

Auf diese Weise wird es auch leicht verständlich, dass man aus den am Kohlenstoff alkylirten Pyrrolderivaten sowohl der Stellung α als auch der Stellung β , durch Erhitzen mit Salzsäure Pyridinderivate erhalten kann, und dass sich solche aus den am Stickstoff alkylirten Pyrrolen nicht bilden können.

Roma, Istituto Chimico, 21. Januar 1887.

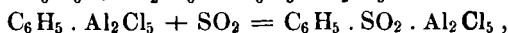
45. Charles E. Colby und C. S. Mc. Loughlin: Ueber die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol.

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

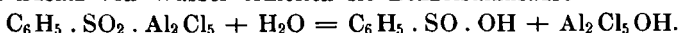
Wenn man Benzol mit Schwefelsäureanhydrid behandelt, so wird ein Molekül Wasser eliminirt und eine Verbindung erzeugt, welche die Gruppe $(SO_2)''$ mit zwei Phenylradicalen verbunden enthält. Dieser Körper, zuerst von Mitscherlich ¹⁾ dargestellt, erhielt von ihm den Namen Sulfobenzid; spätere Forscher gaben ihm den Namen Diphenylsulfon.

Es schien den Verfassern möglich zu sein, dass eine ähnliche Reaction zu bewirken wäre zwischen Benzol und Schwefligsäureanhydrid, durch welche ein Körper entstehen würde, welcher die Gruppe $(SO)''$ mit zwei Phenylradicalen verbunden enthalte.

Friedel und Crafts ²⁾ fanden, dass eine Mischung von Benzol und Chloraluminium Schwefligsäureanhydrid mit grosser Energie absorbirten, wobei Benzolsulfinsäure entstand. Sie erklärten die Reaction folgendermaassen:



nach Zusatz von Wasser erhielten sie Benzolsulfinsäure:



Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Experimente gingen wir folgendermaassen zu Werke:

100 g Benzol und 35 g Chloraluminium wurden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, auf einem Wasserbad erhitzt und ein Strom Schwefligsäureanhydrid mittelst einer Röhre, welche unter die Oberfläche des Benzols tauchte, eingeleitet. Die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 12, 208.

²⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Giessen 1878, S. 739.

schweflige Säure wurde schnell absorbiert, das Chloraluminium löste sich langsam auf und es entwich Salzsäure.

Die Operation wurde so lange fortgesetzt, als Schwefligsäureanhydrid absorbiert wurde. Der Strom von Schwefligsäureanhydrid wurde jetzt angehalten, der Kolben jedoch so lang noch erhitzt, bis kein Salzsäuregas mehr entwickelt wurde. Der Flascheninhalt wurde nun gekühlt und in kaltes Wasser gegossen. Das niedergeschlagene Aluminiumhydrat wurde aufgelöst und durch Aetznatron entfernt. Es blieb ein leichtes gelbes Oel, welches vom Wasser abgeschieden durch Chlorcalcium getrocknet und gelinde erhitzt wurde. Das überschüssige Benzol verdampfte und es blieb eine schmutzig gelbe, krystallinische Substanz zurück. Dieselbe wurde in Xylol aufgelöst und längere Zeit stehen gelassen; es schieden sich isolirte, kleine, durchsichtige Krystalle aus, welche dem triklinischen System anzugehören schienen. Sie hatten eine gelblich wachsartige Farbe, jedoch waren sie nochmals aus Ligroin krystallisirt ganz weiss. Ihr Schmelzpunkt ist zwischen 70 und 71°; sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol; schwer löslich in kaltem Petroleumäther, leichter in heissem. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

- I. 0.2039 g Substanz ergab 0.5318 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.
- II. 0.2502 g Substanz ergab 0.6540 g Kohlensäure und 0.1164 g Wasser.
- III. 0.1689 g Substanz ergab 0.1907 g Baryumsulfat.

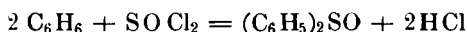
	Gefunden			Ber. für $(C_6H_5)_2SO$
	I.	II.	III.	
C	71.13	71.28	—	71.286 pCt.
H	5.21	5.16	—	4.950 »
S	—	—	15.51	15.843 »
O	—	—	—	7.921 »

Eine Portion der Substanz wurde in der zehnfachen Menge Eisessig aufgelöst und durch eine berechnete Quantität Kaliumpermanganat oxydirt. Nach Verdünnung durch Wasser und Behandlung des Niederschlags mit Alkohol wurden krystallinische Blätter von Diphenylsulfon erhalten. Schmelzpunkt 128°. Die erhaltene Quantität war beinahe gleich der theoretisch berechneten.

Eine weitere Portion, mit zwei Molekülen Natrium behandelt, ergab Diphenylsulfid. Siedepunkt 272°.

Diese Resultate bestätigen, dass der durch die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium entstandene Körper Diphenylsulfoxyd ist, $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$.

Wir haben auch die Wirkung des Thionylechlorids ($SOCl_2$) auf Benzol, in Gegenwart von Chloraluminium, untersucht. Die Reaction ist wie folgt:



und ist derjenigen von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf Benzol, in Gegenwart von Chloraluminium, analog.

