

von Brom auf Metanitränilin nur Tribrommetanitränilin, auf Paränitränilin nur Dibromparänitränilin erhalten konnte, wurden durch Einwirkung von Chlorjod auf diese Verbindungen stets niedriger substituirte Produkte gewonnen; auf salzsaures Metanitränilin Spuren eines Monojod- und reichliche Mengen eines Dijodderivates; auf salzsaures Paränitränilin hauptsächlich eine Monojod- mit kleinen Mengen einer Dijodverbindung; reichliche Quantitäten letzterer liessen sich nur dann erhalten, wenn man die Base anstatt des salzsauren Salzes derselben der Einwirkung unterwarf.

Die schwachbasischen Eigenschaften des Dijodänilins und der vollständige Verlust basischen Charakters bei dem Trijodänilin deuten darauf hin, dass das zweite und das dritte Jodatome gegen die Amidogruppe die Orthostellung eingenommen haben, da unter den bekannten Dibrom- und Tribromaniline nur diejenigen eine ähnliche Abschwächung basischen Charakters zeigen, worin die Bromatome gegen die Amidogruppe in der Orthostellung stehen. Zur endgültigen Entscheidung der Ortstellung müssen indessen besondere Versuche angestellt werden.

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

II. Mittheilung.

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

(Eingegangen am 31. December.)

Vor Kurzem wurde¹⁾ mitgetheilt, dass von den zwei Naphtylphenylsulfonen, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzolsulfonsäure und Naphtalin entstehen, das bei 115⁰ schmelzende in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmte mit dem auf analoge Weise aus einem Gemenge von β -Naphtalinsulfonsäure und Benzol dargestellten Sulfon. Wir haben in der Hoffnung, dass auch andere auf verschiedene Weise dargestellte gemischte aromatische Sulfone ein ähnliches Verhältniss aufweisen werden, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Gemenge, einerseits Benzolsulfonsäure und Toluol und andererseits Paratoluolsulfonsäure und Benzol, dargestellten Sulfone eingehend untersucht.

Phenyltoluylsulfon.

Zur Darstellung des Sulfons wendet man gleiche Theile Benzolsulfonsäure und Toluol an, gemengt mit etwa zweimal der theoretischen Menge Phosphorsäureanhydrid. Das Gemisch wird in zuge-

¹⁾ Diese Berichte X, 583. Auf Seite 583 letzte Zeile, muss es Toluol anstatt Toluolsulfonsäure heissen.

schmolzenen Röhren 7 bis 8 Stunden bei 150—170° erhitzt; höher zu erhitzen ist nicht vorthellhaft, da das stets gebildete Harz dadurch beträchtlich vermehrt wird. Zur Reinigung wird die schwarze Masse mit viel Wasser ausgekocht, wobei das überschüssige Toluol sowie kleine Mengen der unzersetzt gebliebenen Benzolsulfonsäure entfernt werden, der Rückstand 3 bis 4 Mal mit Aether extrahirt, um das Harz zu entfernen, und zuletzt aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung auf diese Weise als gelbe, glänzende, rhomboedrisch ausgebildete Tafeln, deren Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Berechnet.	Gefunden.			
C ₁₃	67.24	66.99	67.12	—	—
H ₁₂	5.18	5.38	5.29	—	—
S	13.79	—	—	13.80	14.32
O ₂	13.79	—	—	—	—
	<u>100.00.</u>				

Die gelbe Farbe ist nicht wesentlich, da durch Behandlung einer Lösung der Substanz in Eisessig mit wenig Kaliumpermanganat die Krystalle beim genügenden Einengen und Erkaltenlassen nun ganz farblos erhalten werden. Aus heissem Wasser, worin das Sulfon etwas löslicher ist als die Naphtylphenylsulfone, erhält man es beim Erkalten in Gestalt feiner Prismen. Der Schmelzpunkt ist dem des Sulfobenzids sehr nahe¹⁾, er liegt constant aus den verschiedensten Lösungsmitteln bei 124.5°. Das Sulfon ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, heiss lösen diese Reagentien es sehr leicht auf. Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln geht das Sulfon in eine Säure über, deren Beschreibung unten folgt.

