

Die beiden Säuren sind schon oben beschrieben worden; zuzufügen ist nur, daß die bei der Oxydation des Carminsäure-dimethyläthers mit Salpetersäure gewonnenen Produkte mit einer gelb färbenden Beimengung verunreinigt sind, von der man sie durch Behandeln mit Tierkohle in schwach salzsaurer Lösung leicht befreien kann.

224. Rudolf Pummerer: Über Phenylsulfoxy-essigsäure. (II.)

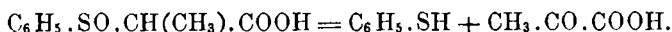
[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Thiophenol-Spaltung.

Phenylsulfoxy-essigsäure wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren glatt in Thiophenol und Glyoxylsäure gespalten¹⁾. Derselbe Zerfall läßt sich auch in der Kälte mittels 50-prozentiger Schwefelsäure im Lauf von etwa einer Woche herbeizuführen; unter diesen Bedingungen reagieren jedoch die Spaltstücke mit einander unter Mercaptalbildung: es entsteht Dithiodiphenyl-essigsäure, die sich zum großen Teil (63 % der Theorie) aus der Flüssigkeit abscheidet.

Um den Geltungsbereich der bei der Phenylsulfoxy-essigsäure aufgefundenen Spaltungsreaktion festzustellen, habe ich einige nahe verwandte Sulfoxyde in dieser Richtung untersucht. Analog, wenn auch etwas schwerer, gelingt die Spaltung der α -Phenylsulfoxy-propionsäure, hier entsteht neben Thiophenol Brenztraubensäure:



Dagegen schon beim Phenyl-benzyl-sulfoxyd läßt sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine ähnlich leichte Spaltung nicht mehr erzielen²⁾.

α -Wanderung des Essigsäurerestes.

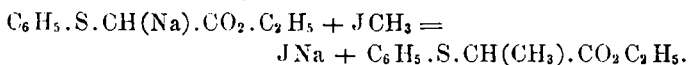
Aus Phenylsulfoxy-essigsäure wurde bei Einwirkung von Brom- bzw. Chlorwasserstoffsäure die *p*-Brom- bzw. α -Chlor-phenyl-thioglykolsäure erhalten. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, welche Stelle ein halogenfreies Anion aufsuchen würde. Da Phenylsulfoxy-essigsäure selbst mit Essigsäureanhydrid komplizierter reagiert, wurde ihr Ester untersucht. Die Reindarstellung dieses ersten β -Sulf-

¹⁾ I. Mitteilung, diese Berichte **42**, 2282 [1909].

²⁾ Ebensowenig beim Dibenzylsulfoxyd, das dagegen nach Smythe mit stärkeren Mitteln (verd. Schwefelsäure bei 200° oder Kochen mit Essigsäureanhydrid) gespalten wird. Journ. Chem. Soc. **1909**, 349.

reaktionsfähigen Methylengruppe zurückführen. Diese verrät sich außerdem noch durch die Reaktion mit Natrium.

Fünfprozentige Ätherlösungen von Phenylsulfoxy-essigester und Phenylthioglykolsäureester reagieren mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung, lebhafter der Sulfoxyester; allein hier lieferte die Alkylierung ein Gemisch, das Thiophenol-methyläther enthielt, aus dem aber ein homologer Sulfoxyester bis jetzt auch mittels Chlorcalcium nicht isoliert werden konnte. Dagegen erhält man aus der Natriumverbindung des Sulfidesters durch Methylieren neben etwas Thiophenol-methyläther den α -Phenyl-thiomilchsäureester:



Der Phenylthioglykolsäureester ist also ähnlich wie der Phenylsulfon-essigester¹⁾ den β -Ketonsäureestern vergleichbar; die Bildung eines beständigen Natriumsalzes beweist die negative Natur der Phenylthiogruppe²⁾. Eine ähnliche Alkylierung des Phenoxy-essigesters ist nicht gelungen.

Allgemeines über Sulfoxyde.

