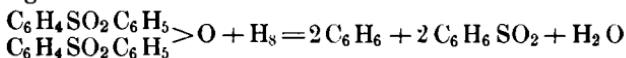


Die Reduction des Aethers zu Benzol und Sulfinsäure könnte nach Gleichung:



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 gebricht²⁾.

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.

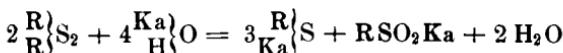
¹⁾ A. a. O.

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.

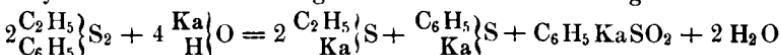
Otto.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3132.

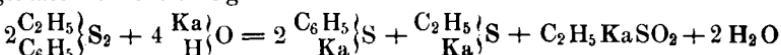
Kali wurde von dem Einen von uns nachgewiesen, dass dieselben in ganz verdünnter alkoholischer Lösung durch die Base im Sinne der Gleichung:



in Kaliummercaptide und die Kaliumsalze von Sulfinsäuren, das Phenyldisulfid z. B. in Kaliumphenylmercaptid und benzolsulfinsaures Kalium übergeführt werden¹⁾. Hiernach fragte es sich nun, ob das Aethylphenyldisulfid bei Einwirkung von Alkali nach Gleichung:



in Aethylmercaptid, Phenylmercaptid und benzolsulfinsaures Salz, oder gemäss der Gleichung:



in jene Mercaptide und äthylsulfinsaures Salz verwandelt werde, oder ob beide Gleichungen neben einander Platz greifen.

Der Versuch hat gezeigt, dass letzteres der Fall ist.

5 g reinen Aethylphenyldisulfids wurden in etwa einem Liter verdünnten Weingeistes im Kolben am Rückflusskühler so lange unter jeweiligem Zusatz von kleinen Mengen alkoholischen Kalis erwärmt, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser nicht mehr unzersetztes Aethylphenyldisulfid abschied, worauf von der Lösung einige Gramm abdestillirt wurden. Das Destillat roch unverkennbar und stark nach Aethylmercaptan²⁾. Es gab bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd das für jenes Mercaptan charakteristische, bei 76° schmelzende Mercaptid. Der Destillationsrückstand schied beim Stehen in offenem Gefässe reichliche Mengen (ungefähr 3 g) von Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60 bis 61°) ab. Als die Menge dieser Verbindung, die sich bei Lage der Sache nur auf dem Wege der Oxydation aus dem in der Flüssigkeit enthaltenen Kaliummercaptide gebildet haben konnte, nicht mehr zunahm, wurde sie entfernt, das Filtrat auf ein kleines Volumen verdampft, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterliess bei gelinder Wärme einen zum Theil krystallinischen Rückstand, der im Wesentlichen aus Aethylsulfinsäure und Benzolsulfinsäure bestand. Das daraus mittelst Zinkcarbonates dargestellte Salz verhielt sich wie ein Gemenge der Zinksalze der beiden Säuren. Die wässrige Lösung der Salze schied beim

¹⁾ Vergl. R. Schiller und R. Otto: Zur Kenntniss der Reaktionen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfids. Diese Berichte IX, 1637. Concentrierte Kalilauge wirkt auf die Disulfide kaum ein.

²⁾ Aethylmercaptid bildet sich kaum bei Einwirkung von Kali auf das Mercaptan. Dadurch erklärt sich das Vorkommen von freiem Alkylsulhydrat in der alkalischen Flüssigkeit.

Eindunsten zunächst ein Salz ab, welches an seinem Verhalten gegen Zink und Salzsäure, wobei es reichlich Aethylmercaptan entwickelte, als äthylsulfinsaures Salz erkannt wurde¹⁾. Aus der Mutterlauge dieses Salzes resultirte benzolsulfinsaures Salz. Dasselbe entsprach der Formel $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2 H_2O$ ²⁾. Gefunden wurden 18.8 pCt. Zn und 9.8 pCt. H_2O , statt resp. 18.7 pCt. und 9.4 pCt., welche die Formel verlangt.

Wenn es erlaubt ist, von dem erörterten Verhalten des Aethylphenyldisulfids einen Schluss zu ziehen auf das Verhalten anderer gemischter Disulfide, unter gleichen Bedingungen, so darf man annehmen, dass diese Verbindungen allgemein bei ihrer Zersetzung durch Kali neben zwei verschiedenen Disulfiden auch zwei verschiedene Sulfinsäuren geben.

44. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Pyridinderivate.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Es ist im Laufe der letzten Jahre wiederholt gezeigt worden, dass man aus Pyrrol durch Einwirkung von Chloroform³⁾, Bromoform⁴⁾ und Methylenjodid⁵⁾ zu halogenirten Pyridinabkömmlingen, resp. zum Pyridin gelangen kann. Bis jetzt ist es aber nicht möglich gewesen, dabei die Stellung des fünften Kohlenstoffatoms, welche bei der Pyridinbildung in den Pyrrolkern eintritt, mit Sicherheit zu ermitteln. Es konnte nur mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass bei der Bildung von Chlorpyridin aus Pyrrolkalium und Chloroform das Chlor in erstgenannter Verbindung an jenem Kohlenstoffatom

¹⁾ Aethylsulfinsaures Zink und benzolsulfinsaures Zink lassen sich sehr leicht auch durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure unterscheiden. Letzteres giebt, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die bekannte indigblaue oder violettblaue Reaction, ersteres erleidet durch die Säure höchstens eine schmutzig-grüne Färbung, wenn man sehr stark erhitzt.

²⁾ Uebereinstimmend mit den früheren Angaben von Otto. Kalle beschreibt das Salz als wasserfrei.

³⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XIV, 1153.

⁴⁾ Siehe Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XV, 1172.

⁵⁾ Siehe Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XVIII, 3316.