Zur Darstellung eines Sulfons aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol verfährt man in genau derselben Weise wie zur Darstellung der eben beschriebenen Verbindung.

Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.		
C ₁₃	67.24	67.04	66.80	—
H ₁₂	5.18	5.60	5.60	—
S	13.79	—	—	13.82
O ₂	13.79	—	—	—
	<u>100.00.</u>			

Die Beschreibung dieses Sulfons wäre eine Wiederaufzählung von den Eigenschaften des oben beschriebenen; es stimmt in Betreff der Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt (124.5°) vollkommen mit jenem überein.

¹⁾ Es ist dies eine Erscheinung, die man besonders unter den Derivaten des Paratoluidins wiederfindet; eine nicht unbedeutliche Anzahl dieser Verbindungen schmelzen nur um einige Grade niedriger als die entsprechenden Anilinderivate.

Die Löslichkeitsbestimmungen der beiden Verbindungen ergaben gleiche Zahlen: 100 Th. absoluten Alkohols lösen bei 20° 1.62 Th. der Sulfone.

Die Bildungsweise der aromatischen Sulfone durch Wasserentziehung aus aromatischen Sulfonylsäuren und Kohlenwasserstoffen hat zu der Bildung von Sulfonylsäure mit concentrirter Schwefelsäure und aromatischen Kohlenwasserstoffen; wobei die stets überschüssige Schwefelsäure wasserentziehend einwirkt auf eine, nach den gegebenen Bedingungen begrenzten, gleichen Anzahl seiner eigenen Moleküle und Kohlenwasserstoffmoleküle; eine solche Analogie, dass man durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemenge von Benzolsulfonylsäure und Toluol die Entstehung von 3 isomerischen Verbindungen hätte erwarten können, analog wie bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol in der Hitze¹⁾ deren 3 entstehen. Wir haben trotz besonderer Aufmerksamkeit nur die Bildung eines einzigen Körpers beobachten können. Dieser Körper ist, wie durch seine Bildung aus Paratoluolsulfonylsäure hervorgeht, eine Paraverbindung. Vielleicht war die Bildung eines einzigen Körpers eine Folge der angewandten hohen Temperatur.

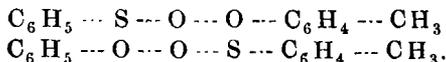
Die Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonylsäuren und in den Sulfonen ist sehr häufig Gegenstand der Erörterung gewesen, da diese beiden Klassen von Verbindungen sich besonders dazu eignen, die Meinungen der Anhänger der Theorien der constanten und wechselnden Valenz zu veranschaulichen. Die verschiedenen Ansichten über die Werthigkeit des Schwefels dürften hauptsächlich dahin zurückzuführen sein, in wiefern man geneigt ist aus der Existenz der Trialkylsulfonverbindungen die Vierwerthigkeit des Schwefels als bewiesen anzunehmen. Die Constitution dieser Verbindungen sowie der Tetraalkylammoniumverbindungen hat man nun vor Kurzem auf indirecte Weise feststellen wollen, ohne dass zur Zeit eine endgültige Entscheidung herbeigeführt werden konnte; allein die schöne Untersuchung von F. Krüger²⁾, wonach durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylsulfid ein Trialkylsulfinjodid entsteht, welches ohne allen Zweifel verschieden ist von dem, das durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylmethylsulfid entsteht, kann wohl mit Recht von den Anhängern der constanten Valenztheorie als eine Bestätigung der molecularen Auffassung der Trialkylsulfonverbindungen angesehen werden.