Die von Smythe gemachte Annahme der Tautomerie des Benzylsulfoxyds im Sinne der Formeln $\overset{\text{O}}{\underset{\cdot}{\text{S}}} \cdot \text{CH}_2 \rightleftharpoons \overset{\text{OH}}{\underset{\cdot}{\text{S}}} \cdot \text{CH}$ ist von mir schon früher aus valeuzchemischen Gründen als sehr unwahrscheinlich bezeichnet worden³⁾. Dagegen habe ich bereits damals bei der Phenylsulfoxy-essigsäure zur Erklärung der α -Wanderung eine intermediär

entstehende »Sulfenium«-verbindung vom Typus $\overset{\text{X}}{\underset{\cdot}{\text{S}}} \cdot \text{CH}$ angenommen, wobei X Hydroxyl oder Säurereste bedeutet.

Inzwischen haben Fromm und Erfurt das α -Oxy-benzylsulfid dargestellt und so die Smythesche Auffassung der Tautomerie experimentell widerlegt, da sich diese Verbindung, wie zu erwarten war, nicht in Benzylsulfoxyd umlagert. Meiner Betrachtung über das mög-

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**, 96 [1899]. Vergl. auch die Arbeiten von J. Troeger.

²⁾ Als diese Abhandlung bereits der Redaktion eingesandt war, erschien die Arbeit von O. Hinsberg, der beide Methylengruppen des Thiodiglykolsäureesters mit α -Dicarbonylverbindungen zu Thiophenderivaten kondensiert hat, diese Berichte **43**, 901 [1910]. Der Thiodiglykolsäureester scheint nach den dortigen Angaben zur Bildung einer beständigen Natriumverbindung nicht befähigt zu sein.

³⁾ loc. cit. 2286.

liche Entstehen einer Sulfeniumverbindung schließen sich diese Autoren an; während ich aber auch jetzt noch ein sofortiges Abwandern des negativen Restes in die α -Stellung annehmen muß, übertragen sie meine Formulierung auf das Benzylsulfoxyd, wo eine Abwanderung unter Erhaltung des Moleküls nicht beobachtet ist, und glauben, daß schon die Salze, aus denen die Sulfoxyde meist regenerierbar sind,



sich von der tautomeren, basischen Sulfeniumform $\text{S}:\text{CH}$. ableiten. Wenn nun auch eine derartige Tautomerie beim Phenylsulfoxy-essigester nicht ganz unwahrscheinlich ist, so muß man doch die Salz- bildung der Sulfoxyde ohne diese Hypothese erklären. Ich habe ja gezeigt, daß auch das tertiäre Phenylsulfoxyd Salzsäure aufnimmt¹⁾, die Sulfoxydsalze entsprechen wie die Additionsprodukte mit Quecksilberchlorid und Chlorcalcium durchaus den Oxoniumverbindungen der Ketone. Demgemäß liefert auch eine wäßrige Lösung von Äthylsulfoxyd mit dem typischen Reagens von Baeyer ein gut krystallisierendes Ferrocyamid. Die Zusammensetzung der von Krystallwasser befreiten Verbindung entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO} \cdot \text{FeCy}_6\text{H}_4$, also einer Anlagerungsverbindung²⁾, nicht aber einem um die Elemente des Wassers ärmeren Sulfeniumferrocyamid³⁾, das nach der Ansicht von Fromm und Erfurt entstehen müßte.

Die Auffassung, daß für die Unbeständigkeit der Sulfoxyde gegen Säuren die Beweglichkeit der α -ständigen Wasserstoffatome maßgebend sei, veranlaßte mich, einige Versuche über die Haftfestigkeit des Sauerstoffs auszuführen. Bei den Sulfoxyden ist es in keinem Fall gelungen, wie bei den Aminoxyden durch Erhitzen eine Abspaltung von gasförmigem Sauerstoff herbeizuführen. Es wurden Dibenzyl-, Benzylphenyl- und auch das sehr beständige Diphenylsulfoxyd⁴⁾ im langsamen Kohlensäurestrom (Capillare und nachgeschaltetes Gasmeßrohr) zersetzt; die Bildung von Diphenylsulfid⁵⁾ im letzten Fall findet nicht in der Abspaltung von Sauerstoff, sondern offenbar in der Reduktion des Sulfoxyds durch Zersetzungsprodukte ihre Erklärung (Temperatur 350—370°). Auch die Beständigkeit der Sulfoxyde gegen manche alka-

¹⁾ S. Smiles und R. Le Rossignol erwähnen auch die Existenz eines Chloroplatinats, Journ. Chem. Soc. **89**, 696 [1906].

