

262. R. Otto und A. Rössing: Glatte Oxydation der Ester aromatischer Sulfinssäuren zu Sulfonsäureestern.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
 (Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor nicht sehr langer Zeit haben wir nachgewiesen¹⁾, dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Alkalisalze aromatischer Sulfinssäuren, neben geringen Mengen von alkylsulfonirten Ameisensäureestern und unter Austritt von Kohlendioxyd, den Sulfonen isomere Verbindungen entstehen, welche nach ihrem chemischen Verhalten nur als Ester der Sulfinssäuren angesehen werden können. Dem entsprechend liess sich z. B. das bei Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und benzolsulfinsaurem Natrium entstehende Product durch Kalilauge leicht in Alkohol und benzolsulfinsaures Kalium, durch Wasser fast ebenso leicht in Alkohol, Benzolsulfonsäure und Benzoldisulfoxyd — letztere die Spaltungsproducte der anfangs entstehenden freien Sulfinssäure — zerlegen, während das Aethylphenylsulfon, wie die »Monosulfone«²⁾ überhaupt, bekanntlich jenen Agentien gegenüber völlig unveränderlich sind. Ferner konnte der Sulfinssäureester durch ein Gemisch von Zink und Salzsäure leicht zu Alkohol und Phenylsulfhydrat reducirt werden. Die Sulfone erleiden durch solchen nascirenden Wasserstoff keine Veränderung, sie werden nicht einmal durch rauchende Jodwasserstoffsäure, wie die Versuche von E. O. Beckmann dargethan haben³⁾, reducirt. Eine ähnliche Stabilität, wie gegen die genannten Agentien, zeigen die Sulfone gegen Oxydantien, so dass sie z. B. selbst bei längerem Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat kaum verändert werden. Ueber das Verhalten der Sulfinssäureester gegen Oxydationsmittel ist bislang nichts bekannt; es schien demnach angezeigt, dieser Frage, zur Vervollständigung unserer früheren Mittheilungen über jene Verbindungen, experimentell näher zu treten. Die betreffenden Versuche, über welche wir im Nachstehenden kurz berichten wollen, haben dargethan, dass sich die Sulfinssäureester leicht und glatt in Sulfonsäureester überführen lassen, wenn man auf je 3 Moleküle derselben in essigsaurer Lösung 2 Moleküle Kaliumpermanganat einwirken lässt.

¹⁾ Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinssäuren. II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinssäuren. Diese Berichte XVIII, 2493.

²⁾ Vergl. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. prakt. Chem. N. F. XXX, 171.

³⁾ Ueber die Oxydationsproducte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. XVIII, 439.

I. Oxydation des Benzolsulfinsäureesters zu Benzolsulfonsäureester.

7.8 g des Esters — richtiger des Gemisches von Benzolsulfinsäureäthyläther mit wenig Phenylsulfonameisensäureäther — wurden, etwa in dem 20fachen Volumen Eisessig gelöst, nach und nach und unter fortwährendem Umschütteln mit einer heiss gesättigten Lösung von 4.8 g Kaliumpermanganat in 25 procentiger Essigsäure versetzt. Unter geringer Wärmeentwicklung wurde die Lösung sofort unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat reducirt. Die nach Hinzufügen des letzten Antheils des Oxydationsmittels schwach roth bleibende Flüssigkeit wurde durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und dann ohne weiteres, zur Aufnahme des darin enthaltenen Oxydationsproductes, wiederholt mit Aether geschüttelt. Nachdem aus den vereinigten ätherischen Lösungen die reichliche Menge der darin übergegangenen Essigsäure durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumcarbonat beseitigt war, wurde der Aether durch Destillation im Wasserbade entfernt. Es hinterblieb eine, dem Augenscheine nach, dem angewandten Sulfinsäureester entsprechende Menge eines schwach gelblich gefärbten Oeles, von schwachem, weinartigem Geruche, welches schwerer als Wasser war, sich darin nicht löste, wohl aber in jedem Verhältnisse mit Aether, Alkohol, Benzol gemischt werden konnte und sich in chemischer Hinsicht wie der zuerst von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Schiller durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzolsulfonchlorid dargestellte Aethyläther der Benzolsulfonsäure¹⁾ verhielt.

Bei längerem Kochen mit wässriger Kalilauge löste sich das Product bis auf eine geringe Menge eines gelben Oeles²⁾ auf. Die resultirende wässrige Lösung enthielt Aethylalkohol, welcher nach dem Abdestilliren mittelst der Jodoformreaction erkannt wurde, sowie benzolsulfonsaures Kalium. Dieses Salz liess sich durch siedenden absoluten Alkohol dem Salzurückstande entziehen, welcher bei dem Verdunsten der alkalischen Lösung nach der Uebersättigung mit Salzsäure resultirte. Es schied sich aus der Lösung beim Erkalten in kleinen glänzenden, wasserfreien Blättchen ab.

0.1575 g des bei 150° getrockneten Salzes geben 0.070 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ = 19.9 pCt. Kalium. $\text{C}_6\text{H}_5\text{KSO}_3$ verlangt 19.9 pCt. Kalium.

Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil des Salzes mit Phosphorpentachlorid (1 Molekül) behandelt. Es resultirte ein in Wasser

¹⁾ Diese Berichte IX, 163S.

²⁾ Wahrscheinlich Producte, welche aus dem Phenylsulfonameisensäureäther des Ausgangsmaterials bei der Oxydation entstanden waren.

unlösliches Oel von den Eigenschaften des Sulfobenzolchlorürs. Durch wässriges Ammoniak liess sich dieses leicht in ein Amid verwandeln, welches, wie das Amid der Benzolsulfonsäure, bei 149° schmolz.

II. Oxydation des *p*-Toluolsulfinsäureesters zu *p*-Toluolsulfonsäureester.

Das Product der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *p*-toluolsulfinsaures Natrium verhielt sich bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung dem entsprechenden Producte aus benzolsulfinsaurem Natrium ganz analog. Angewandt wurden 10 g des Toluolsulfinsäureäthers und 5.7 g Kaliumpermanganat. Die Menge des resultirenden Toluolsulfonsäureäthers entsprach, dem Augenscheine nach, der Menge des angewandten Sulfinsäureäthers. Das Oxydationsproduct bildete nach dem Umkrystallisiren aus Aether, wie der aus Toluolsulfonchlorid dargestellte Aether¹⁾, bei 32° schmelzende, dicke Säulen, die bei schwachem Erwärmen angenehm fruchtartig rochen, in Wasser sich nicht lösten, dagegen in Alkohol und nicht minder in Aether leicht löslich waren.

Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak löste sich der Sulfonsäureäther nach und nach auf; die Lösung enthielt neben Aethylalkohol (nach dem Abdestilliren mittelst der Jodoformreaction nachgewiesen) toluolsulfonsaures Ammonium. Das hieraus mittelst Kaliumcarbonat dargestellte Kaliumsalz krystallisirte aus heissem Alkohol in kleinen weissen, wasserfreien Blättchen, die in kaltem Alkohol fast unlöslich waren.

0.210 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0.088 K_2SO_4 = 18.8 pCt. Kalium. $\text{C}_7\text{H}_7\text{KaSO}_3$ verlangt 18.6 pCt. Kalium.

Das aus diesem Salze mittelst Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid schmolz bei 69°, krystallisirte aus Aether in ansehnlichen Tafeln und verhielt sich auch im Uebrigen wie das Chlorid der Paratoluolsulfonsäure. Durch wässriges Ammoniak liess es sich z. B. leicht in ein Amid verwandeln, welches, wie Paratoluolsulfonamid, bei 137° schmolz.

¹⁾ Vergl. Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865, 221 und Otto, ebendasselbst 1866, 657.

Nach den Messungen des Hrn. Dr. Fock im mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. Groth tritt der Aether monosymmetrisch auf und zeigt folgende krystallographischen Verhältnisse:

$$a : b : c = 1.2009 : 1 : 1.7379$$

$$\beta = 88^\circ 39'$$

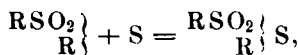
Querverlängerte Prismen $r = (101) - \mathbf{P} \infty$, $d = (10\bar{1}) + \mathbf{P} \infty$, untergeordnet $a = (100) \infty \mathbf{P} \infty$; am Ende $o = (111) - \mathbf{P}$ und $x = (\bar{1}21) + \mathbf{P} 2$.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass sich die Ester aromatischer Sulfinsäuren, im Gegensatz zu den isomeren Sulfoxiden, auf dem Wege der Oxydation leicht und auch glatt in Sulfonsäureester verwandeln lassen. Die Bildung dieser Verbindungen aus den Producten der Wechselwirkung von sulfinsauren Salzen und Chlorkohlensäureäther ist ein neuer Beweis dafür, dass diese im Wesentlichen aus Sulfinsäureestern bestehen, und sie lässt letztere mehr

als Abkömmlinge von der Formel: $\text{S}^{\text{IV}} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ entsprechenden Sulfinsäuren, denn als solche von Säuren, deren Structur durch die Formel:

$\text{S}^{\text{VI}} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ ausgedrückt wird, erscheinen.

Versuche, durch Zuführung von Schwefel die Sulfinsäureester in Thiosulfonsäureester zu verwandeln, nach Gleichung:



behalten wir uns vor.

283. R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss des Phenylsulfameisensäureäthyläthers (Phenylthiokohlensäureäthyläther).

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Anfangsglied der Reihe der sulfalkylieren Fettsäuren mit aromatischen Alkylen, die Phenylsulfameisensäure (Phenylthiokohlensäure), ist bislang nicht bekannt. Da die Ester der höheren Säuren dieser Reihe den Arbeiten von Blomstrand und Claesson¹⁾ zu Folge sich leicht aus den Estern der Monohalogensubstitute der entsprechenden Fettsäuren und den Natriumercaptiden bilden, so durfte angenommen werden, dass der Aethyläther der Phenylsulfameisensäure sich aus dem Chlorameisensäureäthyläther (Chlorkohlensäureäther) und Phenylmercaptiden erzeugen lassen würde.

¹⁾ Diese Berichte IV, 717 und VIII, 120, auch Erlenmeyer und Lisenko, Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, 134.