Anders verhält es sich bei dem von uns eingeschlagenen Wege zur Erkennung der Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonverbindungen. Geht man von der Zweierwerthigkeit des Schwefels in den Sulfonylsäuren aus, so muss nach den jetzigen Ansichten über Isomerie,

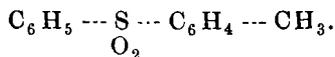
¹⁾ Beckurts, diese Berichte X, 948.

²⁾ Journ. f. pr. Chem. (N. F.) XIV, 193.

das aus Benzolsulfonsäure und Toluol dargestellte Sulfon nothwendig verschieden sein von dem aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol erhaltenen:



Nimmt man dagegen den Schwefel in den Sulfonsäuren vier- oder sechswerthig an, so kommt diesen beiden Verbindungen eine identische Constitution zu:



Die bewiesene Identität hat also die Annahme der Vier- oder Sechswerthigkeit des Schwefels in den Sulfonsäuren und Sulfonen zur Folge.

Man kann allerdings noch die Möglichkeit einer molecularen Umlagerung gegen diese Schlussfolgerung einwenden, wodurch auch bei der Annahme der Zweiwertigkeit des Schwefels die beiden Sulfone identisch werden können; allein eine solche Umlagerung erscheint bei der bekannten grossen Affinität des Sauerstoffs sowie des Schwefels zu den Phenyl- und Tolykernen nicht gerade wahrscheinlich. Das Verhalten der Sulfone zu Natronkalk konnte vielleicht hierüber Aufschluss geben; leider sind wir verhindert gewesen, diese Versuche auszuführen.

Parasulfobenzidcarbonsäure.

Das Verhalten der aromatischen Sulfone gegen Oxydationsmittel ist wenig untersucht; wir finden nur eine Angabe von R. Otto¹⁾, wonach Sulfobenzid gegen ein so stark oxydirendes Agens wie Kaliumpermanganat, sich sehr stabil erwies. Es erschien nach diesem Verhalten wahrscheinlich, dass die Methylgruppen des Tolyphenylsulfons und des Sulfotoluids durch Oxydation in Carboxylgruppen sich überführen lassen würden. Wir theilen einige Versuche mit, die wir in dieser Richtung angestellt haben.

Man kann das Paraphenyltolylsulfon in Essigsäure lösen und die berechnete Menge Kaliumpermanganat, auch in Essigsäure gelöst, hinzufügen; beim Erhitzen geht die Oxydation sehr rasch vor sich. Die Ausbeute nach diesem Verfahren erwies sich indessen als sehr gering. Eine viel reichlichere Ausbeute an der Säure erhält man durch Behandlung des Sulfons mit der theoretischen Quantität Kaliumpermanganat in viel Wasser gelöst, und Kochen bis zur Entfärbung der Lösung. Die Oxydation geht wegen der geringen Löslichkeit des Sulfons in Wasser sehr langsam von statten. Man filtrirt vom abgeschiedenen Mangandioxyd und unzersetzter Substanz und säuert das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLV, 87.

Filtrat mit Salzsäure an, wodurch ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt wird. Es wird nur etwa die Hälfte des angewandten Sulfons oxydirt, das Gemisch von diesem mit Mangandioxyd kann man gleich mit der entsprechenden Menge Kaliumpermanganat wieder behandeln.

Die Säure wird zur Reindarstellung einige Male in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt, zuletzt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.			
C ₁₃	59.54	58.88	58.87	58.64	—
H ₁₀	3.83	4.28	4.19	4.23	—
S	12.21	—	—	—	12.11
O ₄	24.42	—	—	—	—
	100.00.				

Wegen der ungemeynen Schwerverbrennbarkeit dieser Substanz sind die Kohlenstoffbestimmungen sämmtlich zu niedrig ausgefallen; die Schwefelbestimmung sowie die weiter unten angeführten Analysen des Silbersalzes lassen indessen keinen Zweifel über die Formel der Verbindung.