²⁾ Wie die Sulfoxydnitrate von Saytzeff, Ann. d. Chem. **144**, 148 [1867].

³⁾ Vergl. das Tribenzylsulfoniumferrocyamid von K. A. Hofmann und K. Ott, diese Berichte **40**, 4934 [1907].

⁴⁾ Phenylsulfoxyd wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert, kalte, alkoholische Salzsäure wirkt ganz langsam ein.

⁵⁾ Krafft und Lyons, diese Berichte **29**, 425 [1896]. Auch durch Zusatz von Platinmohr läßt sich keine Sauerstoff-Abspaltung herbeiführen.

liche Reduktionsmittel ist ziemlich groß; so lieferte eine Lösung von Benzylsulfoxyd in dreiprozentiger Natronlauge nach halbstündigem Kochen mit Hydrosulfit das Sulfoxyd unverändert zurück.

Die Darstellung von Sulfoxyden wurde zuerst von Saytzeff durch Erwärmen von Sulfiden mit Salpetersäure bewerkstelligt. Eine dieser Methode nahe verwandte und sie vielleicht erklärende Reaktion habe ich in der Einwirkung nitroser Gase auf Sulfide beobachtet. Salpetersäure wirkt in Ätherlösung nur ganz langsam ein, leitet man aber in eine trockne ätherische Lösung von Benzylsulfid Salpetrigsäuregas ein, so krystallisiert im Lauf weniger Minuten die berechnete Menge des Sulfoxyds aus. Während sich hier ein Additionsprodukt von nitrosen Gasen an den Schwefel nicht beobachten läßt, tritt bei der Phenylthioglykolsäure ein braunes, öliges Zwischenprodukt auf, das erst allmählich unter Gasentwicklung in Phenylsulfoxyessigsäure übergeht. Auch aus ätherischen Phenylbenzylsulfidlösungen wird durch nitrose Gase nicht sofort, wohl aber bei mehrstündigem Stehen das Sulfoxyd abgeschieden. Die Salpetrigsäure-Methode zur Darstellung von Sulfoxyden gestattet die Verwendung indifferenten Lösungsmittel und ist sehr billig, in den meisten Fällen wird jedoch die bequeme Wasserstoffsulfoxyd-Methode¹⁾ den Vorzug verdienen.

Experimentelles.

I. Darstellung von Sulfoxyden, a) mittels nitroser Gase.

1. Phenyl-sulfoxy-essigsäure.

In einer trocknen, ätherischen Lösung von Phenylthioglykolsäure erfolgt beim Einleiten trockner, nitroser Gase zunächst keine Ausscheidung, obwohl Phenylsulfoxy-essigsäure in Äther schwer löslich ist; erst nach längerem Stehen tritt Krystallisation ein. Man wartet dies indessen nicht ab, sondern fällt nach einstündigem Einleiten mit viel Petroläther ein braunes Öl. Dieses geht wie oben allmählich unter Gasentwicklung (hauptsächlich Stickoxyd) in Phenylsulfoxy-essigsäure über. Nach etwa einer Stunde, wenn die Krystallisation beginnt, gießt man die überstehende Flüssigkeit ab und erhält durch Verreiben mit Äther die farblosen Krystalle der Phenylsulfoxy-essigsäure. Aus 8.4 g Phenylthioglykolsäure in 25 ccm trockenem Äther wurden so 5.7 g rohe Sulfoxyssäure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester rein war (2.5 g). In dem braunen Öl liegt offenbar ein Zwischenprodukt vor; in frischgefälltem Zustand löst es sich in trockenem Äther wieder auf (Unterschied von Phenylsulfoxy-essigsäure), in Schwefelkohlenstoff ist es dagegen unlöslich (Unterschied von Phenylthioglykolsäure).

¹⁾ Hinsberg, diese Berichte 41, 2836 [1908]; M. Gazdar und S. Smiles, Journ. Chem. Soc. 93, 1833 [1908].

