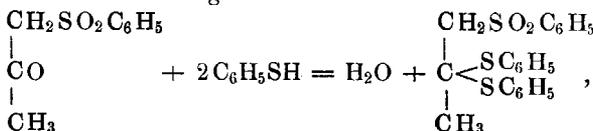


41. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Kenntniss des Phenylmercaptols des Phenylsulfonacetons.

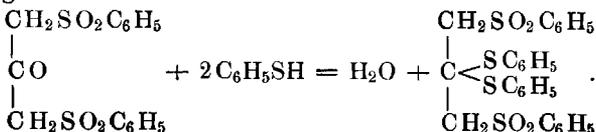
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Im Jahre 1887 hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Otto nachgewiesen¹⁾, dass sich nach dem Vorgange von E. Baumann das Phenylsulfonaceton wie auch das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut durch Behandlung mit Thiophenol bei Gegenwart von wasserentziehenden Agentien leicht in ein Mercaptol verwandeln lässt, entsprechend der Gleichung:



beziehungsweise:



Die Darstellung dieser Mercaptole wurde damals wesentlich unternommen, um die Frage zu entscheiden, ob es möglich sei, durch Oxydation dieser oder analog zusammengesetzter Verbindungen zu Trisulfonen bzw. Tetrasulfonen der allgemeinen Formel:



zu gelangen.

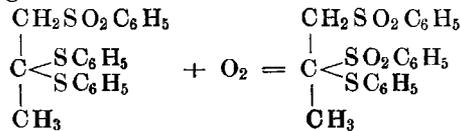
Ueber die in dieser Richtung nunmehr angestellten Versuche soll im Nachstehenden berichtet werden, wobei auch die Ergebnisse einiger anderer zur Kenntniss der Reactionen der in Rede stehenden Verbindungen unternommenen Versuche einen Platz finden mögen.

Verhalten des Phenylsulfonacetonmercaptols gegen Kaliumpermanganat.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass das Mercaptol mit einer 3 procentigen wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat unter jeweiligem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Benzol — um das wasserunlösliche Mercaptol in Lösung überzuführen und so leichter der Wirkung des Oxydants zugänglich zu machen — in der Kälte geschüttelt wurde, bis die

¹⁾ R. Otto und W. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone, Journ. für pract. Chem. (N. F.) 36, 401.

Flüssigkeit auch bei längerem Stehen roth blieb. Dann wurde der Ueberschuss des Permanganates mittelst Alkohol entfernt, das Manganhyperoxydhydrat mit dem etwa sonst noch vorhandenen in Wasser Unlöslichen (U) auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure behandelt, die unter Zurücklassung des Organischen, welches dem Manganhyperoxyd beigemischt war, dieses als Dithionsäuresalz in Lösung überführte. Das in der wässrigen schwefligen Säure nicht Lösliche, in allen Fällen nur ein geringer Bruchtheil vom Gewichte des angewandten Mercaptols, wurde gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Bei zwei Versuchen wurden auf diese Weise kleine bei 101° schmelzende Nadeln erhalten, welche wohl im Wesentlichen aus unverändertem Mercaptol (Schmp. $103 - 104^{\circ}$) bestanden. Bei einem dritten Versuche ergab sich ein bei $148 - 149^{\circ}$ schmelzender, körnig krystallinischer, wasserheller Körper, in kaltem Alkohol schwerlöslich, welcher seiner elementaren Zusammensetzung nach nur als ein unvollständiges Oxydationsproduct des Mercaptols, aus diesem entstanden nach Gleichung:



angesehen und demnach als das in die Reihe der Sulfidsulfone gehörende Thiophenyldiphenylsulfonpropan angesprochen werden kann.

	Berechnet	Gefunden
C	58.31	58.08 pCt.
H	4.63	4.86 »
S	22.22	21.90 »

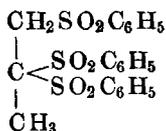
Bei allen Versuchen enthielt die von dem Manganhyperoxydhydrat (U) abgehende saure Flüssigkeit reichliche Mengen von Benzolsulfonsäure, die dem nach Neutralisation mittelst Kaliumcarbonat beim Eindampfen sich ergebenden Rückstande durch siedenden absoluten Alkohol in Form ihres Kaliumsalzes entzogen werden konnte.

0.4025 g des so bei einem Versuche erhaltenen bei 150° getrockneten Salzes gaben 0.1785 g Kaliumsulfat = 19.85 pCt. Kalium. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Ka}$ verlangt 19.9 pCt. Kalium.¹⁾

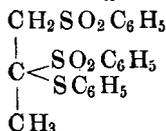
Aus den bei den anderen Versuchen erhaltenen Kaliumsalzen wurden mittelst Phosphorpentachlorid ölige Chloride dargestellt, welche durch wässriges Ammoniak leicht in Amide übergeführt werden konnten, welche den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des Benzolsulfonamids zeigten, so dass die Salze nur benzolsulfonsaures Kalium sein konnten.

