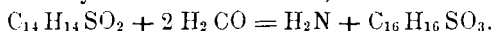


557. E. Fromm und F. Erfurt: Die Einwirkung von Formaldehyd und Alkali auf Sulfone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium. Abteilung der philosophischen Fakultät zu Freiburg im Br.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Benzylsulfon wird durch Kochen mit Formaldehyd und Alkali in Diformal-dibenzylsulfon verwandelt¹⁾:



Es ist (l. c.) bereits angegeben worden, daß das Diformal-dibenzylsulfon eine außerordentlich beständige Verbindung ist. Die neueren Untersuchungen haben den Eindruck von der Beständigkeit dieses Stoffes noch erhöht.

Das Diformal-dibenzylsulfon verändert sich durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure nicht, ebensowenig durch Schmelzen mit Ätzkali. Bei der trocknen Destillation destilliert es unzersetzt, wobei ein schwacher, an Rosen erinnernder Geruch auftritt. Bei kräftiger Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160° entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das bei 140—160° überdestilliert, aber nicht näher untersucht wurde, da man sich aus der Aufklärung ihrer Art keinen Schluß auf die Konstitution des Ausgangsmaterials versprechen konnte. Brom in Chloroformlösung verändert das Diformal-dibenzylsulfon nicht, ebensowenig Bromlauge. Erst als man das Diformal-dibenzylsulfon mit elementarem Brom und wenig Wasser im Sonnenlicht stehen ließ, erfolgte ein Angriff und führte zu einem schwer löslichen Stoff vom Schmp. 264°, welcher indessen weder rein noch in guter Ausbeute erhalten werden konnte.

Kocht man das Diformal-dibenzylsulfon mit elementarem Brom 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so entsteht ein Gemenge von Bromiden, deren schwer lösliches man durch vorsichtige Fällung einer Chloroformlösung mit Alkohol rein erhalten kann. Die leichter löslichen Bromide haben bisher jedem Trennungsversuch erfolgreichen Widerstand geleistet.

Der genannte schwer lösliche Stoff ist das Diformal-dibenzyl-dibromsulfon, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{SO}_3\text{Br}_2$; es krystallisiert aus Alkohol und aus Benzol, schmilzt rein bei 280°, entsteht aber leider in äußerst geringer Ausbeute.

0.1310 g Sbst.: 0.2040 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1254 g Sbst.: 0.0680 g BaSO_4 , 0.1094 g AgBr. — 0.0680 g Sbst.: 0.0342 g BaSO_4 , 0.0474 g AgBr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{SBr}_2$. Ber. C 43.04, H 3.14, S 7.17, Br 35.88.

Gef. » 42.47, » 3.92, » 7.44, 6.90, » 37.12, 35.92.

¹⁾ Fromm und Gaupp, diese Berichte **41**, 3419 [1908].

0.16 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Erniedrigung von 0.29° hervor.

Ber. M 446. Gef. M 386.

Wasserstoff in statu nascendi entzieht dem Dibromid das Brom nicht, durch Alkali wird aus dem Dibromid allerdings Brom abgespalten, die Ausbeute an Spaltungsprodukten ist indessen zu klein, als daß man dieselben mit Erfolg isolieren könnte.

So ist es bisher nicht gelungen, durch Abbau des Diformal-dibenzylsulfons einen näheren Einblick in seine Konstitution zu erhalten.

Etwas ebenso leicht wie Benzylsulfon wird das Benzyl-*p*-tolylsulfon¹⁾ durch Kochen mit Formaldehyd in wäßriger Lösung in Diformal-*p*-tolylbenzylsulfon, $C_{16}H_{16}O_3S$, weiche, lange Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 128°, übergeführt.

0.1136 g Sbst.: 0.2780 g CO_2 , 0.0672 g H_2O . — 0.0914 g Sbst.: 0.2240 g CO_2 , 0.0540 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 0.0982 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_3S$. Ber. C 66.66. H 5.55, S 11.11.