2. Phenyl-benzyl-sulfoxyd.

Phenyl-benzyl-sulfid¹⁾ wurde durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Thiophenolnatrium gewonnen: 22 g Thiophenol wurden mit 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge neutralisiert (Phenolphthalein), ein Überschuß von 4 ccm zugegeben und nun am Wasserbad 27 g Benzylchlorid (ber. 25.2 g) zufließen gelassen. Erste Krystallisation nach dem Absaugen vom Kochsalz 25.4 g, zweite 7.5 g. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Phenylbenzylsulfids wurde (nach vorherigem Sintern) bei 44.5° gefunden (Taboury 40–41°). Zur Sulfoxyd-Darstellung wurden 2 g Sulfid in 40 ccm trockenem Äther gelöst und eine halbe Stunde nitrose Gase eingeleitet. Die mit Petroläther versetzte Lösung hatte über Nacht 1.5 g reines Phenylbenzylsulfoxyd abgeschieden (69.44 % der Theorie). Für die Analyse wurde die Substanz aus Benzol, dann aus Alkohol, die beide heiß sehr leicht lösen, umkrystallisiert; parallelogrammförmige Platten vom Schmp. 125.5°. Äther löst schwer, Aceton leicht; in Wasser oder verdünnter Mineralsäure löst sich das Sulfoxyd beim Kochen etwas auf, beim Abkühlen erfolgt Krystallisation.

0.1408 g Stbst.: 0.3719 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂S. Ber. C 72.22, H 5.55.

Gef. » 72.04, » 5.58.

Phenylbenzylsulfoxyd läßt selbst beim Aufkochen mit 50-prozentiger Schwefelsäure keinen Thiophenol-Geruch erkennen, beim Erhitzen auf 225° im Kohlensäurestrom trat Zersetzung ein. Sauerstoff wurde nicht abgespalten, dagegen wurden aus dem Destillat 0.6 g Thiophenoblei gefällt. Mit alkoholischer Salzsäure reagiert das Sulfoxyd nicht wie Phenylsulfoxy-essigsäure unter Bildung eines α -Chlorsulfids, sondern ähnlich wie Benzylsulfoxyd nach Smythe²⁾. Im vorliegenden Fall entsteht jedoch nur sehr wenig Benzaldehyd und auffallend viel Benzylchlorid (1.7 g aus 5 g Phenylbenzylsulfoxyd).

b) Darstellung von Sulfoxyden mittels Wasserstoffsulfoxyd.

Wie Hinsberg³⁾ beim Phenylsulfid, so konnte ich auch beim Benzyl-phenyl-sulfid beobachten, daß die Oxydation zum Sulfoxyd durch Perhydrol (Wasserstoffsulfoxyd, 30-prozentig, Merck) in Eisessiglösung rasch und quantitativ vor sich geht, während in Acetonlösung⁴⁾ nur sehr langsame Reaktion erfolgt. Phenylthioglykolsäure wird dagegen auch in Acetonlösung von Perhydrol schon in der Kälte durchoxydiert, wohl infolge der Anwesenheit einer Carboxylgruppe.

¹⁾ Taboury, Bull. soc. chim. [3] 31, 1183 [1904], Einwirkung von Schwefel auf Magnesiumhalogenalkyle.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1909, 349. ³⁾ Diese Berichte 43, 289 [1910].

⁴⁾ Dieses Lösungsmittel wurde von Gazdar und Smiles vorgeschlagen (loc. cit.).

Hinsberg hat ferner bei Verwendung von mehr als 1 Molekül Hydroperoxyd aus Phenylsulfid das Sulfon erhalten¹⁾. Sulfonbildung ist auch mir begegnet gelegentlich der Darstellung von

Diäthylsulfoxyd²⁾.

Selbst bei Verwendung der für das Sulfoxyd berechneten Menge Perhydrol entstehen aus Diäthylsulfid namhafte Mengen Sulfon, wenn man nicht die Erwärmung der Reaktionsmasse verhindert. 4.5 g Äthylsulfid wurden in 4.5 g Eisessig allmählich mit 6 g Perhydrol (ber. 5.65 g) versetzt. Es erfolgte sehr starke Erwärmung, so daß energisch gekühlt werden mußte. Als nach einigen Wochen alles Sulfoxyd im Vakuum verdunstet war, hinterblieben 1.7 g Diäthylsulfon in großen Krystalltafeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 73—74° schmolzen. Äther löst heiß ziemlich leicht, kalt schwer, Benzol schon kalt sehr leicht; die Benzollösung wird durch Petroläther gefällt.

