

Anhydrosäure) neben Kohlensäure und Kohlenoxyd auf, eventuell auch Wasser. Eine ähnliche Oxydation hat Bourgoin<sup>1)</sup> nur bei der Elektrolyse des Natriumsalzes der Malonsäure kürzlich beobachtet, bei derselben ward aber auch zugleich am positiven Pol Sauerstoff frei; in allen anderen untersuchten Fällen tritt bei der Elektrolyse zweibasischer Säuren oder ihrer Salze<sup>2)</sup> diese Reaktion sehr zurück, nur Spuren von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff entwickeln sich, im wesentlichen aber verläuft diese Oxydation viel weniger energisch, es bilden sich vielmehr bei der Elektrolyse der genannten Säuren fette Säuren, Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

Eingehender wird über die Versuche und ihre Resultate an anderer Stelle berichtet werden.

Karlsruhe, Juni 1880.

### 315. Robert Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulbinsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

#### I. Neue Synthese von Sulfonen.

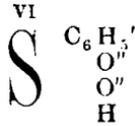
Hinsichtlich der Constitution der gegenüber den Sulfonsäuren durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterschiedenen Sulbinsäuren herrschen bekanntlich zwei Ansichten, insofern man in den fraglichen Verbindungen das durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatom entweder, wie das gleiche der Sulfonsäuren, durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms an den Schwefel gebunden, demnach als Hydroxylgruppe oder unvermittelt an dieses Element gebunden, ähnlich wie in den Aldehyden das sogenannte typische Wasserstoffatom, in direkter Bindung mit dem Kohlenstoff sich befindend, annehmen kann. Nach jener Ansicht lassen sich die Sulbinsäuren als Hydroxylverbindungen einwerthiger Gruppen der allgemeinen Formel  $SRO$ , nach dieser als Hydrüre einwerthiger, der allgemeinen Formel  $SRO^2$  entsprechenden Gruppen, worin  $R$  ein monovalentes Alkyl bedeutet, ansehen. Da aus den Versuchen von A. Michael und A. Adair<sup>3)</sup>, welche bekanntlich nachwiesen, dass das aus Sulfobenzolchlorür und Toluol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid entstehende Phenyltolylsulfon identisch ist mit dem aus Paratoluolsulfonchlorür und Benzol unter sonst gleichen Verhältnissen sich bildenden Sulfon, sich unzweifel-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 90, 608. Diese Berichte XIII, 1022.

<sup>2)</sup> Vergl. über Kolbe's, Kekulé's und Bourgoin's Versuche Jahresbericht der Chemie 1867, 380.

<sup>3)</sup> Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone. Diese Berichte X, 583 und XI, 116.

haft ergibt, dass in den Sulfonsäuren und folgerichtig auch in den Sulfonen, der Schwefel als hexavalent angenommen werden muss, so würde nach der letzteren Auffassungsweise die Constitution beispielsweise der Benzolsulfinsäure ihren bildlichen Ausdruck durch die Formel:



finden, während der ersteren Ansicht gemäss die Structur derselben Säure sich in der Formel:



spiegeln würde.

