



Berechnet.	Gefunden.
------------	-----------

Ag 37.45	37.62.
----------	--------

Das beschriebene Verhalten der Paramidobenzoëssäure gegen rauchende Schwefelsäure erinnert an das ähnliche Verhalten des Phenols. Bekanntlich erhält man nach den Versuchen von Glutz¹⁾ und Annaheim²⁾, wenn man einen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeidet, das Oxysulfobenzid mit grosser Leichtigkeit. Es wäre wohl von Interesse, zu untersuchen, ob die Paramidobenzoëssäure auch in anderen Beziehungen dem Phenol zur Seite steht. Wie das Oxysulfobenzid und überhaupt alle Körper der Sulfongruppe, steht bei unserer Verbindung zu erwarten, dass sie bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefelsäure in die entsprechende Sulfonsäure übergehen werde.

Wir sind leider vor der Hand genöthigt, diese Untersuchung zu unterbrechen, hoffen aber später der Gesellschaft Versuche in der ange deuteten Richtung mittheilen zu können.

Bekanntlich haben Merz und Weith³⁾ eine gut krystallisirte Schwefelbarnstoffbenzoëssäure durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Metamidobenzoëssäure erhalten. Wir haben versucht, das entsprechende Derivat der Paramidobenzoëssäure darzustellen, aber ohne besonderen Erfolg. Die weingeistige Lösung des Schwefelkohlenstoffs und der Paramidobenzoëssäure wurde in einem offenen Gefäss und in zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. In allen Fällen erhielten wir ein gelbes Harz, aus welchem keine gut definirbare Verbindung zu gewinnen war.

149. A. Michael und A. Adair: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXII.)

Mit einer Untersuchung des Sulfotoluids beschäftigt, fiel uns die geringe Ausbeute an dieser bei 156° schmelzenden Substanz auf, von der, bei Anwendung von 100 Gr., Schwefelsäureanhydrid nur 3—4 Gr. gebildet wurden. Wir nahmen zur Erklärung dieses Umstandes an, dass durch die Einwirkung der bei der Reaction entstandenen Schwefelsäure die gebildete Sulfonylverbindung eine Rückzersetzung in Toluolsulfonsäure erleide, und suchten das Entstehen der Schwefelsäure zu vermeiden, indem wir das Schwefelsäureanhydrid in ein kalt gehaltenes Gemisch von Toluolsulfonsäure- und Phosphorsäureanhydrid leiteten.

¹⁾ Glutz, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 52.

²⁾ Annaheim, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 28.

³⁾ Merz und Weith, diese Ber. III, 812.

Allein die erhaltene Ausbeute wurde dadurch nicht vermehrt, da sich das Phosphorsäureanhydrid bei niedriger Temperatur als unwirksam erwies, dagegen versprach die Anwendung des Phosphorsäureanhydrids auf ein Gemisch von Toluolsulfonsäure und Toluol bei höherer Temperatur besseren Erfolg.

Erhitzt man ein Gemisch von gleichen Gewichten von Paratoluolsulfonsäure, Toluol und überschüssigem Phosphorsäureanhydrid 6—8 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—170°, so wird deren Inhalt in eine braune, klebrige Masse verwandelt, auf welcher das überschüssige Toluol schwimmt. Zur Reinigung wird das Ganze mit Wasserdampf behandelt, alsdann mit verdünnter Kalilauge gekocht, um die letzten Spuren von Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure zu entfernen und mit Weingeist extrahirt, wobei wenig von einer schmierigen, ebenfalls in einem grossen Ueberschuss von Weingeist löslichen, nicht weiter untersuchten Masse zurückbleibt. Der alkoholische Auszug liefert beim Eindampfen Krystalle, die zweimal umkrystallisirt, den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Sulfotoluids hatten. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig vortheilhafte, die näheren Bedingungen sind noch durch weitere Versuche zu ermitteln. Die Bildung dieses Körpers konnte indessen auch allein aus der Toluolsulfonsäure erklärlich sein, da nach den Versuchen von Freund ¹⁾ Sulfobenzid bei der trocknen Destillation von Benzolsulfonsäure gebildet wird. Wir untersuchten deshalb das Verhalten von Toluolsulfonsäure und Toluol, sowie von Toluolsulfonsäure und Phosphorsäureanhydrid in geschlossenen Röhren bei 180°. Im ersteren Fall fand keine Zersetzung statt, im letzteren allerdings eine geringe, indem sehr wenig von einer grauen, amorphem in Alkohol unlöslichen, in Benzol löslichen Verbindung bei der Behandlung mit Wasser zurückblieb. Das gebildete Sulfotoluid hatte somit seine Bildung nur der Anwesenheit von Phosphorsäureanhydrid zu verdanken.