Der obige Versuch, unter sorgfältiger Kühlung und mit nur 5 g Perhydrol wiederholt, ergab reines Diäthylsulfoxyd. Nach dem Abdunsten der Essigsäure im Vakuum destillierte es bei 88—89° (15 mm, 120—125° im Ölbad). Ausbeute 80—90% der Theorie. Beim Abkühlen erstarrt es; der Schmelzpunkt liegt bei 4—6°. Wäßrige Lösungen dieses Sulfoxyds — nicht aber des Sulfons — schieden auf Zusatz einer nach v. Baeyer³⁾ bereiteten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure ein gut krystallisierendes, recht beständiges Ferrocyanid ab, welches zur Reinigung aus heißem Wasser, das spielend löst, umkrystallisiert wurde. Nach zweitägigem Liegen im nicht evakuierten Chlorcalcium-Exsiccator enthielt das Salz noch ein Molekül Krystallwasser, das über Schwefelsäure im Vakuum wegging. Dabei verwitterten die vorher wasserhellen Krystalltafeln zu einem weißen Pulver, das beim Erhitzen auf etwa 140° sich blau zu färben begann.

1.1937 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0669 g Gewichtsverlust. —
0.1529 g trockene Substanz gaben 0.2075 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₄H₁₀OS, Fe(CN)₆H₄, H₂O. Ber. H₂O 5.29. Gef. H₂O 5.73.

C₄H₁₀OS, Fe(CN)₆H₄. Ber. C 37.24, H 4.38.

Gef. » 37.01, » 4.64.

II. Derivate der α-Phenyl-thiomilchsäure.

Alkylierung⁴⁾ von Natrium-phenyl-thioglykolsäureester.

Aus 50 g Phenylthioglykolsäure wurden nach zweitägigem Stehen mit 150 ccm kaltgesättigter, alkoholischer Salzsäure 53 g Ester vom Sdp. 144—145° erhalten (K. i. D., 14 mm, Ölbad 185°). Eine Toluol-

¹⁾ Vergl. Fußnote 3, S. 1406.

²⁾ Saytzeff, Ann. d. Chem. **144**, 153 [1867].

³⁾ Diese Berichte **34**, 2687 [1901].

⁴⁾ Auch Acylierung scheint möglich zu sein, wenigstens wurde bei einem orientierenden Versuch mit Benzoylchlorid ein Produkt erhalten, das die intensiv rote Eisenchlorid-Reaktion der β-Ketonsäureester zeigte.

lösung von Phenyl-thioglykolsäureester reagiert nur sehr langsam, Ätherlösungen dagegen ziemlich lebhaft mit Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung eines gelblichweißen, pulverigen Salzgemisches, das außer etwas phenylthioglykolsaurem Natrium und Thiophenolnatrium der Hauptsache nach aus der Natriumverbindung des Phenyl-thioglykolsäureesters besteht.

Durch die Analyse ließ sich zwar der Beweis hierfür nicht erbringen, dagegen konnte, ausgehend von 5 g Ester, die Natriumverbindung nach dem Waschen mit viel Äther durch Äther-Eisessig zerlegt und so Phenylthioglykolsäureester zurückgewonnen werden (3.4 g).

Das Natriumsalz läßt sich auch alkylieren; bei der Behandlung mit Jodmethyl wurde so der

α -Phenyl-thiomilchsäureester, $C_6H_5 \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 C_2H_5$, erhalten. 9 g Phenylthioglykolsäureester wurden mit 1.2 g Natriumdraht in 200 ccn trockenem Äther 18 Stunden stehen gelassen, das gebildete Salz samt Äther dann mit 8 g Jodmethyl 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom Salzrückstand, der noch alkalisch reagierte, abfiltriert, die Ätherlösung eingedampft und im Vakuum fraktioniert. Außer einem Vorlauf von Thiophenolmethyläther (0.6 g) und einem Kolbenrückstand von 2 g bestand das Reaktionsprodukt aus α -Phenylthiomilchsäureester, dem gesuchten Methylierungsprodukt; die Ausbeute betrug 5.2 g (54 % der Theorie). Nach zweimaliger Rektifikation ging der Ester bei 139.5° über (K. i. D.¹⁾, 14.5—15 mm, 180° Ölbad), also 6° niedriger wie das Ausgangsmaterial; der neue Ester ist eine farblose, mit Petroläther mischbare Flüssigkeit von ähnlich scharfem Geruch wie Phenylthioglykolsäureester.

