

555. Robert Otto: Zur Kenntniss der Bildungsweisen und des chemischen Verhaltens des Vinyltriphenylsulfons (Triphenylsulfonmethan).

[Aus dem Labor. f. synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. November.)

Ich werde in einer Abhandlung, die ich kürzlich der Redaction des Journals für praktische Chemie zugestellt habe¹⁾, den Nachweis dafür liefern, dass bei Einwirkung von Mercaptiden auf gewisse Halogenalkylene sich keineswegs Thioäther bilden, sondern Disulfide und Alkylene, aus Natriumphenylmercaptid und Isobutylen z. B. Phenyl-disulfid und Isobutylen entstehen²⁾. Dieser Befund liess es angezeigt erscheinen, auch das Verhalten von höheren trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen gegen Mercaptide einer experimentellen Untersuchung zu unterziehen, um die Frage zu entscheiden, ob sich diese Verbindungen analog jenen gegen einander verhalten. Ich habe deshalb Hrn. O. Schaffair veranlasst, zunächst die Reaction zwischen Natriumphenylmercaptid und dem leicht zugänglichen Chloräthylenchlorid festzustellen³⁾. Der dabei, wie unten gezeigt werden wird, entstehende Trithioäther diente zur Gewinnung des entsprechenden Sulfons, das seinerseits auf seine »Verseifbarkeit« im Anschluss an analoge Versuche mit anderen Sulfonen, über die in der Eingangs dieser Mittheilung erwähnten Abhandlung ebenfalls berichtet werden wird, einer Prüfung unterzogen wurde. Endlich wurde bei dieser Gelegenheit auch die Frage experimentell erledigt, ob sich das Vinyltriphenylsulfon nach der bekannten R. Otto'schen Synthese der Sulfone gewinnen lässt.

I. Monochloräthylenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium.

10 g des Trichlorids (1 Mol.) wurden mit etwa 40 g des Sulfinsäuresalzes (3 Mol.) in bekannter Weise in Alkohol erwärmt. Es erfolgte bald Abscheidung von Chlornatrium unter Sauerwerden der Flüssigkeit. Nach etwa 24stündigem Erwärmen, während dessen von Zeit zu Zeit mit Natronlauge neutralisirt wurde, war die Reaction als beendet anzusehen. Nach Entfernung des Alkohols liess Wasser einen

¹⁾ Sie führt den Titel: Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Aethylendiphenylsulfons und Aethylenditolylsulfons, nebst Mittheilungen über das Verhalten von Mercaptiden gegen Halogenalkylene.

²⁾ Vorläufige Mittheilung hierüber findet sich in diesen Berichten 24, 1832, in der Abhandlung: Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen.

³⁾ Diese konnten sich zu Disulfid und $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ umsetzen.

krystallinischen Körper ungelöst, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, den Schmp. (179—180°), die sonstigen Eigenschaften wie auch die Zusammensetzung des Aethylendiphenylsulfons zeigte¹⁾.

Analyse: Ber. Procente: C 54.2, H 4.5.

Gef. » » 54.1, » 4.7.

Die von diesem Reactionsproducte abgegangene wässrige Flüssigkeit enthielt neben Chlornatrium reichliche Mengen von Schwefelsäuresalz und auch benzolsulfonsaurem Natrium (nachgewiesen durch Ueberführung in öliges Chlorid und demnächst in bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid).

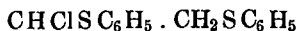
Es entsteht also keineswegs das dem Chloride entsprechende Trisulfon, sondern ein Disulfon, indem Wasserersetzung stattfindet, das eine Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt und das Sulfinsäureradical in Sulfonsäure, sogar Schwefelsäure verwandelt wird, ähnlich wie z. B. Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium sich schliesslich nicht zu Chlornatrium und Aethylidendiphenylsulfon, sondern zu Chlornatrium, sulfonsaurem und schwefelsaurem Salz unter Bildung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ umsetzen.

Der geschilderte Vorgang liefert von Neuem einen Beweis für die Unmöglichkeit, zwei an demselben Kohlenstoffatome befindliche Halogenatome durch RSO_2 zu ersetzen, bei Einwirkung sulfinsaurer Salze²⁾.

II. Monochloräthylenchlorid und Natriumthiophenol.

42 g Natriumthiophenol wurden mit 20 g des Chlorides (theor. 14.1 g) in Alkohol am Rückflusskühler erwärmt. Nach einigen Stunden war die Reaction ohne Gasentwicklung beendet. Das nach der Entfernung des grössten Theils des Alkohols durch Wasser abgeschiedene Reactionsproduct stellte, nach der Beseitigung des beigemengten Chloräthylenchlorids durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade im offenen Schälchen, ein Oel dar, das citronenölähnlich roch und erst über 300° unter Zersetzung siedete. Es enthielt dieses Product, das nach seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel im Wesentlichen nur das gesuchte Vinyltrithiophenyl (Trithiophenyläthan) sein konnte, noch 2 pCt. Chlor, wahrscheinlich in Folge einer Beimengung an Chloräthylenchlorid.