Für die Auffassung der Sulfinsäuren als Hydrüre, das Nichtvorhandensein eines Hydroxyls und die Hexavalenz ihres Schwefelatoms spricht namentlich die Leichtigkeit, mit welcher sich die Verbindungen aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren bei Einwirkung von Zinkalkylen nach W. Kalle <sup>1)</sup>, mittelst Natriumamalgam nach R. Otto und H. Oströ <sup>2)</sup>, mittelst Zinkstaub nach R. Otto und R. Schiller <sup>3)</sup> erzeugen lassen, wie auch ihr von mir studirtes Verhalten gegen Chlor und Brom, wodurch sie glatt in Halogenanhydride von Sulfonsäuren zurückverwandelt werden und die Unmöglichkeit, sie mittelst Phosphorpentachlorid in Chloranhydride von „Subsulfinsäuren“ überzuführen. Alles dies giebt für das Fehlen einer Hydroxylgruppe in den Sulfinsäuren nicht zu unterschätzende Argumente, während die Leichtigkeit der Ersetzbarkeit des fraglichen Wasserstoffatoms durch Metalle für das Vorhandensein jener Gruppe zu sprechen scheint. Zur Beseitigung dieser Zweifel in Betreff der Constitution der Säuren bieten meines Erachtens die bekannten Thatsachen die nöthigen Anhaltspunkte nicht dar, und deshalb schien es mir nicht überflüssig, neue Reactionen zu studiren, mit Hülfe deren die schwebende Frage, wenn nicht gelöst, doch wenigstens ihrer Lösung näher gebracht werden könnte. Dieses die Erwägungen, welche mir die Indikation für die Arbeit, über deren ersten Theil ich im Folgenden referiren will, abgeben.

Zunächst glaubte ich der Frage näher treten zu sollen, ob den Sulfonen isomerische Verbindungen existiren können, die durch Ersatz des „Säurewasserstoffs“ der Sulfinsäuren durch Alkyle mittelst einfacher Reactionen sich bildend, die Aether der Sulfinsäuren repräsentiren, oder ob die so entstehenden Verbindungen mit den Sulfonen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 354; 119, 153.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 141, 365.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1584.

identische Körper sind? Zu dem Zwecke liess ich zuerst auf das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure Bromäthyl unter später näher anzugebenden Bedingungen einwirken; der Versuch ergab, dass sich dabei leicht und völlig glatt gemäss der Gleichung:



neben Bromnatrium ein Körper bildete, welcher in allen seinen Eigenschaften sich völlig identisch mit dem durch Oxydation des Aethylphenylsulfids entstehenden Aethylphenylsulfon erwies, und weitere Versuche lehrten, dass diese Reaktion einer allgemeinen Anwendung fähig ist, da sich durch Einwirkung von Alkylhaloiden (mit reaktionsfähigen Halogenen) auf alle, in der Regel ja ohne jede Schwierigkeit aus den Chloranhydriden der entsprechenden Sulfonsäuren mittelst Zinkstaub darzustellenden Sulfinsäuresalze, diese in entsprechende Sulfone verwandeln lassen.



Eine weingeistige Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium (1 Mol.) wurde am Rückflusskühler mit Bromäthyl (1 Mol.) gelinde erwärmt. Als nach Ablauf einiger Stunden die Menge des abgeschiedenen Bromnatriums nicht mehr zunahm und die Flüssigkeit kein unzersetztes Bromäthyl mehr enthielt, wurde der Weingeist abdestillirt und hierauf durch Wasser ein schwach gelbliches Oel abgeschieden, welches, nach dem Waschen mit Wasser in Aether aufgenommen, Krystalle lieferte, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustande völliger Reinheit zu erhalten waren. Ihre Zusammensetzung

entsprach der Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_2$ .

0.2072 g gaben 0.4285 g  $\text{CO}_2$  und 0.1119 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet	Gefunden
C = 56.5 pCt.	56.4 pCt.
H = 5.9 -	6.0 -

Wie gesagt, besass die Verbindung alle Eigenschaften des kürzlich von E. Beckmann <sup>1)</sup> durch Oxydation von Aethylphenylsulfid dargestellten Aethylphenylsulfons, wovon ich mich durch eine genaue Vergleichung des von mir erhaltenen Körpers mit dem nach der Beckmann'schen Methode resultirenden Präparate überzeuge.

Das Aethylphenylsulfon scheidet sich aus Alkohol oder Aether in farb- und geruchlosen, glasglänzenden, soliden Krystallen mit un-

<sup>1)</sup> Vergl. dessen Abhandlung „Ueber die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen“, Journ. f. pract. Chem. (N. F.) XVII, 458.

ebenen Flächen, häufig zunächst als Oel ab, welches oft wochenlang flüssig bleibt.