0.1098 g Sbst.: 0.2536 g CO_2 , 0.0688 g H_2O .

$C_{13}H_{14}O_2S$. Ber. C 62.86, H 6.73.

Gef. » 62.99, » 7.01.

Auch der α -Phenyl-thiomilchsäureester reagiert in ätherischer Lösung lebhaft mit Natrium, bei der Alkylierung des Natriumsalzes entstand viel Thiophenol-methyläther.

α -Phenyl-thiomilchsäure

wurde durch Umsetzung von α -Brompropionsäure mit Thiophenol in alkalischer Lösung erhalten. 16 g α -Brompropionsäure wurden in 20 ccn Wasser gelöst und unter Kühlung (Temp. unter 10°) mit Natronlauge neutralisiert. Diese Lösung wurde zufließen gelassen zu einer auf 60° erwärmten neutralisierten

¹⁾ Bei allen Destillationen wurde ein Normalthermometer von gewöhnlicher Länge verwendet.

(Phenolphthalein!) alkoholischen Lösung von 11 g Thiophenol. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der Alkohol in offener Schale verjagt, die abgekühlte, wäßrige Lösung filtriert und angesäuert. Die so erhaltene rohe α -Phenylthiomilchsäure wurde in ätherischer Lösung mit Sulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt sie als gelbliches Öl (18 g), das in warmem Wasser oder Petroläther ziemlich schwer löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder ölig abscheidet. Andere Solvenzien, wie Äther, Aceton, Benzol lösen die Säure sehr leicht. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Zink- und Nickelsalzen keine Niederschläge, wohl aber mit Quecksilber-, Blei- oder Kupfersalzen; auch die aus dem Kupfersalz wieder abgeschiedene Säure ist ölig. Das hellgrüne Kupfersalz ist in Benzol mit grüner Farbe sehr leicht löslich, daraus fällbar mit Petroläther. In Wasser oder Äther ist es unlöslich, Pyridin löst in der Kälte mit blauer Farbe auf, beim Verdünnen mit Wasser bleibt diese blaue Lösung klar. Die rohe α -Phenylthiomilchsäure lieferte beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure den oben beschriebenen α -Phenylthiomilchsäureester, der sofort den scharfen Sdp. 141.5° (K. i. D., 16.5–17 mm, Ölbad 180°) zeigte. Unter genau dem oben angegebenen Druck (14.5–15 mm) ging auch dieser Ester bei 139.5° über.

α -Phenylsulfoxy-propionsäure.

5 g der rohen α -Phenylthiomilchsäure wurden in 4 ccm Eisessig allmählich unter Umschütteln und Vermeidung von Erwärmung mit 4 g Perhydrol versetzt, nach 20-stündigem Stehen in eine Kältemischung gebracht und geimpft. Die so erhaltene Krystallisation (2 g) ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester, der heiß ziemlich leicht löst, analysenrein und bildet farblose Prismen vom Schmp. 135° .

0.1769 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 54.54, H 5.09.

Gef. » 54.76, » 5.27.

Alkohol und Wasser lösen die Säure sehr leicht, Benzol schwer, heiß etwas leichter, Äther oder Petroläther auch in der Hitze sehr schwer, Chloroform heiß leicht. Mit sehr verdünnter (1-prozentiger) Schwefelsäure gibt diese β -Sulfoxysäure beim Kochen nur Spuren von Thiophenol, hier sind für die Spaltung etwas stärkere Mittel nötig als bei der Phenylsulfoxy-essigsäure.

1 g α -Phenylsulfoxy-propionsäure wurden mit 80 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf mit absteigendem Kühler gekocht. Es ging reichlich Thiophenol über, aber doch dauerte es vier Stunden, bis die Reaktion zu Ende war. Die Vorlage lieferte 0.9 g Thiophenolblei (ber. 1.17 g), die schwefelsaure Lösung wurde neutralisiert und hierauf unter Zusatz von ganz wenig Mineralsäure das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure in langen, haarfeinen Prismen abgeschieden, die sich nach vorherigem Sintern bei 185° zersetzten.