Wir überzeugten uns alsbald von der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Reaction zwischen aromatischen Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen und haben schon Sulfone durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Gemenge von Benzolsulfonsäure und Toluol, Benzolsulfonsäure und Naphtalin, von Paratoluolsulfonsäure und Benzol, sowie aus β -Naphtalinsulfonsäure und Benzol dargestellt und zum Theil untersucht. Ob sich aus den Alkylsulfonsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen auch gemischte Sulfone darstellen lassen, wird sich aus anzustellenden Versuchen erweisen. Die aus Benzolsulfonsäure und Naphtalin und β -Naphtalinsulfonsäure und Benzol dargestellten Verbindungen scheinen uns deshalb ein erhöhtes Interesse zu bieten, weil sie einen Einblick in die Structurformeln dieser Klasse von Verbindungen gestatten. Wir haben letztere eingehender untersucht.

¹⁾ Freund, Ann. Chem. Pharm. 120, 81.

α - und β -Naphthylphenylsulfon.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten von Benzolsulfonsäure wendet man vortheilhaft gewöhnliche, concentrirte Schwefelsäure an, wie Stenhouse ¹⁾ schon hervorhebt, dessen Vorschrift wir übrigens etwas abzuändern für vortheilhaft fanden. Gleiche Volume Benzol und englischer Schwefelsäure wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 20—30 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Es geht nach und nach etwa $\frac{1}{2}$ des angewandten Benzols in Lösung. Fortgesetztes Erwärmen bewirkt keine weitere Auflösung.

Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Benzolsulfonsäure und Naphtalin entstehen gleichzeitig zwei Isomere. Man wendet zweckmässig gleiche Gewichte der Bestandtheile an und erhitzt in einer zugeschmolzenen Röhre 8—9 Stunden auf eine 170—190° nicht überschreitende Temperatur, da sich sonst Harz in grösserer Menge bildet. Der Inhalt der Röhren wird mit Wasserdampf behandelt, mit verdünnter Kalilauge und dann mit Weingeist extrahirt, wobei man jedesmal den Auszug erkalten lässt, da dadurch das in dem Weingeist gelöste Harz sich vorwiegend abscheidet. Die Filtrate werden zur Trockne eingedampft und mehrere Male mit Aether ausgezogen; ein grosser Theil des Harzes geht alsdann in Lösung. Die jetzt von Harz ziemlich befreite Masse wird nun in Weingeist gelöst und eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich eine flüssige Masse ab, da die Anwesenheit von wenig Verunreinigung den Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt. Sobald die Ausscheidung einer Flüssigkeit anfängt bemerkbar zu werden, setzt man eine genügende Menge Aether hinzu, um letztere wieder in Lösung zu bringen. Die beim Stehen an der Luft sich bildenden Krystalle bestehen hauptsächlich aus α -Phenyl-naphtylsulfon. Diese Krystalle, mehrmals aus einem Gemische von Aether und Alkohol umkrystallisirt, sind ganz frei von der in diesem Gemisch löslicheren β -Verbindung.

Die α -Verbindung stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, bei 99 $\frac{1}{2}$ —100 $\frac{1}{2}$ ° schmelzende, rhomboëdrisch ausgebildete Krystalle dar, welche radial-centrale Gruppen bilden.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen

	Theorie.	Versuch.		
		I.	III.	II.
C	71.64	72.05	72.14	—
H	4.48	4.71	5.09	—
S	11.94	—	—	12.15
O	11.94	—	—	—
	<u>100.00.</u>			

Er löst sich nur wenig in kaltem Alkohol oder Aether; von heissem Alkohol oder Aether wird er mit grosser Leichtigkeit auf-

¹⁾ Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 140, 285.

genommen. In heissem Benzol ist er sehr leicht löslich, ebenso in heissem Eisessig. Wie alle Körper dieser Gruppe ist er in kaltem Wasser vollkommen, in heissem fast vollkommen unlöslich.