Hr. Dr. Schwebel hatte die Güte, die Krystalle im Mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. Groth zu Strassburg zu messen, und theilt mir darüber Folgendes mit:

„Aethylphenylsulfon ist monosymmetrisch, tafelförmig nach  $\infty P \infty$  (010), begrenzt von  $\infty P \infty$  (100) und  $0P$  (001), welche sich unter circa  $80^\circ$  schneiden. Da andere Flächen nicht auftreten, ist keine Bestimmung des Axenverhältnisses möglich.“

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen  $41-42^\circ$  (nach Beckmann bei  $42^\circ$ ); sie siedet ohne Zersetzung über  $300^\circ$ . In kaltem Wasser kaum löslich, löst sie sich leicht in heissem Wasser, namentlich bei Zusatz von etwas Weingeist auf. Aus dieser Lösung krystallisirt sie in fettglänzenden Blättchen. Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso concentrirte Säuren, wie Schwefelsäure, Eisessig nehmen sie sehr leicht auf; aus der Lösung in Säuren wird sie durch Wasser anfangs ölförmig abgeschieden. Durch nascirenden Wasserstoff, sowohl in saurer als alkalischer Lösung (resp. Zink- und Salzsäure und Natriumamalgam), sowie beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, selbst unter Druck, erleidet sie keine Veränderung.

Beckmann (l. c.) stellte das Sulfon aus dem Aethylphenylsulfür dar, indem er dasselbe mit soviel einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Kalium (1:30) gelinde erwärmte, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand (wozu auf 4 Sulfid etwa 7 Permanganat erforderlich waren) und nach Zerstörung des Ueberschusses von letzterem, mittelst Natriumformiat, das Sulfon mit Aether aufnahm. Weit schneller, fast momentan, und ebenfalls ganz glatt, gelingt die Oxydation, wenn man dasselbe in Eisessig oder starker Essigsäure auflöst und der erwärmten Lösung nach und nach die erforderliche Menge von Kaliumpermanganat hinzufügt. Nach dem Verdünnen der breiigen Masse mit Wasser entzieht man ihr entweder ohne Weiteres das Sulfon durch Schütteln mit Aether oder sammelt zuvor das Gemisch von Sulfon und Manganhyperoxydhydrat in einem Filter, wäscht aus und behandelt es hierauf mit geeigneten Lösungsmitteln. Die verdünnte, essigsäure Flüssigkeit enthält nur noch kleine Mengen von Sulfon. Nach meinen Erfahrungen eignet sich diese Modifikation auch für die Darstellung anderer Sulfone aus den ihnen entsprechenden Sulfiden. Zur Darstellung des Aethylphenylsulfids erhitzte Beckmann (l. c.) Natriumphenylmercaptid mit einem Ueberschusse (etwa dem dreifachen Gewicht) von Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf  $120^\circ$ . Ich nahm Bromäthyl und fand, dass sich das Mercaptid schon unter ge-

wöhnlichem Drucke in alkoholischer Lösung leicht in das gemischte Sulfid verwandeln liess<sup>1)</sup>).



entsteht leicht und ganz glatt durch Erhitzen von paratoluolsulfinsaurem Natrium mit der äquivalenten Menge von Bromäthyl in alkoholischer Lösung<sup>2)</sup>). Das aus dieser durch Wasser abgeschiedene, gelbliche Oel erstarrte bald krystallinisch und gab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei seiner Analyse Resultate, die zu der Formel des Aethylparatolylsulfons stimmten.

0.2368 g lieferten bei der Verbrennung 0.509 g CO<sub>2</sub> und 0.147 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	Gefunden
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \text{SO}_2$	
C = 58.7 pC.	58.6 pCt.
H = 6.5 -	6.9 -

Das Aethylparatolylsulfon krystallisirt aus Alkohol, worin es sich beim Erwärmen, wie auch in Aether, Benzol und Chloroform reichlich löst, ausnehmend leicht in ansehnlichen, glasglänzenden, wasserhellen und geruchlosen Krystallen. Hr. Dr. Schwebel, der auch diese Verbindung im oben erwähnten Institute gefälligst einer krystallographischen Untersuchung unterzog, theilt mir darüber Folgendes mit:

„Rhombisch  $a : b : c = 0.5256 : 1 : 0.7209$ .