III. Phenylsulfoxy-essigester.

Darstellung. Bei der Oxydation von Phenyl-thioglykolsäureester mit Perhydrol in Eisessiglösung erhält man als Reaktionsprodukt ein durch Wasser fällbares Öl, das der Hauptsache nach aus dem gesuchten Sulfoxyester besteht. Versucht man aber, das in Ätherlösung getrocknete Öl im Vakuum zu destillieren, so zersetzt sich ein beträchtlicher Teil unter Bildung von Thiophenol auch dann, wenn die Oxydation unter Kühlung ausgeführt wurde.

Zu analysenreinem Produkt führte folgende Arbeitsweise, bei der man das Reaktionsgemisch zweimal mittels Chlorcalcium reinigt: 20 g Phenylthioglykolsäureester werden in 20 ccm Eisessig allmählich unter Umschütteln mit 15 g Perhydrol versetzt, wobei man die Temperatur zwischen 40—50° hält, dann wird über Nacht stehen gelassen. Das durch Eingießen in Eiswasser gefällte Öl (18.5 g) wird nach dem Neutralisieren der Essigsäure mit festem Kaliumcarbonat in Äther aufgenommen, mit Bicarbonat nochmals gewaschen und die feuchte Ätherlösung (etwa 100 ccm) auf 40 g Chlorcalcium (fein granuliert) aufgegossen. Nach mehrstündigem Stehen wird der Äther vom Chlorcalciumbrei abgossen und letzterer nochmals mit Äther gewaschen. Der Äther enthält dann 5.2 g Öl; die Chlorcalciummasse liefert beim Zerlegen mit Wasser 12 g rohen Sulfoxyester, der jedoch für viele Zwecke rein genug ist. Dieser wird nun unter 3 mm Druck¹⁾ im Vakuum erhitzt, bis 1—2 ccm abdestilliert sind; dann wird nach dem Abkühlen der Kolbeninhalt in 50 ccm gesättigte, alkoholische Chlorcalciumlösung eingegossen und nach kurzem Stehen mit viel Äther versetzt. Nach dem Absitzen wird der Äther abgossen, die Chlorcalciumfällung nochmals mit Äther gewaschen, dann mit Wasser versetzt. Der abgeschiedene reine Sulfoxyester wird in Ätherlösung zuerst mit Natriumsulfat, dann mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet. Ausbeute an analysenreinem Ester 6 g. Siedetemperatur 152—154° (3 mm, Ölbad 185°, K. i. D.).

0.1170 g Sbst.: 0.2427 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 0.1235 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂O₃S. Ber. C 56.58, H 5.70, S 15.08.

Gef. » 56.57, » 6.04, » 15.20.

Beschreibung. Der Phenylsulfoxy-essigester ist ein farbloses, schwer bewegliches Öl, das im Äther-Kohlensäure-Gemisch glasig erstarrt und zum Unterschied von Phenylthioglykolsäureester fast ge-

¹⁾ Die Verwendung dieses starken Vakuums dürfte nicht unbedingt nötig sein, wurde jedoch bevorzugt, weil sonst das Ölbad der Zersetzungstemperatur des Esters nahe kommt. Nach der oben nun folgenden Vorschrift kann man auch aus den unreinsten Destillaten reinen Phenylsulfoxyester gewinnen, die Verluste sind allerdings beträchtlich. Phenylthioglykolsäureester verbindet sich mit Chlorcalcium beim Schütteln in trockener Ätherlösung nicht, aus 7.1 g wurden 6.3 g Ester zurückgewonnen.

ruchlos ist. Die Selbstzersetzung tritt bei etwa der gleichen Temperatur ein wie bei Dibenzyl- und Phenylbenzylsulfid, nämlich bei 220—230°; von den Zersetzungsprodukten wurden am Geruch Thiophenol und Phenylthioglykolsäureester erkannt. Kalte, rauchende Salzsäure löst den Sulfoxyester klar auf, nach einigem Stehen trübt sich die Lösung unter Bildung von Thiophenol. Die konzentrierte ätherische Lösung des Esters scheidet auf Zusatz von Äther-Chlorwasserstoffsäure ein öliges Additionsprodukt ab. Mit Petroläther ist der Sulfoxyester zum Unterschied von den Sulfidestern nicht mischbar. Durch alkoholisches Kali und selbst Äthylat wird er sehr leicht verseift; Thiophenol wird aber auch beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht gebildet.