Zur Darstellung des Diphenylsulfoxyds mittelst Thionylchlorid verfahren wir wie folgt:

50 g Benzol und 16 g Thionylchlorid wurden in einem Kolben, welcher mit einem Rückflusskühler versehen war, in kaltes Wasser eingetaucht. Die Mischung in dem Kolben wurde mit Chloraluminium portionsweise versetzt. Das Chloraluminium wurde rasch aufgelöst, und Chlorwasserstoffgas entwich. Der Zusatz des Chloraluminiums geschah so lange, als noch Salzsäuregas entwich, und es wurden im ganzen 30 g Chloraluminium gebraucht. Am Ende der Operation wurden noch 20 g Benzol hinzugefügt, um die Mischung flüssiger zu machen. Sowie kein Salzsäuregas mehr durch den frischen Zusatz von Aluminiumchlorid sich entwickelte, wurde der Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erhitzt, und nachdem die Mischung abgekühlt war, dieselbe in kaltes Wasser gegossen. Es entstand ein dickes gelbes Oel, welches auf dem Wasser schwamm. Dieses Oel wurde mit Wasser gewaschen und gelinde erhitzt, um das überschüssige Benzol zu entfernen. Es blieb, nachdem es abgekühlt war, eine gelblich wachsartige Masse, welche, aus Petroleumäther krystallisiert, weisse Krystalle von derselben Form als die Vorherbeschriebenen gab, welche auch dieselben Eigenschaften hatten. Ihr Schmelzpunkt war 70.5°.

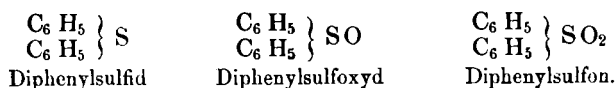
Die Elementaranalyse dieser Krystalle zeigte dieselbe Zusammensetzung wie diejenigen, die durch die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol erhalten waren.

- I. 0.2500 g Substanz ergab 0.6523 g Kohlensäure und 0.1117 g Wasser.
 II. 0.1000 g Substanz ergab 0.1160 g Baryumsulfat.

	Gefunden		Ber. für $(C_6H_5)_2SO$
	I.	II.	
C	71.16	—	71.286 pCt.
H	4.96	—	4.950 »
S	—	15.93	15.843 »
O	—	—	7.921 »

Aus 50 g Benzol und 16 g Thionylchlorid erhielten wir 21 g reines Diphenylsulfoxyd. Der theoretische Ertrag würde etwas über 26 g gewesen sein.

Es ist interessant und bemerkenswerth, dass das Diphenylsulfoxyd den Raum zwischen dem Sulfid und Sulfon so ausfüllt, wie die Phenylsulfinsäure zwischen dem Sulfhydrat und der Sulfonsäure steht.



Nitrirung des Diphenylsulfoxyds.

Diese Operation erscheint als sehr schwer, da die Salpetersäure einen oxydirenden Einfluss auf das Diphenylsulfoxyd ausübt.

Berechnete Quantitäten von Diphenylsulfoxyd und Natriumnitrat wurden für sich einzeln in englischer Schwefelsäure aufgelöst. Die zwei Auflösungen wurden zusammen gemischt und auf einem Wasserbad zwei Stunden lang erhitzt; die Mischung wurde nun in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag gewaschen, in Alkohol aufgelöst und der Krystallisation überlassen. Nach wiederholter fractionirter Krystallisation wurde dieses Resultat der Nitrirung in drei Theile geschieden.

Erstens: Leichte gelbe Krystalle, aus kleinen rhombischen Blättern bestehend, nur wenig in Alkohol löslich, leicht in Eisessig. (Sie haben einen Schmelzpunkt von 163° , und halten wir sie für das Dinitro-sulfo-benzid, welches von Gericke¹⁾ beschrieben ist.

Zweitens: Gelbe, undeutliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzpunkt 116° , löslich in kaltem Alkohol, sehr löslich in Aether, Benzol, Eisessig und Schwefel-Kohlenstoff. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Resultate, welche beweisen, dass sie die Dinitro-Verbindung des Diphenylsulfoxyds sind.

- I. 0.2504 g Substanz ergab 0.4552 g Kohlensäure und 0.0691 g Wasser.
- II. 0.2505 g Substanz ergab 0.4532 g Kohlensäure und 0.0677 g Wasser.
- III. 0.0500 g Substanz ergab 0.0401 g Baryumsulfat.
- IV. 0.2000 g Substanz ergab 18 ccm Stickstoff bei 30° und 765.6 mm Druck.

	Gefunden				Ber. f. Dinitrodiphenylsulfoxyd ($C_6H_4NO_2$) ₂ SO.
	I.	II.	III.	IV.	
C	49.57	49.34	—	—	49.31 pCt.
H	3.06	3.00	—	—	2.75 »
S	—	—	11.01	—	10.95 »
N	—	—	—	9.33	9.59 »
O	—	—	—	—	27.40 »

Das dritte Product der Nitrirung des Diphenylsulfoxyds scheint bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel zu sein. Wir haben die Bestandtheile und Eigenschaften desselben noch nicht untersucht.

Wir behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung andere Substitutionsderivate des Diphenylsulfoxyds, sowie einige der Condensationsproducte desselben zu beschreiben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, S. 211.