

**130. F. Bergel und H. Döring:
Notiz über die Michlerschen „Sulfone“.**

(Eingegangen am 22. Februar 1928)

Im Laufe einer Untersuchung von Lecher und Döring¹⁾ über die Einwirkung von *p*-Thio-kresol auf *p*-Chlor-nitro-benzol, wobei 4'-Nitro-4-methyl-diphenylsulfid entstand, wurde nach Reduktion, Methylierung und Oxydation ein Sulfon (*p'*-)(CH₃)₂N.C₆H₄.SO₂.C₆H₄.CH₃(-*p*) (Schmp. 209–211°) erhalten, das in der Literatur bereits von Michler²⁾ beschrieben worden war, nur daß es den wesentlich tieferen Schmp. 95° besitzen sollte.

Infolge äußerer Umstände hat Lecher die Fortsetzung der Untersuchungen dem einen von uns übertragen. In Folgendem soll über die Ergebnisse kurz berichtet werden: Nachdem durch analoge Synthese das 2'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfon (Schmp. 95.5°) dargestellt worden war, der Misch-Schmp. mit dem entsprechenden Michlerschen „Sulfon“ aber starke Depression (Misch-Schmp. 66–74°) aufwies, blieb scheinbar keine andere Möglichkeit der Erklärung übrig, als eine Stereoмерie anzunehmen.

Als jedoch exakte Verbrennungen des Michlerschen Stoffes (Michlers Analysen stimmen mit C₁₅H₁₇O₂NS überein) zeigten, daß höchstens eine Bruttoformel C₁₄H₁₅O₂NS dafür in Betracht käme, wurde unsere Aufmerksamkeit auf eine Verbindung gelenkt, die Otto³⁾ durch Einwirkung von Toluol-*p*-sulfochlorid auf *N*-Methyl-anilin erhalten und als *N*-Methyl-anilid der Toluol-*p*-sulfonsäure, C₆H₅.N(CH₃).SO₂.C₆H₄.CH₃, beschrieben hat. Tatsächlich erwiesen sich die beiden Körper durch Misch-Schmp. (93.5–94.5°) und Verbrennung als identisch und somit das Michlersche „Sulfon“ als ein *N*-Methylanilid der Toluol-*p*-sulfonsäure. Das Gleiche gilt auch von den übrigen, von Michler fälschlicherweise als „Sulfone“ bezeichneten, durch Einwirkung von Arylsulfochloriden auf *N*-Dimethyl-anilin erhaltenen Verbindungen; z. B. wurde durch Einwirkung von Benzol-sulfochlorid auf *N*-Dimethyl-anilin eine bei 80° (Michler: 82°) schmelzende Substanz gewonnen, die sich ebenfalls mit der nach Otto aus *N*-Methyl-anilin und Benzol-sulfochlorid dargestellten Verbindung als identisch erwies (Misch-Schmp. 77–78°).

Der Bildungs-Mechanismus der Michlerschen Körper aus Arylsulfochloriden und *N*-Dimethyl-anilin kann nur so erklärt werden, daß das Arylsulfochlorid in erster Phase eine Methylgruppe aus dem *N*-Dimethyl-anilin (wahrscheinlich oxydativ) abspaltet und in zweiter Phase auf das so gebildete *N*-Monomethyl-anilin unter Entstehung eines Sulfanilids einwirkt. Daß schon milde Oxydation eine Methylgruppe des *N*-Dimethyl-anilins herausnehmen kann, ist ja von der technischen Methylviolett-Herstellung bekannt. Was das Schicksal der abgespaltenen Methylgruppe bei unserer Reaktion anbetrifft, so entstehen, wie schon Michler erwähnt, in reichlichem Maße als Nebenprodukte der Umsetzung Methylviolett und Tetramethyl-

¹⁾ Dissertat. H. Döring, Freiburg i. B., 1928 (auch die übrigen experimentellen Einzelheiten sind daraus zu ersehen).

²⁾ Michler, B. **12**, 1793 [1879].

³⁾ Otto, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 369, 370, 371.

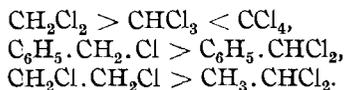
diamino-diphenyl-methan, deren Methan-Kohlenstoff nur aus den aboxydierten Methylgruppen herrühren kann.

Somit sind die sogenannten Michlerschen „Sulfone“ aus der Literatur⁴⁾ zu streichen und im Falle des 4'-Dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfons durch die entsprechende Verbindung aus der Dissertation Döring zu ersetzen.

131. P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität. (III.¹⁾ Mitteil.; nach Versuchen von A. Rawikowitsch, V. Opotzky, E. Putjata und M. Diakowa.)

(Eingegangen am 15. Februar 1928.)

In der ersten Mitteilung wurde eine gewisse Unabhängigkeit der Aktivitätskurven organischer Halogenverbindungen von dem individuellen Charakter der Reaktive, sowie von selbst bedeutenden Schwankungen der Temperatur und der Konzentration festgestellt. Diese Unabhängigkeit tritt noch deutlicher beim Vergleich unserer Messungen mit der kürzlich veröffentlichten Arbeit von Tronow²⁾ hervor. Durch die Beobachtungen Tronows wird, ebenso wie durch unsere, beim Pyridin und Piperidin die folgende Beziehung zur Aktivität von halogenierten Methanen festgestellt:



Während Tronow seine Messungen bei 17° vornahm und kein Lösungsmittel anwandte, wurden unsere Versuche bei 90° und mit 1/10- und 1/20-normalen Lösungen angestellt. Trotz des großen Unterschiedes der Versuchsbedingungen erwiesen sich die Aktivitätsverhältnisse als dieselben. Diese Reihe von Tatsachen gibt mir die Gewißheit, daß die untersuchten Kurven das tatsächliche Verhältnis der Affinität widerspiegeln. Dies wird auch durch den geringen Einfluß des Mediums auf den Charakter der Kurven bestätigt (Fig. 1).

Ein sehr wichtiges Ergebnis lieferte die Untersuchung der Einwirkung des Silbers. Trotz des sehr ausgesprochenen Charakters dieses allereinfachsten Reaktivs zeigte sich, daß in vielen Fällen die Kurven für dieses Reaktiv mit den Kurven für die Reaktive der ersten Gruppe zusammenfallen. Man muß annehmen, daß dort, wo Divergenz der Kurven beobachtet wird, neue chemische Kräfte auftreten. Die Unveränderlichkeit des Charakters vieler Kurven beim Übergang von Methan- zu Äthan-Derivaten, ferner bei Einführung von C₆H₅ und COOH in die Methan-Derivate, das Fehlen eines Unterschiedes in der Einwirkung von Alkalien, Alkoholaten und Silber — alles das zeigt, daß das wichtigste, den Charakter der Kurven bestimmende Moment die Sprengung der Bindung Kohlenstoff-Halogen ist.

⁴⁾ Beilstein, Handbuch d. Chemie, III. Aufl., Bd. II, S. 814, 824.

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 59, 2131 [1926], 60, 1324 [1927].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1278 [1926].