IV. Bildung von Acetoxyverbindungen durch Abwanderung des Essigsäurerestes.

a) α -Acetoxy-phenyl-thioglykolsäureester,
 $C_6H_5.S.CH(O.CO.CH_3).CO_2C_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g reiner Phenylsulfoxyessigester mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid über Nacht auf 70° erwärmt und schließlich noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht¹⁾. Nun wurde im Vakuum Essigsäure + Anhydrid abdestilliert und dann fraktioniert. Ein Vorlauf von 0.8 g ging unter 15 mm Druck von 164—171° über, die Hauptmenge (4.59 g = 80% der Theorie) siedete zwischen 171—173° (Ölbad 190—210°, Analyse I) und wurde zur Reinigung nochmals rektifiziert (172.5°, Analyse II).

0.1590 g Sbst.: 0.3329 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 0.3233 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_4S$. Ber. C 56.66, H 5.56.
 Gef. » 57.10, 56.70, » 5.84, 5.87.

Die Verbindung ist ein farbloses Öl von esterartigem Geruch, zum Unterschied vom Ausgangsmaterial unlöslich in rauchender Salzsäure, dagegen mischbar mit Petroläther. Zum Beweis, daß wirklich der Essigsäurerest nur in die α -Stellung und nicht auch in den Kern gewandert ist, wurden durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali die Estergruppen verseift und in der essigsauer gemachten, alkoholisch-wäßrigen Lösung das Thiophenol mittels Bleiacetat gefällt. 1.2 g der Acetoxyverbindung lieferten 0.98 g Thiophenolblei (ber. 1.01 g).

¹⁾ Bei Wiederholung der Darstellung dürfte einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid genügen.

b) Phenylthio-methylacetat, $C_6H_5.S.CH_2.O.O.C.CH_3$.

Phenylsulfoxy-essigsäure reagiert ebenfalls schon in der Kälte mit Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Produkts, das beim Erwärmen mit alkoholischem Kali reichlich Thiophenol liefert. In der Hitze findet Abspaltung von Kohlensäure statt; versucht man, das entstehende ätherlösliche Gemisch unter vermindertem Druck zu destillieren, so tritt immer bei einem gewissen Punkt lebhaftere Zersetzung ein. Vorher destilliert jedoch eine farblose Flüssigkeit; aus 3 g Phenylsulfoxy-essigsäure wurden 0.7 g davon erhalten. Diese Substanz siedet unter 719 mm Druck unzersetzt bei 250° ; hierdurch, wie durch ihre Reaktionen erwies sie sich als identisch mit dem unten beschriebenen Phenylthio-methylacetat.

Diese Verbindung läßt sich viel besser darstellen durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Phenyl-thioglykolsäure in kochendem Eisessig. 8.4 g der Säure verbrauchten in 60 ccm Eisessig 13.3 g Superoxyd (ber. für 1 Mol. PbO_2 11.8 g), nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde vom Überschuß des Superoxyds abgesaugt und nach drei Stunden in Eiswasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und mit Sulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rohöl (7.2 g) ging bei 13 mm Druck und $172-183^\circ$ Ölbadtemperatur der Hauptsache nach (4.7 g) von $129.5-135.5^\circ$ über. Dann destillierten bei Erhöhung der Badtemperatur auf 225° noch weitere 0.8 g derselben Substanz und schließlich 0.7 g Phenyldisulfid. Die Hauptmenge wurde nochmals unter 16 mm Druck fraktioniert, die Mittelfraktion (2.6 g, $139-140^\circ$, K. i. D.) siedete unter 713 mm Druck unzersetzt bei 249° .

0.2254 g Sbst.: 0.4874 g CO_2 , 0.1134 g H_2O . — 0.1922 g Sbst.: 0.4169 g CO_2 , 0.0982 g H_2O .

$C_9H_{10}O_2S$. Ber. C 59.34, H 5.54.
Gef. » 58.98, 59.16, » 5.63, 5.72.

Phenylthio-methylacetat ist eine farblose, mit Petroläther mischbare Flüssigkeit, deren Estergeruch kaum mehr an Thiophenol erinnert. Mit alkoholischem Kali wird sehr leicht Thiophenol abgespalten; auch beim Erwärmen mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Bleiacetat scheidet sich allmählich Thiophenolblei ab.