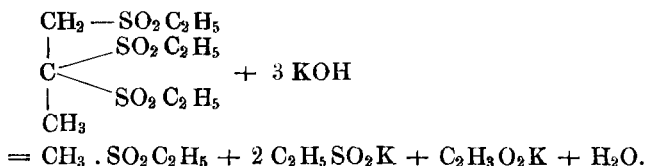


248. W. Autenrieth: Ueber einige Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Di- und Trisulfone sind in letzter Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen verseifende Agentien. Besonders Stuffer¹⁾ hat durch seine umfangreiche Arbeit »Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen« Klarheit in die scheinbar complicirten Verhältnisse gebracht. Derselbe ist zu dem wichtigen Resultate gelangt, dass die Verseifbarkeit der Sulfone nicht durch die verschiedene Constitution der Sulfongruppe (SO₂), sondern lediglich: 1. durch die Stellung der Sulfongruppen im Moleküle und 2. durch das Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird. — Satz 2) hat eine weitere Bestätigung erhalten durch die Verseifbarkeit der kürzlich von mir²⁾ beschriebenen Sulfonalabkömmlinge.

Ich habe neuerdings einige ähnlich constituirte Körper dargestellt und gleichfalls auf Verseifbarkeit geprüft. Dabei wurde das Augenmerk besonders darauf gerichtet, die bei den Spaltungen gebildete Sulfinssäure in Substanz zu gewinnen. Stuffer hat bei seinen Versuchen die Sulfinssäure nur durch Ueberführen mittelst Zink und Salzsäure in Mercaptan nachgewiesen. Nun ist aber die Mercaptanreaction eine so empfindliche, dass selbst Spuren desselben durch Bleipapier noch deutlich erkannt werden können; es wäre daher nicht unmöglich, dass bei den verseifbaren Sulfonen die Sulfongruppen nicht ausschliesslich als Sulfinssäure abgespalten werden, sondern dass die Spaltung noch in einem anderen Sinne verlief, ohne dass die Aequivalentverhältnisse von Aetzkali zu dem Sulfon dadurch beeinflusst werden. Besonders über die Spaltung des Aethylsulfonsulfonals durch Alkali schien mir ein Controlversuch geboten; es wäre nämlich denkbar, dass dieses Trisulfon ähnlich den Aethylen-disulfonen von Otto und Damköhler³⁾ durch Kalilauge in Methyläthylsulfon, Aethylsulfinssäure und Essigsäure gespalten würde. Bei der Annahme einer derartigen Zersetzung erfordert aber ein Molekül Trisulfon, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist, ebenfalls drei Moleküle Aetzkali:



¹⁾ E. Stuffer, diese Berichte XXIII, 3226.

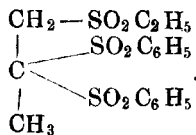
²⁾ W. Autenrieth, diese Berichte XXIV, 166.

³⁾ R. Otto u. Damköhler, Journ. f. prakt. Chem. 30, [2] 171 und 321.

Da Stuffer bei seinen Versuchen relativ geringe Mengen des Trisulfons in Arbeit genommen hat, so konnten die etwa gebildeten Spuren von Methyläthylsulfon leicht übersehen werden. Ich habe daher den Stuffer'schen Versuch mit 4 g Aethylsulfonsulfonal wiederholt und die alkalische Flüssigkeit zu öfteren Malen mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb keine Spur eines Rückstandes und ist somit die Stuffer'sche Annahme, dass alle drei Sulfongruppen als Sulfinsäure abgespalten werden, durchaus richtig.

Da die Aethylsulfinsäure eine in reiner Form nur schwer isolirbare Substanz ist, so habe ich dem Aethylsulfonsulfonal analog constituirte, Phenylsulfongruppen führende Trisulfone dargestellt, um die bei der Spaltung mit Kali gebildete, leichter fassbare Benzolsulfinsäure zu gewinnen. Als solche Trisulfone schienen mir besonders geeignet das Aethylsulfonphenylsulfonal und das Phenylsulfonphenylsulfonal, die bis jetzt nicht beschrieben worden sind.