Tafelförmige Combinationen der Basis (001)0P mit (110) $\infty$ P und (111)P.

$$\begin{array}{l} (110) (\bar{1}\bar{1}0) = *55^\circ 27' \\ (110) (111) = *57 \quad 10 \\ (111) (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = *46 \quad 7 \quad (\text{berechnet } 46^\circ 1\frac{1}{2}'). \text{ } ^a \end{array}$$

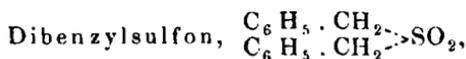
In kaltem Wasser ist das Sulfon so gut wie unlöslich, aus seiner Lösung in ganz verdünntem Weingeist scheidet es sich in weissen, schwach glänzenden, platten, nicht selten federfahnenförmig aneinander gelagerten Nadeln aus. Es schmilzt zwischen 55 und 56<sup>o</sup> und verhält sich gegen Wasserstoff in statu nascendi, wie auch gegen Kalilauge, entsprechend dem Aethylphenylsulfon.

<sup>1)</sup> Die Bildung des Natriumphenylmercaptids durch Einwirkung von Natrium in dünnen Scheibchen auf eine ätherische Lösung des Mercaptans geht einigermaßen träge vor sich; durch Anwendung des Natriums in Form von Natriumamalgam wurde der Process anscheinend kaum befördert.

<sup>2)</sup> Ein Versuch, direkt aus dem rohen Zinksalze der Paratoluolsulfensäure das Sulfon zu erhalten, gab ein negatives Resultat, wohl wegen der Unlöslichkeit des toluolsulfensäuren Zinks (vergl. unten bei Diäthylsulfon).

Zur Vergleichung habe ich das Aethylparatolylsulfon aus Aethylparatolylsulfid durch Oxydation in Eisessig mittelst Kaliumpermanganat, wie die entsprechende Aethylphenylverbindung, dargestellt; es besass alle Eigenschaften des aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl erhaltenen Sulfon.

Das bislang meines Wissens noch nicht bekannte Aethylparatolylsulfid entsteht leicht aus Natriumparatolymercaptid durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge von Bromäthyl in Alkohol unter gewöhnlichem Druck. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes scheidet Wasser die Verbindung als gelbliches Oel ab, welches, nach dem Waschen mit Wasser und dem Entwässern mittelst Chlorcalcium, fast ganz zwischen 220 und 221° überdestillirte und eine farblose, stark lichtbrechende, am Lichte sich gelblich (wie Schwefelkohlenstoff) färbende, eigenthümlich, nicht gerade unangenehm riechende, in Wasser nicht lösliche, in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mischbare Flüssigkeit repräsentirt, deren specifisches Gewicht nach einer Bestimmung des Hrn. Gäbler bei 17.5° 1.0016 beträgt. Sehr gut eignet sich zur Darstellung des Aethylparatolylsulfids, auch das Zinkparatolymercaptid, welches sich leicht bei Einwirkung von Zinkstaub auf die schwach erwärmte Lösung des Mercaptans in Alkohol bildet und von diesem in der Wärme reichlich aufgenommen wird. Aus der beim Erhitzen der alkoholischen Zinkmercaptidlösung mit der erforderlichen Menge Bromäthyl entstehenden Flüssigkeit scheidet man, wie im anderen Falle, nach dem Abdestilliren des Weingeistes das gemischte Sulfid mit Wasser ab und wäscht dasselbe vor der Destillation mit verdünnter Salzsäure, um es von basischem Bromzink zu befreien. Die Ausbeute ist nach beiden Methoden eine quantitative.