¹⁾ Acetat konnte nicht in dem Salzurückstande nachgewiesen werden.

Wenn es nun auch diesen Ergebnissen gegenüber wenig wahrscheinlich war, dass sich das Mercaptol durch Kaliumpermanganat zu dem Sulfone

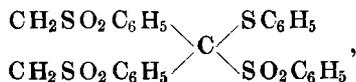


würde oxydiren lassen, vielmehr angenommen werden durfte, dass das anfangs entstehende unvollständige Oxydationsproduct



bei weiterer Oxydation sofort unter Bildung von Benzolsulfonsäure eingehend zersetzt werde, so schien es doch nicht überflüssig, zur weiteren Unterstützung dieser Annahme direct das Verhalten jenes unvollständigen Oxydationsproductes bei der Oxydation zu prüfen. Zu dem Zwecke wurden einige Decigramme der Verbindung mit einer 1 procentigen Kaliumpermanganatlösung, sonst genau wie oben angegeben ist, behandelt. Als nach etwa 12 Tagen keine Verfärbung mehr eintrat, wurde die Flüssigkeit in bekannter Weise aufgearbeitet. Das Manganhyperoxydhydrat erwies sich völlig löslich in wässriger schwefeliger Säure, und die von jenem abgegangene saure Flüssigkeit enthielt die entsprechende Menge von Benzolsulfonsäure (nachgewiesen durch Ueberführung des Kaliumsalzes in flüssiges Chlorid und demnächst in einen Körper von den Eigenschaften des Sulfobenzolamids).

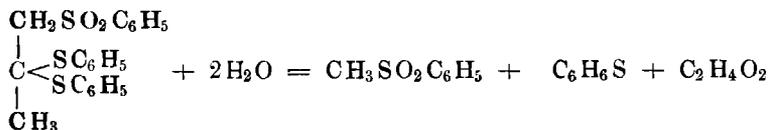
In Anbetracht dieser negativen Versuchsergebnisse haben wir es für überflüssig gehalten, zu versuchen, aus dem Diphenylsulfonaceton auf dem Wege der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat ein Tetrasulfon darzustellen. Es lässt sich annehmen, dass der Process glatt höchstens bis zur Bildung von



sich würde vollzogen haben.

Verhalten des Phenylsulfonmercaptols gegen Kalilauge.

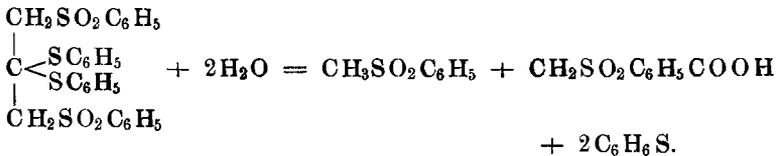
Wässrige Kalilauge zersetzt schon bei gelindem Erwärmen das Mercaptol leicht nach Gleichung:



in Methylphenylsulfon, Thiophenol und Essigsäure, wie sie das Phenylsulfonaceton in Methylphenylsulfon und Essigsäure spaltet.¹⁾

Einige Gramm des Mercaptols wurden mit concentrirter wässriger Kalilauge einige Zeit erwärmt, dann die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Das ungelöste Oel erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch und erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist als bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon. Die von diesem abgegangene alkalische Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzsäure starken Thiophenolgeruch entwickelte, schied beim Stehen an der Luft reichliche Mengen von Phenyldisulfid ab (Schmp. 60°) und liess nach Beseitigung desselben Essigsäure erkennen.

Da hiernach das Mercaptol des Monophenylsulfonacetons sich dieser seiner Muttersubstanz analog gegen Kalilauge verhält, so lässt sich wohl ohne Weiteres annehmen, dass auch das Mercaptol des Diphenylsulfonacetons sich letzterem hinsichtlich seines Verhaltens gegen dasselbe Agens an die Seite stellen, d. h. wie das Diphenylsulfonaceton dadurch in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonacetsäure gespalten, in Methylphenylsulfon, Phenylsulfonacetsäure und Thiophenol zersetzt werden wird:



Wir haben es demnach für überflüssig gehalten, den bezüglichen Versuch anzustellen.

Verhalten des Phenylsulfonacetonmercaptols gegen nascenten Wasserstoff.

Während nascenter Wasserstoff in saurer Lösung das Phenylsulfonaceton leicht zu Isopropylalkohol und Benzolsulphydrat reducirt, wirkt ein Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Zink auf das Mercaptol nicht im Geringsten ein. Nach tagelanger Berührung mit einem solchen konnte aus der Flüssigkeit nur unverändertes Mercaptol wiedergewonnen werden. Da, wie sich aus Obigem ergibt, ätzende Alkalien das Mercaptol leicht in Methylphenylsulfon, Thiophenol und Essigsäure spalten, so haben wir von einem Versuche der Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit (Natriumamalgam) Abstand genommen.

¹⁾ a. a. O.