Aethylsulfonphenylsulfonal,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Trisulfons diente das kürzlich erst beschriebene Phenylmercaptol des Thioäthylacetons, $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5) - \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 - \text{CH}_3^1$.

Wird dieses Trisulfid nach bekannter Methode mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so erfolgt langsam Oxydation zu dem zugehörigen Trisulfone. Es ist hierbei nothwendig, mit einem Ueberschuss von Kaliumpermanganat 1 bis 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen, um die Oxydation zu beendigen. Wird nicht zu Ende oxydirt, so erhält man ein wechselndes Gemenge aus Disulfonsulfid und Trisulfon. Dem Reactionproducte wird, nach dem Entfernen des überschüssigen Permanganats mit schwefliger Säure, durch Ausschütteln mit Aether das Trisulfon entzogen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt dasselbe als weisse Krystallmasse; wird diese mit wenig Aether ausgewaschen, um anhaftendes Oel zu entfernen, dann aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Trisulfon leicht im reinen Zustande.

Das Aethylsulfonphenylsulfonal krystallisirt aus Alkohol oder Aether in kleinen, glänzenden Nadeln, die bei $138-139^\circ$ schmelzen.

¹⁾ W. Autenrieth: diese Berichte XXIV, 170.

Es ist selbst in kochendem Wasser nahezu unlöslich, in kaltem Alkohol oder Aether schwer löslich. Das Trisulfon wird jedoch von kaltem Chloroform leicht, siedendem Alkohol oder Aether ziemlich leicht gelöst. Aus der gesättigten Chloroformlösung wird es auf Zusatz eines mehrfachen Volumen Aethers in feinen Nadeln ausgeschieden, ein Verfahren, welches man vortheilhaft zur Reindarstellung des Körpers anwenden kann.

Es ertheilt der Schwefelsäure beim Erhitzen nur eine sehr geringe Färbung, woraus zu ersehen ist, dass in dem Körper keine unoxydirte Thiophenylgruppe vorhanden ist.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

- I. 0.178 g Substanz gaben 0.323 g Kohlensäure = 49.46 pCt. Kohlenstoff und 0.0308 g Wasser = 5.04 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.0347 g Substanz gaben 0.1398 g Baryumsulfat = 22.68 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	für $C_{17}H_{20}S_3O_6$		I.	II.	
C_{17}	204	49.04	49.46	—	»
H_{20}	20	4.82	5.04	—	»
S_3	96	23.07	—	22.68	»
O_6	96	23.07	—	—	»
	416	100.00			

Um zu ermitteln, wie sich das Trisulfon gegen Alkalien verhält, wurde 1 g desselben mit 100 ccm Zehntelnormal-Kalilauge 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Trisulfon ging hierbei vollständig in Lösung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Zum Zurücktitriren der überschüssigen Kalilauge wurden 32 ccm Zehntel-Normal-oxalsäure verbraucht; somit sind 68 ccm $\frac{1}{10}$ Kalilauge durch die Spaltungsproducte des Trisulfons neutralisirt worden.

Die neutrale Flüssigkeit wurde zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt; derselbe hinterliess nach dem Verdunsten keinen festen Rückstand. — Die vom Aether getrennte, wässrige Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit überschüssiger Schwefelsäure 3—4 Mal mit Aether extrahirt. Die hierbei erhaltenen Aetherlösungen gaben beim Verdunsten im Vacuum einen nahezu trocknen, zum Theil aus klaren, tafelförmigen Krystallen bestehenden Rückstand.

Derselbe wurde mit wenig Wasser gewaschen und rasch getrocknet. Der trockne Rückstand wog 0.27 g und bestand aus reiner Benzolsulfinsäure. — Dieselbe wurde als solche identificirt:

1. Durch den Schmelzpunkt 81° (statt $83-84^\circ$).
2. Beim Erhitzen mit Zinnfolie und Salzsäure wurde der Geruch nach Phenylmercaptan entwickelt und Bleipapier gelb gefärbt.

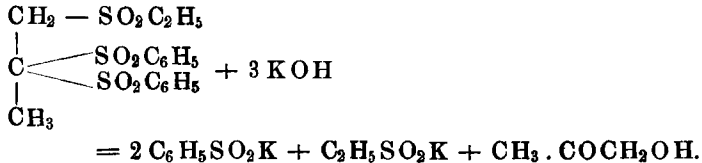
3. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure trat Lösung ein mit röthlicher Färbung, die allmählich beim weiteren Erwärmen in ein schönes Dunkelgrün überging.