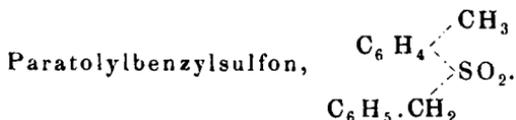


entsteht aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ) durch längeres Erhitzen in weingeistiger Lösung. Ueber die Darstellung des benzylsulfinsauren Salzes vergleiche die nachstehende Mittheilung: Ueber einige schwefelhaltige Benzylverbindungen. Zu seiner Analyse wurde das Sulfon aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

0.243 g gaben bei der Verbrennung 0.6080 Kohlenoxyd und 0.1345 Wasser.

Berechn. f. Formel		Gefunden
	$\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \text{SO}_2$	
C	68.3 pCt.	68.2 pCt.
H	5.7 -	6.1 -

Das Dibenzylsulfon bildet kleine, seidenglänzende, farblose und geruchlose, spröde Nadeln oder durchsichtige, platte, sechsseitige Säulchen, deren Schmelzpunkt bei  $150^{\circ}$  liegt. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst es sich reichlich in siedendem Weingeist, Benzol und Eisessig auf. Durch Oxydationsmittel wird es schnell in Benzoëssäure und Schwefelsäure übergeführt.



Diese Verbindung wurde aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ), wie die vorigen Sulfone, dargestellt. Sie ist in heissem Alkohol, auch Eisessig und Benzol reichlich löslich und scheidet sich aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten ziemlich vollständig in feinen, weissen, seidenglänzenden, bei  $144\text{--}145^{\circ}$  schmelzenden Nadeln aus.



Um zu constatiren, ob die neue Methode auch für die Synthese von solchen Sulfonen verwendbar sei, welche reine Verbindungen der Reihe der Fettkörper repräsentiren, versuchte ich die Darstellung des Diäthylsulfons aus äthylsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl. Das dazu erforderliche, sulfinsaure Salz wurde nach meiner Methode (s. o.) durch Einwirkung von Zinkstaub auf Aethylsulfonchlorid, Behandlung der dabei entstehenden Masse mit Natriumcarbonatlösung u. s. w. dargestellt<sup>1)</sup>. Auch hier vollzog sich die Reaktion zwischen sulfins-

<sup>1)</sup> Vergl. auch die auf meine Veranlassung ausgeführte Arbeit von C. Pauly: Ueber Bildung von Sulfinsäuren der Klasse der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren in diesen Berichten X, 941. Ich bemerke noch, dass man mit dem Eintragen des Aethylsulfonchlorids in den Brei von Zinkstaub und Wasser recht langsam vorgehen und die Reaktion bei möglichst niedriger Temperatur verlaufen lassen muss, wenn anders man eine gute Ausbeute an sulfinsaurem Salz erhalten will. In diesem, wie in anderen Fällen lässt sich übrigens nach mehrfach in meinem Laboratorium gemachten Beobachtungen die Ausbeute erheblich steigern, wenn man den Zinkstaub vorher durch Behandlung mit Ammoniak von dem nicht selten in beträchtlicher Menge darin entbaltenen Zinkoxyde befreit. Ich finde in der Mittheilung von Gabriel und Deutsch: Ueber schwefelhaltige Derivate des Diphenyls (diese Berichte XIII, 386) auf S. 388 in einer Anmerkung die Bemerkung, „dass bei Anwendung absolut wasserfreien Aethers keine merkliche Reduktion des Diphenylmonosulfonchlorids (nämlich zu Sulfinsäure) einzutreten schein.“ Diese Notiz giebt mir Veranlassung, hier gelegentlich zu bemerken, dass auch ich wiederholt constatiren konnte, dass Natriumamalgam auf die Lösung von Chloranhydriden der verschiedensten Sulfonsäuren in völlig wasser- und alkoholfreiem Aether durchaus nicht einwirkt; ebenso wenig reagirt das Amalgam auf eine Lösung der Chloranhydride im wasserfreien, leichten Steinkohlentheeröl. Sobald man jedoch der Flüssigkeit eine Spur Wasser hinzufügt, findet sofort mehr oder weniger lebhaftere Einwirkung statt. Dieselbe einleitende Wirkung äussern wenige Blasen Salzsäuregas, welche man in die Flüssigkeit treten lässt, weshalb selbst bei Anwendung von