Aus Alkohol erhält man die Verbindung in Gestalt kleiner, weisser Prismen, die an den Enden dünner erscheinen als in der Mitte, häufig als rechtwinklig zu einander gruppirte Zwillinge. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, auch in heissem ist die Löslichkeit sehr gering; leichter werden sie von heissem Alkohol, Benzol und Eisessig aufgenommen, das beste Lösungsmittel ist indessen heisses Nitrobenzol. Von Alkalien werden sie in der Kälte gleich gelöst.

Eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleinitrat versetzt, giebt einen weissen, flockigen Niederschlag des Bleisalzes; mit Kupfersulfat eine hellblaue Fällung des Kupfersalzes.

Das Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu dem Ammoniumsalz als einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher gegen Licht sehr empfindlich ist. In kaltem Wasser ist es unlöslich.

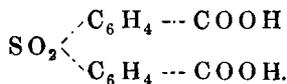
	Berechnet für SO_2 $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{--- COOAg.} \end{cases}$	Gefunden.	
Ag	29.36	29.27	29.58.

Die Parasulfobenzidcarbonsäure wurde von dem aus Benzolsulfonsäure und Toluol sowie von dem aus Toluolsulfonsäure und Benzol dargestellten Sulfon gewonnen; man erhält in beiden Fällen die gleiche Verbindung.

Sulfobenziddicarbonsäure.

Das von uns angewandte Sulfotoluid¹⁾ wurde durch Erhitzen eines Gemenges von Paratoluolsulfonsäure und Toluol mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Man erhält 30 bis 40 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Oxydation und Reinigung der erhaltenen Säure geschah in ganz analoger Weise wie bei der eben beschriebenen Sulfobenzidcarbonsäure; die Oxydation geht aber wegen der geringeren Löslichkeit des Sulfotoluids in heissem Wasser noch langsamer von statten; 5 Gr. des Sulfotoluids erfordern zum Ueberführen in die Säure ein mehrtägiges Erhitzen.

Die Analyse der Substanz führte zu der Formel $C_{14}H_{10}O_6S$, welche sich auflöst in



Sie steht also in demselben Verhältniss zur Benzoesäure wie das Sulfobenzid zum Benzol.

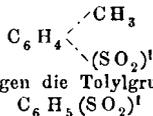
	Berechnet.	Gefunden.
C	54.90	55.22
H	3.27	3.47

Man erhält die Sulfobenziddicarbonsäure aus Alkohol krystallisiert als kleine, weisse Prismen, die denen der Monocarbonsäure ähnlich sind. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Sie sind in Alkohol, Eisessig und Benzol unlöslich, auch in diesen heissen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit nur sehr gering; reichlicher werden sie von heissem Nitrobenzol aufgenommen. Von alkalischen Lösungen werden sie leicht gelöst, ebenso beim Erhitzen von Lösungen kohlenaurer Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure.

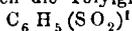
Eine Lösung des Ammoniums Salzes giebt, mit Bariumchlorid versetzt, einen weissen, krystallinischen Niederschlag des Bariumsalzes; mit Silbernitrat das weisse, flockige Silbersalz.

Von nascirendem Wasserstoff wird das Phenyltolylsulfon ebenso wenig angegriffen als das Sulfobenzid. Auch von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor beim andauernden Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erfolgt die Reduction der beiden Sulfone so schwierig, dass wir auf die Untersuchung der geringen Mengen gebildeter Reductionsproducte verzichten müssen.

¹⁾ Das Sulfotoluid ist wohl eine Diparaverbindung, einerseits durch seine Darstellung aus Paratoluolsulfonsäure und andererseits ist es sehr wahrscheinlich, dass der Rest



bei der Bildung von Sulfonen gegen die Tolygruppe sich wie der Rest



verhält und wir nachgewiesen haben, dass letztere die Parastellung einnimmt.