4. Durch die Elementaranalyse.

0.1293 g Substanz gaben 0.246 g Kohlensäure = 51.21 pCt. Kohlenstoff und 0.051 g Wasser = 4.38 pCt. Wasserstoff.

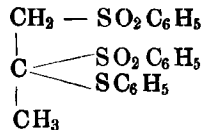
Ber. für $C_6H_5SO_2H$	Gefunden
C 50.70	51.21 pCt.
H 4.22	4.38 „

Berechnet man diejenige Menge Normalkalilauge, welche bei der Annahme von 3 Mol. Aetzkali auf 1 Mol. Trisulfon erforderlich wäre, so findet man 72 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge; statt dessen wurden 68 ccm verbraucht. Die Verseifung des Trisulfons findet somit ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

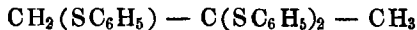


1 g Trisulfon sollte bei Annahme dieser Gleichung 0.34 g Benzolsulfinsäure liefern; statt dessen wurden 0.27 g reiner Säure gewogen, woraus zu ersehen ist, dass die $-SO_2 C_6 H_5$ -Gruppen ausschliesslich als Benzolsulfinsäure abgespalten werden. Es ist somit durch den Versuch bewiesen, dass das Aethylsulfonphenylsulfonal durch Kalilauge die analoge Spaltung erleidet, wie das Aethylsulfonsulfonal.

α - β -Diphenylsulfon- β -Thiophenylpropan,



In der schon erwähnten, kürzlich erschienenen Abhandlung habe ich das Phenylmercaptol des Thiophenylacetons



kurz beschrieben. Ich habe damals nur sehr geringe Mengen des reinen krystallisirten Mercaptols in Händen gehabt und daher dessen Verhalten bei der Oxydation nicht näher untersuchen können. Bei Wiederaufnahme der Darstellung des Mercaptols hat sich ergeben, dass es leicht und quantitativ erhalten wird, wenn man in das Gemisch aus einem Molekül Thiophenylaceton und zwei Molekülen Phenylmercaptan bei guter Eiskühlung längere Zeit einen langsamen Strom trocknen Salzsäuregases einleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen

wird. Nachdem das Reactionsproduct einige Stunden gestanden hat, wird es in Wasser gegossen, wobei es alsbald zu einer farblosen, weissen Krystallmasse nahezu vollständig erstarrt. Diese wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das Mercaptol in schön ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen erhalten wird.

Versucht man das reine Mercaptol durch Schütteln mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu oxydiren, so erfolgt so gut wie keine Oxydation; löst man aber zuvor das Mercaptol in wenig Benzol, so tritt langsam Oxydation ein; dabei ist weiter erforderlich, die Mischung längere Zeit mit einem Ueberschusse von Permanganat unter häufigem Umschütteln stehen zu lassen. Das Oxydationsproduct wird dann am besten mit schwefliger Säure versetzt bis zur Entfärbung des überschüssigen Permanganats und Auflösung des ausgeschiedenen Braunsteins. Der Sulfonkörper ist hierbei in der wässerigen Flüssigkeit grösstentheils suspendirt und nur in geringer Menge in Benzol gelöst. Das abfiltrirte Rohproduct wird mit kaltem Aether gut ausgewaschen, um stets anhaftende, schmierige Stoffe zu entfernen, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte Werthe für ein Disulfonsulfid:

- I. 0.1625 g Substanz gaben 0.344 g Kohlensäure = 57.74 pCt. Kohlenstoff und 0.0678 g Wasser = 4.63 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.1054 g Substanz gaben 0.2261 g Kohlensäure = 58.5 pCt. Kohlenstoff und 0.0455 g Wasser = 4.79 pCt. Wasserstoff.
- III. 0.1133 g Substanz gaben 0.1805 g Baryumsulfat = 21.71 pCt. Schwefel.

