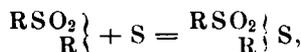


Nach den Ergebnissen dieser Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass sich die Ester aromatischer Sulfinsäuren, im Gegensatze zu den isomeren Sulfoxiden, auf dem Wege der Oxydation leicht und auch glatt in Sulfonsäureester verwandeln lassen. Die Bildung dieser Verbindungen aus den Producten der Wechselwirkung 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:  $\text{S}^{\text{IV}} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$  entsprechenden Sulfinsäuren, denn als solche von Säuren, deren Structur durch die Formel:

$\text{S}^{\text{VI}} \begin{matrix} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{H} \end{matrix}$  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.)

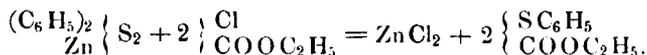
Das Anfangsglied der Reihe der sulfalkylieren Fettsäuren mit aromatischen Alkylen, die Phenylsulfameisensäure (Phenylthiokohlensäure), ist bislang nicht bekannt. Da die Ester der höheren Säuren dieser Reihe den Arbeiten von Blomstrand und Claesson<sup>1)</sup> zu Folge sich leicht aus den Estern der 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.

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

Wir hielten die Anstellung dieses Versuches für werthvoll, nicht sowohl um dadurch die Analogie zwischen den Chlorameisensäureäther und den Aethern der Chlorsubstitute der höheren Fettsäuren nachzuweisen, sondern um zutreffendenfalls zu entscheiden, ob der Phenylsulfameisensäureäther sich auf dem Wege der Verseifung in Alkohol und Phenylsulfameisensäure, auf dem der Oxydation in Phenylsulfonameisensäureäther, wenn sich dabei Kohlensäure abspaltete, in Phenyläthylsulfon oder Phenylsulfinsäureäthyläther, bei weitergehender Oxydation aber in Phenylsulfonsäureäther überführen liesse. Der Ester der Phenylsulfonameisensäure ist bekanntlich, wie wir im vorigen Jahre mitgetheilt haben, in geringer Menge in dem Producte der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf benzolsulfinsäures Natrium enthalten, aber daraus nicht isolirt worden<sup>1)</sup>.

#### Darstellung des Phenylsulfameisensäureäthers.

Chlorkohlensäureäthyläther und Zinkphenylmercaptid reagiren auf einander unter Bildung des Phenylsulfameisensäureäthers, schon wenn man sie in Benzol unter gewöhnlichem Drucke erhitzt:



Zur Darstellung grösserer Mengen von Zinkphenylmercaptid vermischt man Thiophenol etwa mit dem 6fachen Volumen absoluten Alkohols und trägt in die Lösung unter Erwärmen derselben im Wasserbade am Rückflusskühler in kleinen Antheilen Zinkstaub ein, wobei sich das unter Wasserstoffentwicklung langsam entstehende Mercaptid wegen seiner Schwerlöslichkeit grösstentheils in Gestalt einer weissen voluminösen Masse abscheidet. Wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, die dickbreiige Masse in Folge des Gehaltes an Zinkstaub einen Stich in's Graue angenommen hat und auch den penetranten Geruch nach Thiophenol nicht mehr zeigt, dann kocht man dieselbe etwa mit dem 10fachen Volumen absoluten Alkohols auf, trennt die Lösung durch ein Warmwasserfilter von dem Ungelösten (R), lässt erkalten, sammelt das dabei sich abscheidende Mercaptid in einem Filter, kocht mit der alkoholischen Mutterlauge das Ungelöste R von Neuem aus und wiederholt diese Operation mit dem jedesmaligem Filtrate vom Mercaptide so oft als sich dem zinkhaltigen Rückstande R noch Mercaptid entziehen lässt. Das so dargestellte Präparat ist nach dem Trocknen ein leichtes weisses, glanzloses Pulver, welches beim Liegen an der Luft einen schwachen Geruch nach Thiophenol zeigt, wahrscheinlich weil es dabei eine langsame Zersetzung erfährt. Zur Ueber-

<sup>1)</sup> Vergl. unsere Abhandlung: Beitrag zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren in Diesen Berichten XVIII, 2493.

führung des Mercaptids in den Ester erhitzt man dasselbe in dem mehrfachen Volumen wasserfreien Benzols mit der äquivalenten Menge (2 Mol.) Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des penetranten Geruches dieser Verbindung.