Gef. » 66.74, 66.84, » 6.61, 6.60, » 11.42.

0.1930 g Sbst. ergaben in 10 g Naphthalin eine Depression von 0.5°.

Ber. M 288. Gef. M 270.

Das Diformal-tolylbenzylsulfon ist ebenso beständig wie das Diformal-dibenzylsulfon. Dieser Stoff wird weder von siedender Permanganatlösung noch von ebensolcher Eisessig-Chromsäure-Lösung verändert, reagiert nicht mit Phenylhydrazin, läßt sich weder benzoylieren noch acetylieren und kann mit Phosphorpentachlorid zum Kochen erhitzt werden, ohne sich damit umzusetzen. Mit konzentrierter Salzsäure kann die Verbindung bis auf 120° im Rohre erhitzt werden, ohne sich zu spalten; in kochender, konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich auf, wird aber nach dem Erkalten durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Nicht ganz so leicht wie Tolylbenzylsulfon reagiert Phenylbenzylsulfon²⁾ mit Formaldehyd und Alkali beim Kochen. Nach 2-stündigem Kochen wird ein großer Teil des zur Reaktion verwendeten Phenylbenzylsulfons unverändert wieder zurückerhalten. Bei vorsichtigem Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser bis zur eben bleibenden Trübung erhält man indessen eine Krystallisation von Diformal-phenylbenzylsulfon, $C_{15}H_{14}O_3S$, Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 76°.

0.1110 g Sbst.: 0.2640 g CO_2 , 0.0615 g H_2O . — 0.1346 g Sbst.: 0.3250 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1094 g Sbst.: 0.0910 g $BaSO_4$,

$C_{15}H_{14}O_3S$. Ber. C 65.70, H 5.11, S 11.67.

Gef. » 64.87, 65.85, » 6.19, 5.83, » 11.42.

¹⁾ Otto, diese Berichte **13**, 1278 [1880].

²⁾ Knoevenagel, diese Berichte **21**, 1349 [1888].

So reagieren außer Benzyl-sulfon auch Benzyl-tolyl-sulfon und Benzyl-phenyl-sulfon mit Formaldehyd und Alkali. Alle drei Stoffe reagieren in der gleichen Art, indem zwei Moleküle Formaldehyd aufgenommen und ein Molekül Wasser ausgeschieden wird.

Benzyl-methyl-sulfon¹⁾, Tolyl-methyl-sulfon²⁾, Tolyl-phenyl-sulfon³⁾ und Sulfonal reagieren mit Formaldehyd und Alkali nicht und wurden aus dem Versuch unverändert zurückerhalten. Äthyliden-diäthylsulfon wurde nur zum Teil zurückgewonnen, der nicht wiedergewonnene Teil scheint aber nicht in eine Diformalverbindung übergegangen zu sein. Nitrierte Sulfone werden schon von Alkali für sich heftig angegriffen und zersetzt, so daß man davon Abstand nehmen mußte, ihre Reaktion mit Formaldehyd zu prüfen, zumal sich zeigte, daß man in dieser Reaktion das Alkali keineswegs etwa durch Kalk, Piperidin oder Anilin ersetzen kann.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Reaktion mit Formaldehyd und Alkali eintritt, wenn die Sulfone einen Benzylrest und noch einen aromatischen Rest enthalten. Zwei aromatische Reste, ohne die Benzylgruppe (Tolylphenylsulfon), oder eine Benzylgruppe, ohne einen zweiten aromatischen Rest (Benzylmethylsulfon), reichen für das Zustandekommen der Reaktion nicht aus.

Die Konstitutionsformel, welche für das Diformal-dibenzyl-sulfon aufgestellt worden ist, gründete sich auf die Annahme, daß beide Benzylreste des Benzylsulfons sich an der Reaktion mit Formaldehyd beteiligen. Wenn man nicht annehmen will, daß die Reaktion beim Benzylsulfon in einem anderen Sinne verlaufe, als beim Tolylbenzylsulfon, muß man nunmehr jene Formel fallen lassen, da die Reaktion ja bereits bei Gegenwart nur eines Benzylrestes eintritt. Damit jedoch eine neue Konstitutionsformel aufgestellt werden kann, muß die Zahl der Beobachtungen, besonders über die durchzuführenden Spaltungen, wohl noch beträchtlich vermehrt werden.

