

Nunmehr sind sämmtliche Halogenquecksilbersalze durch Einwirkung der Halogene auf die Lösungen der beiden Quecksilbernitrate erhalten worden, und zwar in krystallisirtem Zustande:

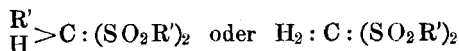
Verbindung	Bildung durch Einwirkung von	Form	Farbe	Darsteller
Hg J ₂	Jod auf Mercurinitratlösung	tetragonale Blättchen	roth	Sievers
Hg Br ₂	Brom auf Mercurinitratlösung	tetragonale Blättchen	weiss	Sievers
Hg Cl ₂	Chlor auf Mercurinitratlösung	Nadeln	weiss	Sievers
Hg ₂ J ₂	Jod auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	gelb	Stroman
Hg ₂ Br ₂	Brom auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	weiss	Stroman
Hg ₂ Cl ₂	Chlor auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	gelblichweiss	Sievers

112. Robert Otto: Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogensubstituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Aufsätze¹⁾ hat Emil Fromm u. a. nachgewiesen, dass aus den Halogensubstituten der dem Typus:

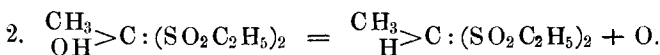
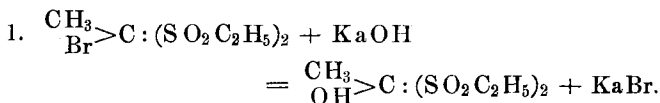


angehörenden Disulfone die Halogene leicht, schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge abgespalten werden, aber wider Erwarten keineswegs unter Bildung von entsprechenden Hydroxylsubstituten, sondern unter Regenerirung der Sulfone, aus welchen sich die Substitute mehr oder weniger leicht durch Einwirkung des

¹⁾ Zur Kenntniss der Disulfone; XXI, 185.

Halogens erzeugen lassen. So entsteht z. B. aus dem Aethyliden-diäthylsulfonbromid $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{Br} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ durch Einwirkung von Kalilauge nicht der Alkohol $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$, welcher bei normalem Verlaufe der Reaction erwartet werden durfte, sondern es wird das Diäthylsulfon $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ zurückgebildet.

Diese eigenthümliche und seltene Art von Reduction erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig ein Oxydationsprocess verläuft, wobei Mangels eines anderen leichter oxydablen Körpers ein erheblicher Theil des regenerirten Sulfons bis zur Bildung von Schwefelsäure oxydirt wird:



Nun haben A. Michael und G. M. Palmer schon im Jahre 1885 nachgewiesen¹⁾, dass sich das Jodat in dem aus molecularen Gewichtsmengen von Methylenjodid und benzolsulfinsaurem Natrium entstehenden Methylenjodmethylsulfon, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, nicht durch die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ersetzen lässt; als sie äquimoleculare Mengen des Jodsubstitutes und benzolsulfinsauren Natriums in Alkohol im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzen, entstand vielmehr Methylphenylsulfon, wurde also das Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt. Ebenso bei Einwirkung von Natriumäthylat, Natriummethylat und Natriumphenylat auf das Substitut. Ueber den Verlauf der Reaction haben sich die genannten Chemiker nicht ausgelassen. Da mir aber dieselbe interessant genug erschien, um näher erforscht zu werden, so veranlasste ich schon vor geraumer Zeit einen meiner Praktikanten, Hrn. Engelhardt, sich mit dem Gegenstand experimentell zu beschäftigen. Dabei stellte sich heraus, dass bei der Bildung der Monosulfone aus deren Halogensubstituten, z. B. bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen, Vorgänge stattfinden, die dem von E. Fromm neuerdings erörterten sich an die Seite stellen. Es möge mir gestattet sein, im Nachstehenden über die Engelhardt'schen Versuche kurz Bericht zu erstatten.

¹⁾ On the action of sodium phenylsulphinate on methylene jodide, American chemical journ., Vol. VI, No. 4. I. A. diese Berichte XVIII, Ref. 65.

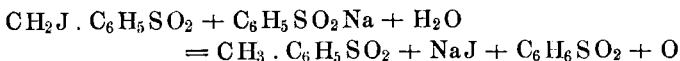
I. Verhalten des Methylenjodphenylsulfons gegen benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Flüssigkeit.