Wenn dann in der Flüssigkeit noch unverändertes Mercaptid enthalten sein sollte — was immer der Fall zu sein scheint (s. u.) — so fügt man eine weitere, geringe Menge von Chlorkohlensäureäther hinzu, erhitzt von Neuem und fährt so fort, bis die Flüssigkeit eben schwach nach Chlorkohlensäureäther riecht und an Stelle des voluminösen Mercaptids eine zusammenhängende harzige, braune Masse von Chlorzink getreten ist, worauf man die Benzollösung klar abgiesst und der fractionirten Destillation unterwirft. Was dabei unter  $120^{\circ}$  übergeht, besteht fast aus reinem Benzol, der zwischen  $120^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  übergehende Antheil (I), enthält als wesentlichen Bestandtheil das in reinem Zustande bei  $172.5^{\circ}$  siedende Thiophenol, die zwischen  $190^{\circ}$  und  $230^{\circ}$  sich ergebende Fraction (II) ist vorzugsweise Aethylphenylsulfid (Siedepunkt der reinen Verbindung  $204^{\circ}$ ), während in dem die Hauptmenge des Reactionsproductes bildenden Destillate, welches sich zwischen  $220^{\circ}$  und  $270^{\circ}$  ergiebt (III) — bei dieser Temperatur ist Alles bis auf einen kleinen Antheil einer braunen, in der Kälte dickharzigen Masse übergegangen — der Phenylsulfameisensäureester enthalten ist. Er kann daraus leicht durch 1—2 malige fractionirte Destillation als eine gelbliche, unangenehm mercaptanartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit abgeschieden werden, welche bei  $259$ — $261^{\circ}$  siedet, in Wasser untersinkt, sich darin nicht löst, wohl aber in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und auch in Benzol löslich ist.

0.3614 g gaben 0.7805 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser, entsprechend 58.9 pCt. Kohlenstoff und 6.0 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $\begin{array}{c} \text{SC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  verlangt 59.3 pCt. Kohlenstoff und 5.5 pCt.

Wasserstoff.

Zum Nachweise des Thiophenols in der Fraction I wurde dieselbe mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und unter jeweiliger Erneuerung des verdunsteten Ammoniaks in flacher Schicht der Luft ausgesetzt, wobei sie sich nach und nach fast völlig in einen fast geruchlosen Krystallbrei verwandelte. Durch einmaliges Umkrystallisiren desselben aus heissem absolutem Alkohol, nach dem Abpressen zwischen Papier, resultirten kleine weisse Nadeln, die bei  $60$ — $61^{\circ}$  schmolzen und auch die sonstigen Eigenschaften des Phenyldisulfids besaßen.

Zum Nachweise des Aethylphenylsulfids in der Fraction II wurde der zwischen  $195^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  siedende Antheil derselben zunächst, zur

Entfernung kleiner Mengen noch immer beigemengten Thiophenols, mit Kalilauge geschüttelt und das darin Unlösliche, welches nunmehr den specifischen Geruch des gemischten Sulfids zeigte, in Eisessig genau so der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, wie der Eine von uns in seiner Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren, I<sup>1)</sup> angegeben hat. Das auf dem dort ebenfalls beschriebenen Wege isolirte starre und geruchlose Oxydationsproduct zeigte alle Eigenschaften des von Beckmann<sup>2)</sup> zuerst erhaltenen und später von dem Einen von uns aus benzolschwefligsaurem Natrium und Bromäthyl dargestellten Aethylphenylsulfons; es schmolz z. B. bei 41—42°. <sup>3)</sup>

