphenylsulfons gegen Kali; Bildung des Diphenylsulfonphenyläthers.

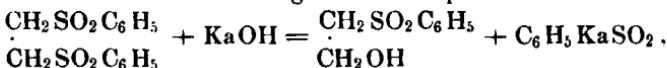
[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die von E. Baumann neuerdings dargestellten und beschriebenen Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen mit einem und demselben Kohlenstoffatome vereinigt enthalten und der allgemeinen Formel:



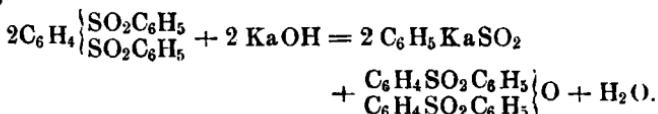
worin R und R' einwerthige Alkyle bedeuten, entsprechend zusammengesetzt sind, zeigen gegen Kali eine auffallende Beständigkeit; sie erleiden weder beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge, noch bei Einwirkung von alkoholischem Kali in geschlossener Röhre auf 130 bis 140° die geringste Veränderung, spalten unter diesen Umständen auch nicht die leiseste Spur von Sulfinsäure ab.¹⁾ Im Gegensatze zu derartigen Disulfonen werden die Disulfone, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Damköhler vor nicht sehr langer Zeit genauer studirt hat²⁾, in denen die beiden Sulfongruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome geknüpft sind, durch jenes Agens leicht unter Austritt einer der Sulfongruppen als sulfinsaures Salz in alkylsulfonirte Alkohole verwandelt. So giebt z. B. das Aethylendiphenylsulfon schon beim Kochen mit verdünntem wässrigen Kali entsprechend der Gleichung:



neben benzolsulfinsaurem Salze, Phenylsulfonäthylalkohol.

Da über das Verhalten rein aromatischer Disulfone mit den Sulfongruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen gegen Kali nichts bekannt war, so schien es angezeigt, das denkbar einfachste Disulfon dieser Kategorie, das Phenylendiphenylsulfon, welches der Eine von uns kürzlich zum Zweck der Ermittelung der Constitution der Sulfobenzidmonosulfinsäure aus dieser Säure durch Erhitzen mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid hat darstellen lassen und identisch fand mit dem nach derselben Methode aus der Benzolmetadisulfinsäure unter gleichen Bedingungen sich ergebenden Sulfone³⁾, auf jenes Verhalten zu untersuchen.

Es hat sich gezeigt, dass das Phenylendiphenylsulfon beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck auf etwa 160 bis 170° die eine seiner Phenylsulfongruppen als Sulfinsäure-Salz austreten lässt, dass sich aber daneben nicht Phenylsulfonphenylalkohol, sondern wahrscheinlich aus dieser zunächst entstehenden Verbindung durch Abspaltung von Wasser Diphenylsulfonphenyläther bildete, gemäss der Gleichung:



¹⁾ R. Escalas und E. Baumann: Ueber einige Disulfone. Diese Berichte XIX, 2814.

²⁾ R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journal für praktische Chemie (N. F.) Bd. XXX.

³⁾ R. Otto: Ueber die Metasulfinsäure des Sulfobenzids. Diese Berichte XIX, 1217.

Bei niedrigerer Temperatur scheint alkoholisches Kali auf das Sulfon nicht einzuwirken, und ebenso wenig scheint wässriges Kali selbst bei 200° und unter Druck die Verbindung wesentlich anzugreifen.

10 g Phenylendiphenylsulfon wurden mit einer Lösung von 4.5 g Aetzkali in absolutem Alkohol in geschlossener Röhre ungefähr 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, worauf der Rohrinhalt, ein dicker Krystallbrei, der beim Erwärmen schwach diphenylartig roch, im Wasserbade im offenen Gefäss zum Verjagen des Alkohols erwärmt und mit Wasser übergossen wurde.

Das in Wasser unlösliche, aus kleinen fast ungefärbten Nadeln bestehend, wurde auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser getrocknet und gewogen. Es betrug ungefähr 5.4 g und bestand aus Diphenylsulfonphenyläther, der durch einmaliges Umkristallisiren aus verdünntem Weingeist in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte.

0.2377 g der Verbindung gaben bei der Elementaranalyse 0.557 g Kohlensäure und 0.0922 g Wasser, entsprechend 63.9 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff. Die Formel $(C_6H_4SO_2C_6H_5)_2O$ verlangt 64.0 pCt. Kohlenstoff und 4.0 pCt. Wasserstoff.

Der Diphenylsulfonphenyläther bildet kleine weisse, schwach glänzende geruchlose Nadeln, die bei 69—70° schmelzen, sich schon in kaltem Alkohol, wie auch in Aether und Benzol reichlich lösen, in Wasser aber unlöslich sind. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Kleine Mengen der Verbindung lassen sich beim vorsichtigen Erhitzen anscheinend ohne Zersetzung verflüchtigen, grössere Mengen hingegen scheinen nicht ohne partielle Zersetzung und erst über 200° destillirbar zu sein.

In dem wässrigen alkalischen Filtrate von diesem Aether war benzolsulfinsaures Kalium enthalten. Nach zweckentsprechender Concentration wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und durch wiederholtes Schütteln mit Aether erschöpft. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen ungefähr 4.2 g einer Säure, die alle Eigenschaften der Benzofulfinsäure zeigte.

Hiernach wurden aus dem Sulfon fast genau der obigen Gleichung entsprechende Mengen des Aethers und der Sulfinsäure erhalten, nämlich statt der geforderten 6.6 g beziehungsweise 4.4 g jener Verbindungen 5.4 beziehungsweise 4.2.