für $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix})-\text{CH}_3$	Berechnet		Gefunden			
	I.	II.	I.	II.	III.	
C ₂₁	252	58.33	57.74	58.50	—	pCt.
H ₂₀	20	4.62	4.63	4.79	—	»
S ₃	96	22.22	—	—	21.71	»
O ₄	64	14.83	—	—	—	»
	432	100.00				

Das α - β -Diphenylsulfon- β -thiophenylpropan krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 156—157^o schmelzen und in Aether, sowie in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Es ist ferner leicht löslich in kaltem Chloroform und siedendem Alkohol. Aus der Chloroformlösung wird das Disulfonsulfid durch Aether in feinen Krystallen allmählich abgeschieden. Es wird von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit anfangs röthlicher, alsbald dunkelgrün werdender Färbung gelöst, was ein Beweis ist für das Vorhandensein einer Thiophenylgruppe.

Um das Verhalten des Disulfonsulfids gegen Alkalien kennen zu lernen, wurden 1.5 g desselben mit 30 cem Normalkalilauge circa 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der Sulfonkörper löste sich nach kurzem Erhitzen unter Abscheidung eines gelblichen Oeles auf, das nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu einer Krystallmasse vollständig erstarrte. Das alkalische Reactionsproduct wurde mit Aether ausgeschüttelt; derselbe hinterliess nach dem Verdunsten einen festen Rückstand, der aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirte. Diese wurden durch ihren Schmelzpunkt $87-88^{\circ}$ (statt 89°), sowie die Elementaranalyse als Methylphenylsulfon erkannt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.164 g Substanz gaben 0.3198 g Kohlensäure = 53.18 pCt. Kohlenstoff und 0.0775 g Wasser = 5.35 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		Gefunden
C	53.84	53.18 pCt.
H	5.12	5.35 »

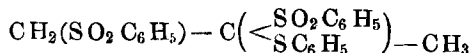
Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit wurde mit Normalsalzsäure zurücktitrirt; es waren bis zur Endreaction 24.2 cem erforderlich; somit sind durch die Spaltungsproducte des Disulfonsulfids 5.8 cem Normalkali neutralisirt worden. Bei der Annahme von 2 Mol. Aetzkali auf 1 Mol. Disulfonsulfid sind auf 1.5 g des Sulfonkörpers theoretisch 6.95 cem Normalkalilauge erforderlich.

Aus einigen Tropfen der angesäuerten Flüssigkeit wurde beim Erhitzen Phenylmercaptan entwickelt. — Der übrige Theil der Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure versetzt und mehrere Male mit Aether extrahirt; die im Vacuum eingedunsteten ätherischen Lösungen hinterliessen die Benzolsulfinsäure nahezu rein. Dieselbe schmolz scharf bei 83° , gab beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine röthliche, bald in grün übergehende Lösung und mit Zink und Salzsäure deutlichen Mercaptan-geruch und Bleipapierreaction. Eine Schwefelbestimmung bestätigte weiter, dass reine Benzolsulfinsäure vorlag.

0.183 g Substanz gaben 0.3058 g Baryumsulfat = 22.95 pCt. Schwefel.

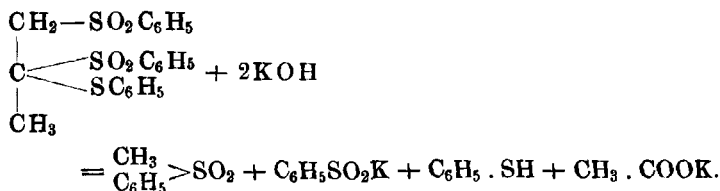
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$		Gefunden
S	22.53	22.95 pCt.