Hiernach verläuft die Reaction zwischen Chlorkohlensäureäthyläther und Zinkphenylmercaptid unter den angegebenen Bedingungen nicht glatt; es entstehen dabei neben dem Phenylsulfameisensäureäther, muthmasslich durch sich zunächst bildende Salzsäure, gewisse Mengen von Thiophenol und, wahrscheinlich in Folge von Kohlensäureabspaltung aus dem Phenylsulfameisensäureäther, auch von Aethylphenylsulfid. Der Versuch, durch Substitution des Bleimercaptids an Stelle der Zinkverbindung zu günstigeren Resultaten zu gelangen, hat keinen Erfolg gehabt. Auch so entstanden in Folge secundärer Reactionen Mercaptan und Aethylphenylsulfid, so dass, da die Reaction bei Anwendung des Bleimercaptids träger verläuft als bei Benutzung der Zinkverbindung, und da diese sich weit leichter im Zustande völliger Reinheit darstellen lässt als jene, die Verwendung des Zinkphenylmercaptids für den in Rede stehenden Zweck vor der entsprechenden Bleiverbindung entschieden zu empfehlen ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1272.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. N. F. XVII, 458.

<sup>3)</sup> Zur Ergänzung der früheren unvollkommenen Angaben über die krystallographischen Eigenthümlichkeiten des Aethylphenylsulfons (Diese Berichte XIII, 1275) mögen die neueren sich hierauf beziehenden Mittheilungen von Hrn Dr. Fock bei dieser Gelegenheit einen Platz finden:

↳ Krystallsystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 2.7200 : 1 : 1.4543$$

$$\beta = 86^{\circ} 33'.$$

Grosse gelbliche Krystalle, vorherrschend  $b = (010) \infty P \infty$ ,  $o = (111) - P$ ,  $\omega = (\bar{1}11) + P$ , ferner:  $a = (100) \infty P \infty$ ,  $n = (210) \infty P 2$ ,  $r = (101) - P \infty$ ,  $x = (311) - 3 P 3$ ,  $y = (321) - 3 P \frac{3}{2}$ .«

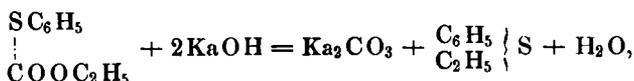
<sup>4)</sup> So gewinnt man z. B. selbst aus einem Disulfid enthaltendem Sulphydrat nach der oben angegebenen Methode unmittelbar ein von der Verunreinigung

Verhalten des Phenylsulfameisensäureesters bei der Verseifung.

a) Durch fixe Alkalien und durch Wasser.

Einige Gramm der Verbindung wurden mit dem mehrfachen Volumen 25procentiger wässriger Natronlauge, die frei von Kohlensäure war, 3—4 Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt, worauf das auf der alkalischen Flüssigkeit —f— schwimmende Oel abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Der grösste Theil desselben siedete zwischen 203° und 207°, zeigte den eigenthümlichen Geruch des Aethylphenylsulfids und gab dem entsprechend bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat bei 40—41° schmelzendes Aethylphenylsulfon. Die alkalische Flüssigkeit —f— wurde nun mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wobei lebhaftere Kohlensäureentwicklung sowie Trübung eintrat und sich zugleich der charakteristische Geruch nach Thiophenol entwickelte. Die nun wieder mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzte Flüssigkeit schied beim Stehen an der Luft nach und nach das Mercaptan in Gestalt von Disulfid aus (Schmelzpunkt desselben nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 60—61°). Das Destillat der von dem letzteren getrennten ammoniakfreien Flüssigkeit gab sehr deutlich die Jodoformreaction und, nach der Behandlung mit Chromsäure, nochmaliger Destillation u. s. w., mit arseniger Säure Kakodylgeruch, enthielt also Aethylalkohol.

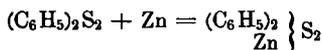
Hieraus ergibt sich, dass der Phenylsulfameisensäureäther bei der Verseifung mittelst Natronlauge im Wesentlichen in kohlenensaures Salz und Aethylphenylsulfid zerlegt wird:



dass aber daneben auch etwas Phenylsulhydrat und Aethylalkohol entstehen:



freies Zinkmercaptid, da der Zinkstaub auch das Disulfid in Mercaptid verwandelt:



(vergl. R. Otto, Diese Berichte X, 939).

Vielleicht erhält man bei Anwendung von Natriummercaptid eine glattere Reaction; wir haben den Versuch nicht gemacht, weil sich dieses Mercaptid noch schwieriger rein darstellen lässt, als die Bleiverbindung.

