

Angewandt wurden 22 g Thiophenol, und zu demselben langsam 11.6 g Chlorhydrin getropft. Das Phenyldisulfid wurde an seinem Schmelzpunkte und seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff erkannt. — Bei Einwirkung von gleichen Mol. Thiophenol und Chlorhydrin verläuft die Reaction wesentlich anders. Mit der Feststellung der dabei entstehenden Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

VI. Schwefelsäuremonochlorhydrin und p-Toluolsulfhydrat.

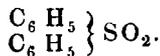
Der Process vollzieht sich analog dem bei Einwirkung von 1 Mol. Oxychlorid auf 2 Mol. Thiophenol stattfindenden; neben Salzsäure, Wasser und SO_2 resultirte bei 43° schmelzendes Paratoluoldisulfid. Weitere Versuche, welche namentlich den Zweck haben, die Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins und Sulfurylchlorids auf die schwefelhaltigen Derivate des Benzols und Toluols kennen zu lehren, behalten wir uns vor.

544. H. Beckurts u. R. Otto: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydrinen der Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelt Chloraluminium.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Nachdem die HH. Friedel und Crafts gefunden hatten, dass beim Zusammentreffen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Chloride eines Alkohols oder einer Säure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich Salzsäure abgespalten und die beiden Reste zusammentreten, haben wir der Gesellschaft kurz mitgetheilt, dass diese interessante Reaction sich auch zur Synthese von Sulfonen verwerthen lässt¹⁾ und berichten nun in Folgendem ausführlicher über die Resultate unserer bezüglichen Arbeit.

I. Sulfobenzid



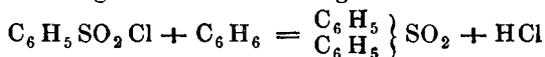
Ein Gemisch von 40 g Sulfobenzolchlorür und 22 g Benzol wurde nach und nach in kleinen Portionen mit Aluminiumchlorid versetzt. Unter Abspaltung von Salzsäure und schwacher Wärmeentwicklung färbte sich die Mischung dunkel. Die in ihrem späteren Verlaufe durch die Wärme der Dampfapparatplatte unterstützte Reaction war beendet, als

¹⁾ Diese Berichte XI, 472.

das Gemisch sehr dick geworden, nicht mehr den charakteristischen Geruch nach Sulfobenzolchlorür zeigte, und auf erneuten Zusatz von Chloraluminium keine Salzsäure mehr auftrat. Es waren nun beiläufig 30 g dieser Verbindung verbraucht. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wurde hierauf zur Entfernung des Chloraluminiums u. s. w. mit Wasser gewaschen, und die darin unlösliche, bräunlich gefärbte Masse — unreines Sulfobenzid — durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. So resultirte die Verbindung in weissen oder gelblich weissen, bei 124° schmelzenden Blättchen, die alle Eigenschaften des auf übliche Weise dargestellten Sulfobenzids zeigten.

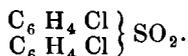
	Gefunden	Berechnet
C	66.7 pCt.	66.7 pCt.
H	4.8 -	4.6 -

Ausbeute: 40 g. Die der Gleichung:



entsprechende hätte aus 40g Chlorür (der angewandten Menge) 49 g betragen müssen.

II. Monochlorsulfobenzid



Ein Gemisch von 32 g Chlorbenzol und 52 g Sulfobenzolchlorür wirkte bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der Wärme lebhaft auf einander ein. Nach Verbrauch von 35 g Al_2Cl_6 war die Reaction beendet. Das dunkle Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Kleine, weissbraune, einen Stich ins Gelbliche besitzende, dem Sulfobenzid oder Kaliumchlorat ähnliche Blättchen, die bei 93° schmelzen, bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind und sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Weingeist lösen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.4 pCt.	14.1 pCt.

Ausbeute: 62 g. Theoretische 71 g.

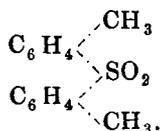
III. Brombenzol und Benzolsulfonchlorid.