Als Spaltungsproducte des Disulfonsulfids durch Kalilauge sind somit nachgewiesen worden: Methylphenylsulfon, Phenylmercaptan und Benzolsulfinsäure; dadurch ist aber die Constitution des Körpers als α - β -Diphenylsulfon- β -Thiophenylpropan,



gegeben; denn es wäre nicht wohl möglich, dass das structurisomere $\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5) - \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{CH}_3$ bei der Einwirkung von Aetz-

kali Methylphenylsulfon lieferte. Die Einwirkung der Kalilauge auf das Disulfonsulfid lässt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:



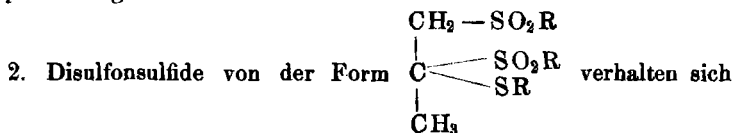
Das von mir dargestellte α - β -Diphenylsulfon- β -Thiophenylpropan ist ohne Zweifel identisch mit dem von Otto und Rössing¹⁾ kürzlich beschriebenen Körper der gleichen Zusammensetzung, welcher durch Oxydation des Phenylsulfonacetonmercaptols, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten wurde, obschon die genannten Autoren den Schmelzpunkt ihres Productes um circa 8° niedriger, als er von mir beobachtet wurde, angeben.

Das Disulfonsulfid verhält sich gegen Kalilauge, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, ähnlich wie das Phenylsulfonacetonmercaptol und weiterhin das Phenylsulfonaceton nach den Untersuchungen von Otto und Rössing (loc. cit.).

Es schien mir nun von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich das zugehörige Trisulfon $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_3$ gegen dasselbe Agens verhalten würde; in Analogie mit den gleich constituirten Aethylsulfonsulfonal, Phenylsulfonsulfonal und Aethylsulfonphensulfonal ist zu erwarten, dass alle drei $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen derselben als Benzolsulfinsäure abgespalten werden. Leider ist es mir bis jetzt nicht geglückt, das Trisulfon darzustellen; in Uebereinstimmung mit den Angaben von Otto und Rössing wird auch das von mir dargestellte Disulfonsulfid durch Permanganat nicht zum Trisulfon oxydirt. Auch mit rauchender Salpetersäure lässt sich diese Oxydation nicht bewirken. Lässt man die Lösung des Sulfonsulfids in rauchender Salpetersäure einige Tage stehen und giesst dann in Wasser, so wird ein reiner, flockiger Niederschlag eines stickstoffhaltigen Körpers gefällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit sind nur Spuren von Schwefelsäure nachzuweisen. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, gelblich-weissen Nadeln erhalten, die unter Zersetzung und Entwicklung rother Dämpfe bei 72—74° schmelzen. Da die Ausbeute an dieser Nitroverbindung sehr gering ist, wurde sie nicht weiter untersucht.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 234.

Die mitgetheilten Versuche zeigen in Uebereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen, dass durch Eintritt von $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder des negativen Chlors — im Chlorsulfonal — in das gegen verseifende Agentien so beständige Molekül der Sulfone von der Form $\text{R} > \text{C} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{R} \\ \text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$ die Bindung der $-\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppen in der Art beeinflusst wird, dass alle Sulfongruppen durch Kalilauge leicht und ausschliesslich als Sulfinsäure abgespalten werden. — Diese Versuche geben zugleich eine weitere Bestätigung des II. Stuffer'schen Satzes, »dass die Verseifbarkeit der Sulfone von dem Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird.«



gegen Kalilauge wie Alkyldisulfone mit benachbarten Sulfongruppen. Das Diphenylsulfonthiophenylpropan spaltet, ähnlich den Aethylen-disulfonen von Otto und Damköhler und den Stuffer'schen Propyldisulfonen mit Kalilauge nur eine Sulfongruppe als Sulfinsäure ab.

Freiburg i/Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

249. Arnold Reissert und W. Kayser:
Ueber asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure.

[Aus dem I. chemischen Univ.-Labor. No. [DCCCXXVII.]
 (Eingegangen am 15. Mai).]

Vor mehreren Jahren hat A. Elbers¹⁾ eine Verbindung beschrieben, welche durch Reduction der Phenylhydrazinglyoxyssäure mit Natriumamalgam entsteht und welche nach Analogie aller auf gleichem Wege gewonnenen Phenylhydrazidosäuren unzweifelhaft die in Beziehung auf den Hydrazinrest als symmetrisch zu bezeichnende Phenylhydrazidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, darstellt. Eine wahrscheinlich mit dieser isomere Säure sollte sich bilden, wenn man Phenylhydrazin mit Chloressigsäure zur Reaction bringt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 354.