saurem Salz und Aethylbromid ganz glatt, wenn auch nicht so schnell, wie in den oben besprochenen Fällen. Bei der Aufarbeitung der resultirenden, weingeistigen Lösung des Diäthylsulfons hat man zu berücksichtigen, dass diese Verbindung schon bei Wasserbadwärme reichlich verdunstet. Da äthylsulfinsaures Zink in verdünntem Weingeist leicht löslich ist, so kann man auch von der Ueberführung des sulfinsauren Zinks in das Natriumsalz abstrahiren, braucht vielmehr nur die bei Einwirkung des Zinkstaubes auf das Chloranhydrid der Sulfonsäure entstehende Masse mit Weingeist zu verdünnen und hierauf mit Bromäthyl zu erwärmen. Bei einem so ausgeführten Versuche liess die Ausbeute ebenfalls nichts zu wünschen übrig.

Das von mir erhaltene Diäthylsulfon glich durchaus dem bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder Kaliumpermanganat auf Aethylsulfid entstehenden Körper. Es schmolz, übereinstimmend mit der Angabe von Beckmann (l. c.), bei  $72^{\circ}$  und schied sich aus der alkoholischen Lösung bei langsamem Verdunsten in ansehnlichen, rhombischen Tafeln aus. Gegen Reduktionsmittel verhält sich die Verbindung, wie schon Beckmann (l. c.) constatirte und entgegen der Angabe von v. Oefele<sup>1)</sup>, völlig indifferent.

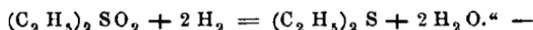


Um die Frage zu entscheiden, ob die neue Methode auch die Darstellung von Sulfonen mit zweiwerthigem Alkylen gestatte,

wasserfreien Lösungsmitteln das Amalgam ohne Weiteres reagirt, wenn die Chloride nicht völlig frei von Salzsäure angewandt werden. Ganz analog verhält sich Zinkstaub gegen die Lösungen der Sulfonsäurechloride in den genannten Flüssigkeiten.

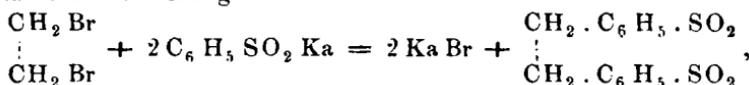
Das Aethylsulfonchlorid stellte ich direkt aus der bei Behandlung von Aethylsulfid mit Salpetersäure entstehenden, vorher durch Erhitzen schliesslich auf beiküfzig  $110^{\circ}$ , von Wasser und Salpetersäure befreiten, rohen Säure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dar. Die Ausbeute liess nichts zu wünschen übrig.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 90. Es dürfte nicht überflüssig sein, dieses nochmals besonders zu betonen, da die, die frühere Ansicht corrigirende Angabe Beckmann's nicht hinreichend beachtet zu sein scheint. So finde ich z. B. in der vortrefflichen „Chemie der Kohlenstoffverbindungen von Dr. V. v. Richter, 2. Aufl. 1880, auf Seite 130 u. A. den Satz: „durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) können sie (d. h. die Sulfoxide und Sulfone) wieder desoxydirt werden:



v. Oefele arbeitete vermuthlich mit einem durch reduktionsfähiges Sulfoxid verunreinigten Sulfon. Ebenso werden Dimethylsulfon und Dibutylsulfon nach Beckmann und entgegen den Behauptungen von resp. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 144, 153) und Grabowsky (Ann. Chem. Pharm. 175, 351) durch Wasserstoff in statu nascendi nicht in die entsprechenden Sulfide übergeführt. Man darf wohl behaupten, dass bislang noch keine Sulfone (NB. mit einwerthigen Alkylen!) bekannt sind, welche sich unter den gedachten Bedingungen zu Sulfiden reduciren lassen und werden demnach alle entgegenstehenden Angaben auf einen Gehalt der benutzten Präparate an Sulfoxiden, oder anderen reduktionsfähigen Körpern zurückzuführen sein.