Concentrirte wässrige Kalilauge erzeugt aus dem Aethylendiphenylsulfon neben viel harzigen Zersetzungspredicthen und benzolsulfinsaurem Salz in geringer Menge eine Verbindung von der elementaren Zusammensetzung des Diphenylsulfonäthyläthers, die jedoch, weil sie nicht identisch ist mit dem Aether, welcher sich u. A. aus dem Phe-

nylsulfonäthylchlorid mittelst wasserfreien Silberoxyds darstellen lässt, muthmaasslich ein höheres Molekulargewicht als dieser besitzt¹⁾. Da aber die Bildung des polymeren (?) Diphenylsulfonäthyläthers nur bei Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von concentrirter Kalilauge und unter gleichzeitiger Entstehung von grossen Mengen secundärer Producte vor sich geht, wogegen der Diphenylsulfonäthyläther sich ganz glatt und bei Gegenwart von wenig mehr als der theoretischen Menge von Kali aus dem Phenylendiphenylsulfon bildete, so lässt sich wohl annehmen, dass dieser Aether nicht jenem polymeren Aethyläther entspricht, sondern den normalen diphenylsulfonirten Phenoläther darstellt.

Das beregte Verhalten des Phenylendiphenylsulfons gegen Kali ist deshalb besonders interessant, weil es uns einen Weg zeigt zur Erzeugung von Alkylsulfonsubstituten des Phenoläthers²⁾ und dessen homologen, mit den Sulfongruppen in dem aromatischen Kerne, Verbindungen, die sich aus bekannten Gründen durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die entsprechenden Halogensubstitute, also nach der sonst dienlichen Methode nicht darstellen lassen.

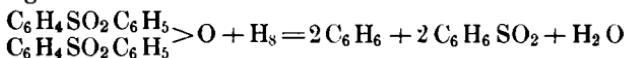
Die zur Zeit zur Verfügung stehende Menge des Diphenylsulfonphenyläthers gestattet uns leider ein umfassendes und abschliessendes Studium der Reactionen der interessanten Verbindung nicht. Wir haben aber noch constatiren können, dass dieselbe in saurer Lösung durch nascenten Wassertoff keine Reduction erfährt, wohl aber in alkalischer. Nachdem der Aether in Alkohol mehrere Tage mit Natriumamalgam bei gelinder Wärme behandelt war, hatte sich Benzol gebildet. Die nach dem Abdestilliren dieser Verbindung, sowie des Alkohols bleibende alkalische Flüssigkeit stellte eine Lösung von benzolsulfinsaurem Salz dar, gab aber an Aether einen beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch zurückbleibenden Körpers ab, dessen Natur wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden konnte. Aus Diphenyl bestand derselbe nicht; denn durch Bromwasser wurde er leicht in eine bromhaltige Verbindung übergeführt, die aus Alkohol in Anbetracht der kleinen Menge, in der dieselbe vorlag, in auffallend grossen, fettglänzenden rhombischen Tafeln krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 54—55° gefunden wurde. Diphenyl wird bekanntlich unter diesen Bedingungen in bei 164° schmelzendes Dibromdiphenyl verwandelt³⁾.

¹⁾ Vergl. die oben citirte Abhandlung von Otto über Disulfone. In kleiner Menge entsteht der polymere (?) Diphenylsulfonäthyläther auch bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf das Aethylendiphenylsulfon neben Phenylsulfonäthylalkohol und sulfinsaurem Salz.

²⁾ Vielleicht auch des Phenols.

³⁾ Auch aus unzersetztem Diphenylsulfonäther konnte die fragliche Verbindung nicht bestehen, da jener Aether beim Behandeln mit Bromwasser

Die Reduction des Aethers zu Benzol und Sulfinsäure könnte nach Gleichung:



vor sich gehen.

Endlich haben wir nachgewiesen, dass der Diphenylsulfonphenyläther beim Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak während 2—3 Stunden im geschlossenen Rohre keine Veränderung erleidet, zum Unterschiede von dem entsprechendem Diphenylsulfonäthyläther, welcher unter diesen Bedingungen in Diphenylsulfonäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}$, verwandelt wird¹⁾. Ob unter veränderten Bedingungen sich der Phenyläther gegen Ammoniak dem Aethyläther analog verhält, müssen weitere Versuche lehren, zu denen es uns vorläufig an Material gebreit²⁾.

43. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Frage nach dem Verhalten gemischter Alkyldisulfide gegen Kali.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von unserer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radikalen³⁾ im Besitze eines Restes von Aethylphenyldisulfid, haben wir denselben benutzt, um das Verhalten der Verbindung gegen Kali festzustellen. Bezüglich des Verhaltens der einfachen Alkyldisulfide bei der Zersetzung mittelst

in verdünntem Weingeist in eine aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisende zwischen 139—140° schmelzende, aber schon darunter erweichende Verbindung übergeführt wurde.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ In meiner im 12. Bande dieser Berichte auf S. 1175 u. ff. veröffentlichte Abhandlung über die Constitution des Sulfotoluides hat sich, worauf ich erst jetzt leider aufmerksam geworden bin, in Folge eines Schreibfehlers oder Druckfehlers ein Irrthum eingeschlichen, den ich an dieser Stelle allerdings etwas spät klarstellen möchte. Dort heisst es u. A., dass die Kekulé'sche Theorie »4« isomere Toluolsulfone voraussetze, während sich, wie eine höchst einfache Ueberlegung ergiebt, auf Grund dieser Theorie 6 derartige Verbindungen ergeben, ausser dem Benzylsulfone.

Otto.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3132.