Es ist interessant und vielleicht für die Erklärung des Mechanismus der zwischen Kohlenwasserstoffen und Chloranhydriden von Säuren bei Gegenwart von Al_2Cl_6 stattfindenden Reaction nicht ganz ohne Bedeutung, dass aus Brombenzol und Benzolsulfonchlorid sich unter dieser Bedingung kein Sulfon bildet. Das Al_2Cl_6 schwamm unverändert in der Mischung, Salzsäure trat nicht auf, und nach 14 tägigem Erwärmen konnten beide Verbindungen wieder unverändert abgeschieden werden.

IV. Nitrobenzol und Sulfobenzolchlorür.

Der Versuch, aus diesen Verbindungen mittelst Al_2Cl_6 ein Nitrosulfon darzustellen, ergab ein negatives Resultat; eine Reaction fand auch bei tagelangem Erwärmen nicht statt.

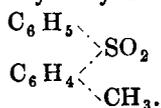
V. Sulfotoluid



Die aus Paratoluolsulfonchlorür und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende Verbindung ist identisch mit dem von dem Einen von uns durch Einwirkung von SO_3 auf Toluol¹⁾, sowie neuerdings von A. Michael und A. Adair²⁾ aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Vermittelung von P_2O_5 erhaltenen Sulfotoluid. Die Reaction verläuft ebenso wie die bei der Bildung des Sulfobenzids. 20 g Paratoluolsulfonchlorür z. B. lieferten 21 g Toluolsulfon, statt 24g, der theoretischen Menge. Verbraucht wurden 22 g Al_2Cl_6 . Die ganze Menge des Sulfons schmolz bei 158° ; nur in den allerletzten Mutterlaugen resultirte eine sehr geringe Menge (ungefähr 0.5g) eines nach einiger Zeit partiell erstarrenden, gelblichen Oeles, welches möglicherweise ein Isomeres jenes Sulfons ist. Das reine Sulfotoluid wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	68.1 pCt.	68.2 pCt.
H	5.7 -	5.3 -

VI. Phenyltolylsulfon



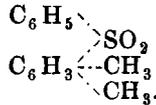
Dieses gemischte Sulfon wurde schon von Michael und Adair³⁾ beim Erhitzen gleicher Theile Benzolsulfonsäure und Toluol mit P_2O_5 im geschlossenen Rohre erhalten. Das von uns aus Benzolsulfonchlorid und Toluol durch Vermittelung von Al_2Cl_6 dargestellte bildete glänzende, gelbliche, rhomboëdrische Täfelchen, die bei $124\text{--}125^\circ$ schmolzen und identisch waren mit der von Michael und Adair beschriebenen Verbindung.

1) R. Otto und A. Gruber, Ann. Chem. Pharm. 154, 193.

2) Diese Berichte X, 588; XI, 116.

3) Diese Berichte XI, 116.

VII. Phenylxylylsulfon



Aus Metaxylo [20 g]¹⁾ und Sulfobenzolchlorür wurde durch Vermittelung von Al_2Cl_6 ein Sulfon erhalten, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblich weisse, bei 80° schmelzende und unzersetzt destillirbare, in Weingeist und Aether leicht, nicht in Wasser lösliche Nadeln bildete.

VIII. Tolylylsulfon.

Aus einem bei 84° schmelzenden Paratoluolsulfonchlorür und Metaxylo resultirte nach der Einwirkung eine dicke, schwarze Masse. Aus dem bei der Behandlung derselben mit Wasser bleibenden, schwarzen, schmierigen, schwer in Weingeist, leicht in Aether löslichen Oele konnten durch Aether-Weingeist nur Spuren von Krystallen erhalten werden.

IX. Sulfoxylid.

Es entstand aus Metaxyloisulfonchlorür und Metaxylo bei Gegenwart von Al_2Cl_6 ein dunkles, theerartiges, zur Analyse sich nicht eignendes Oel, in Weingeist schwer, in Aether leicht löslich²⁾. Auch aus Xylo und SO_3 war die Verbindung nicht zu erhalten.