liess ich zunächst auf benzolsulfinsaures Natrium unter bekannten Bedingungen Bromäthylen einwirken; es zeigte sich, dass dabei glatt gemäss der Gleichung:

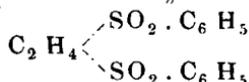


das entsprechende Sulfon entstand, wenn auch die Reaktion hier wiederum nicht so schnell perfekt wird, wie die, welche sich zwischen aromatischen sulfinsauren Salzen und den Halogenverbindungen einwerthiger Alkyle vollzieht. Zu seiner Reinigung wurde das Sulfon aus absolutem Weingeist und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

0.2468 g gaben bei der Verbrennung 0.4910 Kohlensäure und 0.1060 Wasser.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2$		Gefunden
C	54.2 pCt.	54.3 pCt.
H	4.5 -	4.8 -

Das Aethylendiphenylsulfon bildet farblose und geruchlose Nadeln oder Blättchen von Glas- bis Seidenglanz, welche bei  $179.5^\circ$  bis  $180^\circ$  schmelzen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, sich sehr wenig in heissem Wasser, nicht gerade leicht in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig auflösen. Es wurde bereits von Everlöf<sup>1)</sup> durch Oxydation des aus Aethylenbromid und Natriumphenylmercaptid entstehenden Aethylenschwefelphenyls mittelst Chromsäure „als ein fester, der Formel:

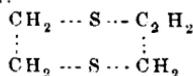


entsprechender Körper“ erhalten, jedoch meines Wissens nicht weiter untersucht. Als Prototyp einer ganzen, bislang noch wenig erforschten Klasse von Verbindungen<sup>2)</sup>, scheint mir dieses Sulfon wohl einer grösseren Beachtung werth zu sein. Ich habe deshalb die Reaktionen desselben genauer zu studiren begonnen und behalte mir weitere Mittheilungen über meine Versuchsergebnisse vor.

Ich erwähne schon jetzt, dass gegen alle Analogie die Verbindung bereits durch ganz verdünnte, wässrige Kalilauge, worin sie

1) Vergl. in diesen Berichten IV, 716 und 717 die betreffende Mittheilung von Blomstrand: „Ueber einige Schwefeläther des Aethylens.“

2) Das neuerdings von Beckmann (l. c.) aus Aethylendiäthylsulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellte, aber auch nicht näher untersuchte Aethylendiäthylsulfon gehört in dieselbe Kategorie; ebenso, in weiterem Sinne, das von Crafts aus Diäthylsulfid:



durch Oxydation mittelst Salpetersäure erhaltene Diäthylendioxydsulfid (vergl. Neues Handwörterbuch der Chemie Bd. I, S. 161 und 162).

sich beim Erwärmen leicht löst, unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz zerlegt wird <sup>1)</sup>).

Aus paratoluolsulfinsaurem Natrium und Aethylidenchlorid, welche in alkoholischer Lösung erst im geschlossenen Rohre bei 150 — 160° auf einander reagierten, erhielt ich ein aus Alkohol in schönen, bei 199.5° — 200.5° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Sulfon, dessen nähere Untersuchung gleichfalls vorbehalten wird.

Chloroform und paratoluolsulfinsaures Natrium wirkten, in Alkohol bei 120° im geschlossenen Rohre erhitzt, nicht aufeinander.