Eine Verbindung der Formel



würde schon 12.7 pCt. Chlor enthalten.

¹⁾ R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 40, 171 und 321.

²⁾ Vergl. z. B. R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonverbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 40, 505.

Das Trisubstitut des Aethans verhält sich hiernach normal gegen Natriumphenylmercaptid und somit analog dem Methylenchlorid und Chloroform, die beide durch Mercaptide erfahrungsmässig in die entsprechenden Thioäther verwandelt werden.

III. Oxydation des Vinyltrithiophenyls zu Aethylendiphenylsulfon bezw. Vinyltriphenylsulfon.

Einige Gramm des Thioäthers wurden in bekannter Weise mit einer 3 procentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von etwas Benzol und jeweiligem Hinzufügen verdünnter Schwefelsäure, da die Reduction ziemlich langsam sich vollzog, bei gelinder Wärme behandelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat.

Nach Beseitigung des Manganhyperoxyhydrats mittels schwefeliger Säure entzog Aether der Flüssigkeit ausser unverändertem Thioäther eine krystallinische Verbindung, die nach ihrer Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei 179—180° schmelzende Nadeln bildete, welche alle Eigenschaften des Aethylendiphenylsulfons besaßen.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt benzolsulfonsaures Salz (nachgewiesen durch Ueberführung desselben in öliges Chlorid und bei 148° schmelzendes Amid).

Die Reaction hatte sich also unter Abspaltung eines Sulfonylradicals als Sulfonsäure vollzogen und so zu einem Disulfone geführt.

Erst als der Versuch unter Vermeidung von Temperaturerhöhung wiederholt wurde, wobei allerdings die Reaction sich weit träger wie in dem erörterten Falle vollzog, gelang es, den Thioäther in das entsprechende Trisulfon, und zwar ganz glatt, zu verwandeln.

Die in der wässrigen Flüssigkeit nach Aufnahme des Manganhyperoxyhydrats in schwefeliger Säure ungelöst bleibenden Krystalle schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist glatt bei 85—86° und gaben bei der Elementaranalyse zu der Formel des Vinyltriphenylsulfons (Triphenylsulfonäthans) stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_2H_3(SO_2C_6H_5)_3$.

Procente: C 53.3, H 4.0.

Gef. ¹⁾ » » 5.25, 5.29, » 4.2, 4.0.

Das Trisulfon bildet in Wasser unlösliche, kleine, platte Nadeln oder Blättchen, die leicht in Alkohol, Aether, wie auch in Benzol sich lösen.

V. Verhalten des Vinyltriphenylsulfons gegen Natronlauge.

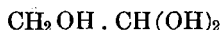
0.5 g des Trisulfons wurden mit 4 ccm Normalnatronlauge im Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf einer Stunde war die gesammte

¹⁾ Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die Verbindung ausserordentlich schwer verbrennbar ist; erst bei der Verbrennung mit Bleichromat in Sauerstoff wurden die richtigen Resultate erzielt.

Lauge verbraucht. Zur Abspaltung der in jener Menge des Trisulfons enthaltenen 3 Sulfongruppen als Sulfinsäuresalz wären nur 3.33 cem Lauge erforderlich gewesen. In der alkalischen Flüssigkeit wurde die Sulfinsäure durch die bekannte Thiophenolreaction nachgewiesen.

Bei einem 2. Versuche mit 2 g des Sulfons wurde wiederum mehr als die theoretisch erforderliche Menge Normallauge verbraucht und statt 1.9 g Sulfinsäure, der nach der Rechnung erforderlichen Menge, 1.64 g erhalten.

Hiernach war nur anzunehmen, dass der bei der Verseifung des Sulfons neben dem Sulfinsäuresalz intermediär sich bildende dreiwertige Alkohol



sofort unter Wasserabspaltung sich in Glycolaldehyd:



zerlegte, und dass dieses dann Natron in Anspruch nahm, unter Bildung von harzigen Producten. Hierauf deutete auch die dunkle Färbung der bei dem Versuche sich ergebenden Flüssigkeit hin.

Bei einem dritten Versuche, zu welchem nur die berechnete Menge Normalnatronlauge verwendet wurde, konnte der Verseifungsflüssigkeit durch Aether ein wasserlösliches öliges Product entzogen werden, dessen wässrige Lösung mit Silberoxyd unter Reduction von metallischem Silber eine Flüssigkeit gab, die sich wie eine Lösung von glycolsauerm Silber verhielt.

Hiernach gehört das Vinyltriphenylsulfon zu den leicht und völlig verseifbaren Sulfonen, wie das Aethylsulfonal¹⁾ und das Aethylsulfonphenylsulfonal²⁾.

Es wird versucht werden, das Vinyltriphenylsulfon in ein Tetrasulfon zu verwandeln. Ueber das Ergebniss der einschlägigen Versuche hoffe ich seiner Zeit Mittheilung machen zu können.

¹⁾ E. Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit von Sulfonen. Diese Berichte 23, 3226.

²⁾ W. Autenrieth: Ueber einige Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien. Diese Berichte 24, 1512.