Wie oben erwähnt, werden nitrierte Sulfone (*p,p*-Dinitrodiphenylsulfon und *p*-Nitrophenylbenzylsulfon) beim Kochen mit Alkali gespalten. Die Spaltung ist beim *p,p*-Dinitrodiphenyl-sulfon genauer verfolgt worden. Bei dieser Spaltung erhielt man Stilben, identifiziert durch Überführung in sein Dibromid vom Schmp. 234°, ferner *p*-Nitrophenol, Schmp. 114°.

0.1030 g Sbst.: 0.1936 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₆H₅O₃N. Ber. C 51.80, H 3.60.

Gef. » 51.26, » 4.01.

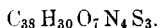
1) Fromm und Palma, diese Berichte **39**, 3320 [1906].

2) Otto, diese Berichte **18**, 161 [1885].

3) Newell, Amer. Chem. Journ. **20**, 304.

Endlich entsteht bei dieser Spaltung ein in Alkohol unlöslicher Stoff, welcher aus Nitrobenzol in braunen, glasglänzenden Blättchen vom Schmp. 322° krystallisiert und dessen Analysen am besten auf die recht komplizierte Formel $C_{33}H_{30}O_7N_4S_3$ stimmen.

0.0940 g Sbst.: 0.2120 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1160 g Sbst.: 0.2591 g CO_2 , 0.0430 g H_2O . — 0.1234 g Sbst.: 0.1130 g $BaSO_4$. — 0.0910 g Sbst.: 0.0844 g $BaSO_4$. — 0.1490 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 746 mm). — 0.1080 g Sbst.: 6.6 ccm N (26°, 746 mm).



Ber. C 60.80, H 4.00, S 12.80, N 7.47.

Gef. » 61.51, 60.91, » 5.07, 4.15, » 12.57, 12.74, » 7.58, 6.64.

558. C. Willgerodt und Gustav Hilgenberg:
Über Derivate des 4.4'-Dijod-diphenyls mit mehrwertigem Jod.
und Versuche der Jodierung des Diphenyls.

(Eingegangen am 9. Oktober 1909.)

I. Derivate des 4.4'-Diphenyls mit mehrwertigem Jod.

A. Darstellung des 4.4'-Dijod-diphenyls¹⁾, $J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot J$.

Zum Zweck der Darstellung des Dijoddiphenyls wurden 20 g Benzidin in salzsaurer Lösung allmählich unter starker Eiskühlung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde. In die erhaltene Lösung wurde alsdann eine Lösung von 40 g Jodkalium eingetragen und das Reaktionsgemisch so lange auf einem Dampfbade erwärmt, bis keine Stickstoff-Entwicklung mehr zu bemerken war. Das ausgeschiedene Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt, die Jodverbindung von der alkalisch gemachten, wäßrigen Lösung getrennt und mit Wasserdampf von etwa 300° überdestilliert. Der Kolben wurde hierbei in einem Ölbad auf etwa 250° erhitzt. Bei dieser Destillation setzte sich das Dijoddiphenyl zum Teil schon im Kühler ab. Aus Eisessig krystallisiert es in weißen Blättchen; sein Schmelzpunkt liegt bei 202°. Die Ausbeute betrug 32 g, also fast 73 % der Theorie.

B. Jodoso- und Jodverbindungen.

1. Diphenyl-4.4'-bis-jodidchlorid, $Cl_2J \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot JCl_2$.

Leitet man in eine Chloroformlösung des Dijoddiphenyls Chlorbis zur Sättigung ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber, amorpher Niederschlag des Jodidchlorids aus.

¹⁾ Ann. d. Chem. 207, 333.