Wenn man äquimoleculare Mengen der Körper in Weingeist und in geschlossener Röhre mindestens auf beiläufig 200° während einiger Stunden erhitzt, so erhält man eine durch freies Jod braun gefärbte, sauer reagirende und schwach nach Phenylsulphydrat riechende Flüssigkeit, welche eine reichliche Menge Aethyläther enthält. Nachdem dieser durch gelindes Erwärmen abdestillirt war, wurde aus der Flüssigkeit durch Wasser ein braunes Oel gefällt, welches bald zu einer festweichen krystallinischen Masse erstarrte, der sich durch Behandlung mit Kalilauge, ausser dem darin enthaltenen freien Jod, das Thiophenol entziehen liess. Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Stehen an der Luft bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid ab. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Oeles — Ö — gab bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein in Wasser unlösliches, flüssiges Product, welches sich durch seinen Geruch, sowie durch Ueberführung in bei 42° schmelzendes Aethylphenylsulfon — durch Oxydation mit Kaliumpermanganat — als Aethylphenylsulfid, $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5 \text{S}$, zu erkennen gab. Das mit den Wasserdämpfen nicht Flüchtige des Oels — Ö — wurde durch fractionirte Krystallisation aus Weingeist im wesentlichen in bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid und einen weit leichter löslichen Körper zerlegt, dessen Schmelzpunkt bei 87—88° lag, und dessen Analyse zu Methylphenylsulfon stimmende Zahlen lieferte.

	Berechnet	Gefunden
C	53.9	53.5 pCt.
H	5.2	5.2 »

Die von dem ursprünglichen Oel (Ö) getrennte, saure wässrige Flüssigkeit enthielt, neben einem geringen Reste von freiem Jod, Jodwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure, Jodnatrium und benzolsulfonsaures Natrium, sowie Schwefelsäuresalz und auch jodsaures Salz.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Wechselwirkung von Methylenjodphenylsulfon und sulfinsaurem Natrium das Substitut zu Methylphenylsulfon etwa nach Gleichung:



reducirt wird, und dass der dabei freiwerdende Sauerstoff theils auf die Sulfinsäure, theils auf das Jodnatrium unter Bildung von Oxydationsproducten einwirkt. Wenn man berücksichtigt, dass durch Jodwasserstoffsäure aus Alkohol Jodäthyl erzeugt wird, und dass dieses bei Wechselwirkung mit Alkohol Aethyläther unter Regenerirung von

Jodwasserstoff bildet, so kann auch die Entstehung der relativ grossen Mengen von Aether bei der Reaction Befremden nicht erregen. Was endlich die Bildung von Thiophenol, Aethylphenylsulfid und Phenyldisulfid anlangt, so sind die beiden ersteren wohl als Producte der Reduction der freien Sulfinsäure bezw. des Aethyläthers derselben durch die Jodwasserstoffsäure anzusehen, während das Disulfid theils auf gleichem Wege aus dem neben Benzolsulfonsäure aus der freien Sulfinsäure hervorgehenden sogenannten Disulfoxyde (dem Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}$) sich bilden könnte, theils aber auch durch Wechselwirkung von Thiophenol und Sulfinsäure¹⁾.

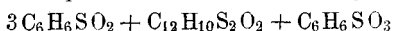
Anscheinend ganz analog wirken Methylenjodparatolylsulfon²⁾ und paratoluolsulfinsaures Natrium auf einander ein, wenn man äquimoleculare Mengen derselben in Alkohol unter Druck einige Stunden auf etwa 200° erhitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Methylparatolylsulfon war identisch mit dem aus toluolsulfinsaurem Natrium und Jodmethyl entstehenden Sulfon. Es schmolz bei 84°, krystallisirte aus Weingeist in Nadeln und lieferte zu der Formel: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}$ stimmende analytische Resultate.

	Berechnet	Gefunden
C	56.5	56.2 pCt.
H	5.9	6.1 »

II. Verhalten des Methylenjodphenylsulfons gegen Natriumäthylat in Alkohol.

Weit leichter, schon unter gewöhnlichem Drucke und bei 70—80°, sowie auch viel glatter wird das Methylenjodphenylsulfon durch Natriumäthylat in weingeistiger Lösung in Methylphenylsulfon verwandelt. Der bei dieser Reaction sich abspaltende Sauerstoff scheint grösstentheils zur Ueberführung des Natriumjodids in Jodat verwerthet zu

¹⁾ Benzolsulfinsäure spaltet sich leicht in Disulfoxyd und Sulfonsäure:



und giebt mit Thiophenol nach Gleichung:



Disulfid.