Ein zweiter Versuch, wobei statt der Natronlauge Kalilauge zur Verseifung diente, führte zu dem gleichen Resultate. Ebenso resultirten bei der Verseifung mittelst Wassers Kohlensäure, Aethylphenylsulfid, Phenylsulfhydrat und Alkohol. Die Zerlegung des Esters durch Wasser allein gelang aber erst bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf beiläufig 230°.

Salomon hat in seiner Abhandlung: Ueber die Schwefelkohlen säureäther<sup>1)</sup> u. A. angegeben, dass der Aethylthiokohlensäureäthyläther (Aethylsulfameisensäureäthyläther)<sup>2)</sup> durch Alkalien völlig in Carbonat, Aethylalkohol und Mercaptan zerlegt werde. Da es uns unwahrscheinlich schien, dass sich dieser Aether abweichend von dem unsrigen verhalten d. h. bei der Verseifung kein Aethylsulfid geben sollte, so haben wir etwa 10 g des Salomon'schen Esters<sup>3)</sup> in geschlossener Röhre 4 Stunden mit concentrirter Kalilauge erhitzt und dann das auf dieser schwimmende Oel nach dem Abheben der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem zwischen 35 und 40° der grösste Theil desselben übergegangen war (Aethylmercaptan siedet bei 36.2°), stieg das Thermometer schnell bis auf 85°, worauf bis etwa 92° einige Tropfen eines gelblichen Productes destillirten, welches, in Alkohol gelöst, auf Zusatz einer weingeistigen Sublimatlösung sofort einen weissen, krystallinischen Niederschlag gab, der, nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bei 88 bis 89° schmolz.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass der fragliche Körper Aethylsulfid war, welches bei 91° siedet und mit Sublimat eine schwer lösliche Verbindung eingeht, deren Schmelzpunkt bei 90° angegeben wird. Somit verhält sich der Aethylsulfameisensäureäther bei der Verseifung dem Phenylsulfameisensäureäther analog, nur mit dem Unterschiede, dass er dabei vorwiegend Alkohol und Sulfhydrat, nur kleine Mengen von Sulfid liefert, während umgekehrt der Phenylsulfameisensäureäther hauptsächlich das dem Aethylsulfide in jenem Falle entsprechende gemischte Sulfid, Aethylphenylsulfid, giebt. Wie der Aethylsulfameisensäureäther werden sich wohl auch die sonst noch von Salomon beschriebenen, jenem entsprechenden Ester bei der Verseifung verhalten.

#### b) Durch Ammoniak.

Einige Gramm des Esters wurden 3—4 Stunden mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 120—130° erhitzt. Nachdem von der resultirenden Flüssigkeit der grösste Theil des Alkohols

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. (N. F.) VI, 433.

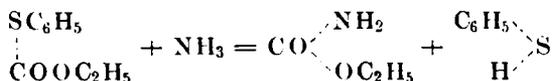
<sup>2)</sup> Aus Chlorkohlensäureäther und Natriummercaptid.

<sup>3)</sup> Originalpräparat.

bei gelinder Wärme abgedunstet war, wurde dieselbe mit Wasser vermischt. Dabei schied sich ein Oel aus, welches in der oben erörterten Weise als ein Gemisch von Phenylsulphydrat mit wenig Aethylphenylsulfid erkannt wurde.<sup>1)</sup> Die wässrige, von diesen getrennte Flüssigkeit wurde nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat enthielt Urethan, welches aus der wässrigen Flüssigkeit mittelst Aether aufgenommen, beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Gestalt weisser Blättchen zurückblieb, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 48—49° schmolzen.

Dem im Wasserbade zur Trockne gebrachten Destillationsrückstande entzog absoluter Alkohol wenig eines Körpers, welcher an seinem Verhalten gegen Quecksilberoxydnitrat, Salpetersäure und Oxalsäure u. s. w. als Harnstoff erkannt wurde.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man annehmen, dass der Thioäther sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak hauptsächlich nach Gleichung:

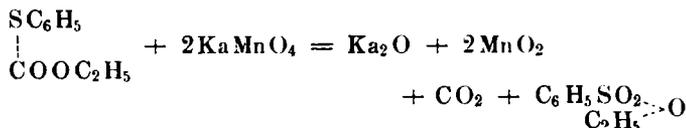


in Urethan und Thiophenol spaltet, wovon ersteres zum geringen Theile weiter in Harnstoff und Alkohol übergeführt wird.