Zur Darstellung der β -Phenylnaphtylsulfonverbindung verwendet man die auf α -Verbindung verarbeiteten Filtrate, indem man den Aether verdampft, und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die α -Verbindung scheint in absolutem Alkohol löslicher zu sein als die β -Verbindung. Behandelt man deshalb gleich das aus den Röhren erhaltene Rohproduct mit Alkohol, so krystallisirt zuerst die β -Verbindung aus, welche durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein zu erhalten ist. Das erste Verfahren ist aber durchaus vorzuziehen, da man nach dem letzteren nur durch unzähliges Umkrystallisiren ein reines Product gewinnen kann. Ein Gehalt an α -Verbindung giebt sich sehr leicht durch die charakteristische Krystallform zu erkennen. Die β -Verbindung stellt aus Alkohol oder Aether krystallisirt lange nadelförmige Krystalle dar, welche immer fächerförmig gruppirt sind. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie die der α -Verbindung.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	71.64	71.70	—
H	4.48	—	—
S	11.94	—	11.99
O	11.94	—	—
	<u>100.00.</u>		

Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116° (uncorr.). Ein bedeutender Unterschied zwischen dieser und der α -Verbindung besteht im Glanz. Die β -Verbindung hat den Glanz des Naphtalins, während die α -Verbindung glanzlos ist. Die β -Verbindung ist voluminös wie sublimirtes Naphtalin, sie dürfte in dieser Hinsicht 4—5 Mal die α -Verbindung übertreffen.

Der bei der Behandlung mit Alkohol zurückbleibende Theil des Rohproducts lässt sich zum Theil durch Destillation reinigen. Das über 400° übergehende Oel, welches meistentheils einen schwachen Geruch nach durch theilweise Zersetzung entstandenem Phenylsulfhydrat hat, erstarrt im Laufe mehrerer Tage zu einer krystallinischen Masse, und wird, wie schon angegeben, weiter behandelt.

Zur Darstellung eines gemischten Sulfons aus β -Naphtalinsulfonsäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid wandten wir wieder gleiche Theile dieser Substanzen an, die man auf 180—200° erhitzt. Es scheint auch hier nicht vortheilhaft, eine höhere Temperatur anzuwenden. Der Inhalt der Röhre wird, wie oben angegeben, behandelt. Man krystallisirt zuletzt aus absolutem Alkohol. Das auf diese Weise erhaltene Sulfon besitzt eine überaus grosse Aehnlichkeit mit dem β -Phenylnapht-

tylsulfon, und dürfte wohl damit identisch sein. Es hat den Schmelzpunkt 115° — 116° und den Glanz der dieser Verbindungen eigenthümlich ist. Es zeichnet sich auch durch ein grosses, spezifisches Volum aus. Die Krystallform ist dieselbe, die nadelförmigen Krystalle sind aber meistens etwas breiter. In den Löslichkeitsverhältnissen konnten wir keinen Unterschied bemerken.

Die Zusammensetzung ist:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	71.64	71.28	—	—
H	4.48	4.71	—	—
S	11.94	—	12.25	12.32
O	11.94	—	—	—
	<u>100.00.</u>			

Ein Phenylnaphtylsulfon ist schon von Chrustschoff¹⁾ durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch Benzolsulfonsäurechlorid und Naphtalin dargestellt worden. Wir haben, um letzteres mit den von uns erhaltenden Körpern zu vergleichen, den Versuch wiederholt und erhielten bei Behandlung des Products mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, grösstentheils die α -Verbindung. Die von Chrustschoff beschriebene Verbindung dürfte wohl mit dem β -Phenylnaphtylsulfon zusammenfallen. Diese Methode, die mit dem Naphtalin gute Dienste leistet, wäre nach den analogen Versuchen zu urtheilen, welche Grucarevic und Merz²⁾ mit Benzoylchlorid angestellt haben, bei einem weniger reactionsfähigen Kohlenwasserstoff nicht gut anwendbar.

Die Identität des β -Phenylnaphtylsulfons mit der aus der β -Naphtalinsulfonsäure dargestellten Verbindung ist zur Beurtheilung der Structurformel dieser Klasse von Verbindungen und folglich derjenigen der Schwefelsäure von der grössten Wichtigkeit. Es herrschen noch zwei Ansichten über die Valenz des Schwefels in der Schwefelsäure. Ist er in der Sulfongruppe, resp. in der Schwefelsäure, zweiwerthig, so können diese beiden Verbindungen unmöglich identisch sein, da in dem einen Fall der Schwefel an der Phenylgruppe, in dem anderen aber an der Naphtylgruppe gebunden wäre. Unsere bisherigen Versuche sprechen entschieden zu Gunsten der Sechswerthigkeit des Schwefels in dieser Klasse von Verbindungen. Wir wollen aber hier diesen Gegenstand nicht eingehend erörtern, da wir durch weitere, nach der angegebenen Reaction darstellbaren Verbindungen, sowie durch deren Verhalten gegen Oxydationsmittel und Natronkalk alle Ungewissheit über diese interessante Frage aufzuklären hoffen.

¹⁾ Chrustschoff, diese Berichte VII, 1167.

²⁾ Grucarevic und Merz, diese Berichte VI, 1243.