²⁾ Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von toluolsulfinsaurem Natrium und Methylenjodid in Alkohol am Rückflusskühler dargestellt. In heissem Alkohol reichlich lösliche kleine Nadeln, welche bei 126° schmelzen.

werden; auch Oxydationsproducte des Alkohols und Spuren von Jodoform entstehen bei dem Prozesse¹⁾.

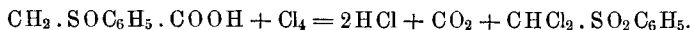
Ebenso leicht liessen sich in weingeistiger Flüssigkeit das Methylchlorphenylsulfon, sowie auch das Methylchlorparatolylsulfon, durch Natriumäthylat zu Methylphenylsulfon bzw. Methyltolylsulfon reduciren. Nach zweistündigem Erhitzen von 2 g Methylchlorphenylsulfon mit aus 0.45 g Natrium dargestelltem Alkoholat in Alkohol und geschlossener Röhre auf 110° war alles gechlorte Sulfon reducirt. Die von dem wasserunlöslichen Reductionsproducte abgehende alkalische, bräunlich gelbe Flüssigkeit enthielt keine Schwefelsäure, dagegen sehr deutlich mittelst der Sulphydratreaction nachweisbare Mengen von Benzolsulfinsäure. Ein Theil des Chlorsubstituts war also bei der Reaction, unter Abspaltung der Gruppe C₆H₅SO₂ als Sulfinsäuresalz zersetzt werden.

III. Verhalten des Dichlorsubstitutes des Methylphenylsulfons, CHCl₂ — SO₂C₆H₅, gegen Natriumäthylat.

Nach dem Verhalten des Dichlormethylphenylsulfons gegen Natriumäthylat zu schliessen, werden durch dieses Agens auch die Dihalogensubstitute der Monosulfone²⁾, wie vorauszusehen war, zu Sulfonen, zunächst zu Monosubstituten derselben, reducirt. Nach etwa achttägigem Erhitzen von Methenylchlorphenylsulfon (1 Mol.) mit Natriumäthylat (2 Mol.) in absolutem Alkohol am Rückflusskühler war eine reichliche Menge von Chlornatrium abgeschieden und im Filtrate von diesem, neben dem durch Wasser fällbaren Methylchlorphenylsulfon, CH₂Cl . SO₂C₆H₅, (Schmp. 52°)³⁾ eine namhafte Menge von Benzolsulfonsäuresalz, auch eine Spur von sulfinsäurem Natrium enthalten. Die Gegenwart von benzolsulfonsäurem Natrium in dem

¹⁾ Silberoxyd scheint auf die Monohalogensubstitute der Monosulfone nicht einzuwirken. Nach mehrstündigem Erhitzen von Methylchlorphenylsulfon in Alkohol mit Silberoxyd unter Druck auf 140° war das Sulfon völlig unverändert geblieben. Das Silberoxyd hatte lediglich auf den Alkohol oxydierend gewirkt.

²⁾ Man erhält diese Verbindungen nach Beobachtungen von Engelhardt, über welche ich in Bälde berichten werde, u. a. durch Einwirkung von Halogenen auf alkylsulfonirte Fettsäuren, das Dichlorsubstitut des Methylphenylsulfons z. B. aus Phenylsulfonacetsäure und Chlor in wässriger Flüssigkeit nach Gleichung:

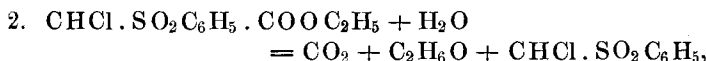
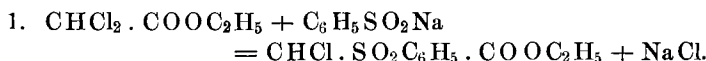


Das Substitut schmilzt bei 57° C.

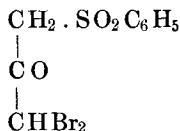
³⁾ Identisch mit dem Körper, in welchen die Phenylsulfonessigsäure zunächst durch Einwirkung von Chlor — unter Abspaltung von Kohlendioxyd — verwandelt wird.