Das Vorkommen einer kleinen Menge von Aethylphenylsulfid unter den Zersetzungsproducten weist aber auch darauf hin, dass gleichzeitig eine geringe Menge des Thioesters, wie durch Wasser und fixe Alkalien, unter Kohlensäureabspaltung zerlegt wird.

#### Verhalten des Phenylsulfameisensäureesters bei der Oxydation.

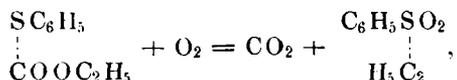
Um zu entscheiden, ob sich der Ester durch Kaliumpermanganat gemäss der Gleichung:



in Benzolsulfonsäureäther überführen lässt, wurden 4.3 g (1 Molekül) der Verbindung in Eisessig gelöst und nach und nach mit 7.5 g (2 Moleküle) des Permanganats unter ganz gelindem Erwärmen versetzt. Unter lebhafter, sofort eintretender Kohlensäureentwicklung (durch

<sup>1)</sup> Zur Trennung in seine Bestandtheile wurde das Oel zunächst mit Kalilauge behandelt; in dieser löst sich das Mercaptan, nicht das gemischte Sulfid auf.

Kalkwasser nachgewiesen) fand augenblickliche Reduction des Oxydationsmittels statt. Wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben, wurde die Flüssigkeit, nachdem der letzte Antheil des Permanganats zugefügt und dann mit Wasser verdünnt war, mit Aether geschüttelt u. s. w. Dieser hinterliess beim Verdunsten etwa 3.7 g eines gelben Oeles, welches keine Spuren von Benzolsulfonsäureäther enthalten konnte, da es bei längerem Erhitzen mit Kalilauge unter gewöhnlichem Drucke nur zum geringsten Theile sich löste und dabei in die alkalische Lösung kein benzolsulfonsaures Salz übergang. Da diese aber etwas Thiophenol enthielt und auch Aethylalkohol, so ist es höchst wahrscheinlich, dass das fragliche Oel grösstentheils aus unzersetztem, unter gewöhnlichem Drucke kaum verseifbarem Phenylsulfameisensäureester bestand, wonach denn das Oxydationsmittel nicht glatt einwirkte, sondern einen Theil des Esters völlig oxydirte, den Rest aber unberührt liess. Dass der Weg jener Peroxydation über das Aethylphenylsulfon gehe:



ist schon in Anbetracht dessen mindestens sehr unwahrscheinlich, dass bei dem Versuche jeder einzelne Antheil des Permanganates fast momentan reducirt wurde und die Sulfone diesem Oxydationsmittel gegenüber bekanntermaassen recht beständige Verbindungen darstellen.

Bei einem zweiten Versuche reducirten 4.5 g des Esters in essigsaurer Lösung 17 g Kaliumpermanganat. Aether entzog der resultirenden Flüssigkeit nur eine Spur eines gelblichen Oeles und in der wässrigen Lösung war eine reichliche Menge von benzolsulfonsaurem Kalium enthalten. Die nach dem Verdunsten derselben zur Trockne bleibende Salzmasse wurde zur Isolirung jenes Salzes mit concentrirter Salzsäure übergossen, von Neuem eingedunstet und dem trocknen, nunmehr aus Chlorkalium und benzolsulfonsaurem Kalium bestehenden Rückstande letzteres Salz durch siedenden Alkohol entzogen.

0.523 g des lufttrocknen Salzes gaben 0.232 pCt.  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 19.86$  pCt. Kalium.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Ka}$  verlangt 19.89 pCt. Kalium.

Weitere Versuche zur Ueberführung des Phenylsulfameisensäureesters auf dem Wege der Oxydation in Phenylsulfonameisensäureester und in Phenylsulfonsäureester oder das diesem isomere Sulfon anzustellen, erschien uns nach den Ergebnissen der erörterten Versuche überflüssig.