X. Phenylnaphtylsulfon.

Ein solches Sulfon wurde zuerst von Chrustschoff³⁾ durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzolsulfonchlorid und Naphtalin erhalten, und neuerdings ein mit diesem identisches, auch von Michael und Adair⁴⁾ aus Benzolsulfonsäure und Naphtalin, sowie aus β -Naphtalinsulfonsäure und Benzol durch Einwirkung von P_2O_5 neben einer isomeren Verbindung dargestellt und als β -Phenylnaphtylsulfon zum Unterschiede von jener α -Sulfon genannten Verbindung beschrieben. Wir erhielten aus Sulfobenzolchlorür und Naphtalin mittelst der Al_2Cl_6 -Reaction nur einen dunklen, harzigen, nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslichen Körper, aus welchem sich durch fractionirte Behandlung mit Aether-Weingeist nur sehr geringe Mengen von Krystallen darstellen liessen.

¹⁾ Durch unvollkommene Oxydation des Steinkohlenxylo mit Salpetersäure dargestellt; vergl. diese Berichte IX, 405.

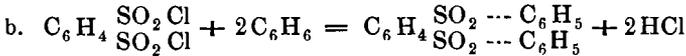
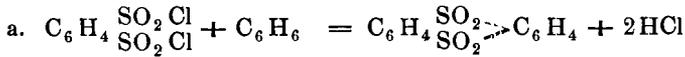
²⁾ Bei Einwirkung von SO_2 auf Xylo wurde neben Xyloisulfonsäure und dem Chlorid diese Säure ein gleiches Produkt erhalten (Vergl. oben S. 2061 unsere Mittheilung: Zur Kenntniss der Wirkungsweise des Schwefelsäuremonochlorhydrins).

³⁾ Diese Berichte VII, 1167.

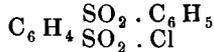
⁴⁾ Ebendasselbst X, 583 und XI, 116.

XI. Benzoldisulfonchlorid und Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6 .

Die Reaction konnte im Sinne der folgenden Gleichungen:



vor sich gehen, d. h. entweder (nach a) zur Bildung eines Phenylen-disulfons oder (nach b) zu der des Phenyläthers der Benzoldisulfonsäure führen. Auch konnte, falls nur das Chloratom einer Sulfongruppe des Chloranhydrids durch C_6H_5 ersetzt wurde, eine Verbindung:



resultiren.

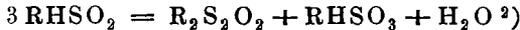
Bei Einwirkung von Al_2Cl_6 auf eine Lösung von Metabenzoldisulfonchlorür (Smp. 63^0) in Benzol resultirten jedoch nur dunkle, zur Untersuchung ungeeignete, amorphe Massen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich kaum lösten und wahrscheinlich aus Condensationsprodukten bestanden.

545. C. Pauly und R. Otto: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogen. Disulfoxyde des Benzols und Toluols.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn F. Tiemann.)

In unserer letzten Mittheilung über die Disulfoxyde des Benzols und Toluols¹⁾ theilten wir unter Anderem der Gesellschaft mit, dass eine spontane Zersetzung der reinen und trocknen Sulfinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren der Gleichung:



entsprechend auch dann eintritt, wenn die Säuren neben wasserentziehend wirkenden Substanzen (P_2O_5 , H_2SO_4 u. a. m.) vor Luftzutritt geschützt verweilen. Wir entnahmen daraus, dass der atmosphärische Sauerstoff an dieser Reaction sich nicht betheilige, liessen es aber dahin gestellt, ob nicht der in dem eingeschlossenen Luftvolumen enthaltene Sauerstoff wenigstens die Reaction einleite. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir vollkommen reine, aus Aether krystallisirte Benzolsulfinsäure über Schwefelsäure unter einer mit Quecksilber abgesperrten und mit Kohlensäure angefüllten Glocke bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Aber auch unter diesen Bedingungen begann

¹⁾ Diese Berichte X, 2181.

²⁾ R = C_6H_5 oder C_7H_7 .