Filtrate vom Methylenchlorphenylsulfon wurde durch Ueberführung des Salzes in Chloranhydrid und demnächst in bei 149° schmelzendes Benzolsulfonsäureamid nachgewiesen. — Es war also bei der Einwirkung des Natriumäthylats nur ein Theil des Disubstitutes in Monosubstitut verwandelt worden, der Rest hatte eine weitergehende Zersetzung erlitten, wobei die Gruppe $C_6H_5SO_2$ abgespalten und grösstentheils in sulfonsaures Salz übergeführt wurde. Unverändertes Dichlorsubstitut war nicht nachzuweisen.

Die im Vorstehenden beregte Thatsache, dass durch Einwirkung äquimolecularer Mengen von sulfinsaurem Alkali und Methylenjodid nur das eine von dessen Jodatomen durch $R'SO_2$ ersetzbar ist, und dass bei weiterer Einwirkung des sulfinsauren Salzes in alkoholischer Flüssigkeit auf das zunächst entstehende Monoalkylsulfonsubstitut des Methylenjodids, $CHJ \cdot R'SO_2$, für das Jodatom desselben ein Wasserstoffatom eintritt, scheint einem allgemeinen Gesetze zu entsprechen, wonach Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Estern, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nur das eine jener gegen $R'SO_2$ austauschen, für das zweite Halogenatom aber bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff eintauschen¹⁾. Ueber die weiteren Versuche, welche von H. Engelhardt zur Ermittlung dieses Gesetzes angestellt worden sind, werde ich über kurz oder lang Bericht erstatten. Für dieses Mal genüge es, hervorzuheben, dass z. B. bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium (2 Mol.) auf Dichloressigsäureäther offenbar als Zersetzungsproduct des zunächst sich bildenden Chlorphenylsulfonacetsäureäthylesters, $CHCl \cdot SO_2C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, das Monochlorsubstitut des Methylphenylsulfons entsteht:

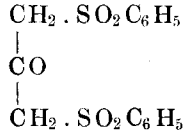


und dass dieses dann in Methylphenylsulfon, unter gleichzeitiger Bildung von sulfonsaurem Salz und Chlornatrium, übergeführt wird. Nach bereits veröffentlichten Versuchen von mir und W. Otto entsteht auch bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium (2 Mol.) auf das Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons:



¹⁾ Auch bei Einwirkung von Natriumalkoholat etc.

keineswegs das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, d. i. das Triphenylsulfoneimethylacetone, sondern Diphenylsulfonacetone:



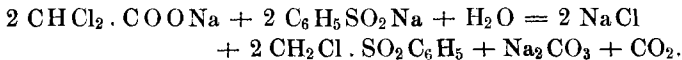
natürlich neben Bromnatrium und benzolsulfonsaurem Natrium¹⁾.

113. Robert Otto: Zur Kenntniss des Methylenechlorphenylsulfons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der in der vorigen Mittheilung besprochenen Versuche hat Hr. Engelhardt auch einige andere Reactionen zur Kenntniss des Methylenechlorphenylsulfons, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, studirt, über welche hier kurz berichtet werden soll.

Das Methylenechlorphenylsulfon, welches sich bildet bei Reduction des Dichlorsubstitutes (mittels Natriumalkoholat), das seinerseits, wie oben schon mitgetheilt wurde, aus der Phenylsulfonessigsäure durch Behandlung mit Chlor in wässriger Lösung entsteht, lässt sich am bequemsten aus äquimolecularen Mengen von dichloracetsaurem Natrium und benzolsulfonsaurem Natrium durch Erhitzen derselben in wässriger Lösung darstellen. Beim Eindunsten der Flüssigkeit wird dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd bald alkalisch und scheidet demnächst das in kaltem Wasser fast unlösliche Methylenechlorphenylsulfon ab. Die Reaction vollzieht sich gemäss der Gleichung:



Die Verbindung, welche sich aus in Kohlenstofftetrachlorid gelöstem Methylphenylsulfon durch Behandlung mit Chlor bei gewöhn-

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 401. Aehnlich scheint sich auch das Dichlorsubstitut des Acetessigsäureäthers: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gegen sulfonsaure Salze zu verhalten. Ueber diese Reaction hoffe ich ebenfalls bald berichten zu können.