**Diesen Versuchen** gegenüber, welche die Möglichkeit der Ueberführung der Sulfinsäuren in Sulfone vermittelt einer einfachen und völlig glattverlaufenden Reaktion darthun, erscheinen die Sulfinsäuren als den Sulfonen analoge Verbindungen, als Hydrüre einwerthiger Radikale:



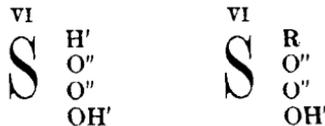
und-nicht etwa als saure Aether der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure:



Hydroschweflige Säure

Sulfinsäure,

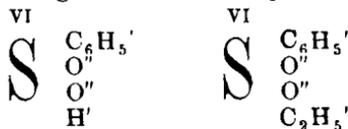
in demselben Sinne, in welchem man wohl die Sulfonsäuren, sie auf die asymmetrische schweflige Säure beziehend, als deren saure Aether auffasst:



Asymmetrische schweflige Säure.

Sulfonsäure.

Den hiernach für beispielsweise die Benzolsulfinsäure und das Aethylphenylsulfon sich ergebenden Beziehungen verleihen die Formeln:



einen bildlichen Ausdruck.

<sup>1)</sup> Auch das Aethylendiäthylsulfon wird, wie Beckmann (l. c.) angiebt, beim Erwärmen mit alkalischen Lösungen zersetzt „unter Bildung noch nicht genau studirter Salze“.

Ich habe nun weiter versucht, durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf eine äthylalkoholische Lösung von Sulfinssäuren in das Molekül derselben an Stelle des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs Aethyl einzuführen. Obgleich die Klarstellung des unter solchen Bedingungen stattfindenden Vorganges einigermaassen schwierig ist, einmal weil die dabei sich bildenden Verbindungen nur geringe Beständigkeit aufweisen, dann aber auch namentlich, weil bei der Tendenz der Sulfinssäuren, unter den obwaltenden Verhältnissen ausnehmend leicht sich in Sulfonsäuren und Disulfoxyde zu spalten<sup>1)</sup>, die Reaktion sich nicht selten in mehr als einer Richtung bewegt, glaube ich doch jetzt schon behaupten zu können, dass dabei als wesentliche Zersetzungsprodukte keine Sulfone, sondern diesen isomere Verbindungen entstehen, welche in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sie in Aethylalkohol und Sulfinssäuren (bei Einwirkung von Alkalien) zerlegbar sind, als die wirklichen Aether der Sulfinssäuren angesprochen werden müssen. Sei dem nun, wie es wolle, ich hoffe binnen Kurzem der Gesellschaft über die fragliche Reaktion bestimmte, abschliessende Mittheilungen machen zu können.

### 316. R. Otto: Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die in der vorstehenden Abhandlung besprochene Reaktion zwischen Alkylhaloïden und sulfinsauren Salzen, bei welcher sich leicht und glatt Sulfone bilden, musste naturgemäss zu Versuchen darüber anregen, ob bei Einwirkung von Alkylhaloïden auf Salze derjenigen organischen Säuren, welche zu den Sulfonsäuren oder den Sulfinssäuren in derselben Beziehung stehen, wie die Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure) der anorganischen Chemie zu beziehungsweise der Schwefelsäure oder Schwefligen Säure, eine analoge Reaktion stattfindet, und wenn dieses der Fall ist, welche Natur die dabei entstehenden Verbindungen besitzen? Diese an sich schon interessante Frage nahm mein Interesse in um so höherem Grade in Anspruch, als ich bekanntlich gemeinschaftlich mit C. Pauly die Ansicht aufgestellt habe, dass die u. A. aus Sulfinssäuren unter Abspaltung von Wasser und Sulfonsäuren sich bildenden sog. Disulfoxyde, wie z. B. das aus Benzolsulfinsäure entstehende Benzoldisulfoxyd, ätherartige Verbin-

<sup>1)</sup> Vergl. die Mittheilungen von C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogenannten Disulfoxyde des Benzols und Toluols, in diesen Berichten X, 1639 u. 2181; XI, 2070.