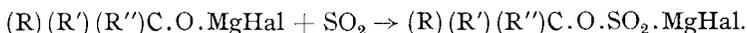


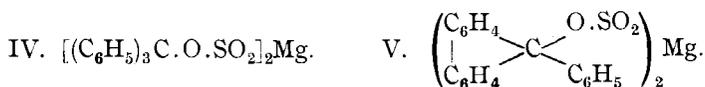
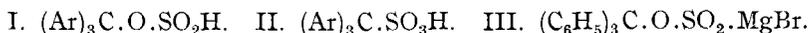
135. Wilhelm Schmidt-Nickels: Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Halogenmagnesyl-Derivate von Carbinolen.

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Hantzsch und Osswald¹⁾, sowie Dürrschnabel und Weil²⁾ haben die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Triphenyl-methan-Farbstoffe untersucht. Den dabei erhaltenen Produkten schrieb H. Wieland zunächst³⁾ die Formeln (I) von *O*-Sulfinsäuren zu, betrachtete sie aber später⁴⁾ auf Grund seiner Untersuchungen über fuchsin-schweflige Säure als wirkliche *C*-Sulfonsäuren (II). Derivate von aromatischen *O*-Sulfinsäuren von sicherer Konstitution waren bisher noch nicht bekannt; ich versuchte, solche zu gewinnen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Zu diesem Zwecke ließ ich auf die Halogenmagnesyl-Derivate von Carbinolen Schwefeldioxyd einwirken:



Die bisher erhaltenen Resultate auf diesem Gebiete, dessen weitere Bearbeitung ich mir zu überlassen bitte, sind die folgenden: Die aus Benzophenon und Phenyl-magnesiumbromid entstehende Brommagnesyl-Verbindung des Triphenyl-carbinols absorbiert glatt Schwefeldioxyd unter Bildung einer Verbindung (III), die von Wasser in wasserlösliches Magnesiumbromid und eine unlösliche, in feinen Blättchen kristallisierende Substanz zerlegt wird. Sie ist halogen-frei und erweist sich ihrem Verhalten nach als das Magnesiumsalz (IV) der [Triphenyl-methyl-oxy]-sulfinsäure. Nicht nur, daß sie mit konz. Schwefelsäure die Farbreaktion des Triphenyl-carbinols gibt, beim Erhitzen auf 186° verliert sie das gesamte Schwefeldioxyd und hinterläßt ein magnesiumhaltiges Produkt, das beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in Triphenyl-carbinol übergeht.



Die Brommagnesyl-Verbindung des *o*-Phenyl-fluorens-(9) verhält sich ebenso wie die des Triphenyl-carbinols. Nur ist das Magnesiumsalz (V) der [(Biphenylen-phenyl-methyl)-oxy]-sulfinsäure thermisch viel beständiger. Es gibt erst gegen 320° sein Schwefeldioxyd ab.

Ganz andere Eigenschaften zeigt das Produkt (VI), das aus dem Jodmagnesyl-Derivat des Methyl-diphenyl-carbinols und Schwefeldioxyd gewonnen wird. Es wird nämlich von Wasser unter Abscheidung eines Körpers zerlegt, der kein Magnesiumsalz einer *O*-Sulfinsäure, sondern ein Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{24}$ vom Schmp. 113–114° ist. Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem zuerst von Hildebrand⁵⁾ hergestellten dimeren *asymm.* Diphenyl-äthylen, das nach Lebedew⁶⁾ die Struktur

¹⁾ B. **33**, 278 [1900].

²⁾ B. **38**, 3492 [1905].

³⁾ B. **52**, 880 [1919].

⁴⁾ Wieland und Scheuing, B. **54**, 2527 [1921].

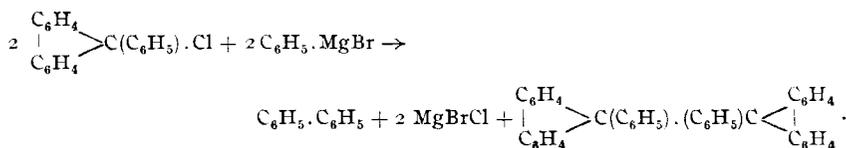
⁵⁾ Dissertation, Straßburg 1909. Vergl. Staudinger und Kon, A. **384**, 84 [1911].

⁶⁾ Lebedew, Andrejewsky und Matyuschkina, B. **56**, 2349 [1923].

(VII) eines 1.1.3.3-Tetraphenyl-butens-(I) besitzt. Ohne Frage zerfällt das Produkt VI bei der Berührung mit Wasser in den anorganischen Rest $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{MgBr}$ und *asymm.* Diphenyl-äthylen, das sich unter den Versuchs-Bedingungen in bekannter Weise dimerisiert.



Der Unterschied im thermischen Verhalten der Verbindungen IV und V regte mich zu dem Versuch an, ob 9-Phenyl-9-chlor-fluoren sich gegen Phenyl-magnesium-bromid auch anders verhielte als Triphenyl-chlor-methan. Letzteres liefert mit Grignardschem Reagens bekanntlich⁷⁾ fast ausschließlich Triphenyl-methyl. Aber auch Phenyl-chlor-fluoren reagiert analog und nicht etwa unter Bildung von 9.9-Diphenyl-fluoren: Es bildet sich Biphenylen-phenyl-methyl bzw. sein Assoziationsprodukt nach der Gleichung⁸⁾:



Beschreibung der Versuche.

Triphenylcarbinol-brommagnesyilat und Schwefeldioxyd.

In die ätherische Suspension des Reaktionsproduktes aus 1.3 g Magnesium, 8.6 g Brom-benzol und 10 g Benzophenon in 80 ccm Äther wurde bis zur Sättigung Schwefeldioxyd eingeleitet, das mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd nacheinander getrocknet worden war. Eine hinter das Reaktionsgefäß geschaltete Waschflasche mit konz. Schwefelsäure gestattete eine Kontrolle des Absorptionsverlaufes. Bei Beendigung der Umsetzung war eine klare Lösung entstanden, die beim Erhitzen im Wasserbade eine zähe Masse hinterließ. Diese wurde mit Eiswasser durchgearbeitet und der so erhaltene Brei abgesaugt, getrocknet und mit Äther verrieben, der äther-lösliche Verunreinigungen aufnahm. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildete das Salz weiße, krystallwasser-haltige Blättchen, die in der Trockenpistole (Aceton als Heizflüssigkeit) getrocknet wurden und dabei in ein weißes Pulver zerfielen. Schmp. 186° unter starker Gasentwicklung.

0.3933 g Sbst. : 0.0642 g MgSO_4 . — $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_2\text{Mg}$. Ber. Mg 3.6. Gef. Mg 3.3.

Aus einer Probe wurde durch Erhitzen auf etwa 200° das Schwefeldioxyd ausgetrieben — es konnte durch den Geruch und die Schwärzung von Mercurinitrat-Papier nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde mit verd. Schwefelsäure aufgeköcht und nach dem Erkalten ausgeköcht. Der Äther hinterließ eine farblose Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin durch Schmp. und Mischprobe (159°) als Triphenyl-carbinol identifiziert wurde.

⁷⁾ vergl. z. B. Gomberg und Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2009 [1917].

⁸⁾ Über den analogen Reaktionsverlauf bei Tetraaryl-allylchloriden vergl. Ziegler, A. **294**, 46 [1923].

Biphenylen-phenyl-carbinol-brommagnesylat und Schwefeldioxyd.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus Biphenylen-phenyl-carbinol-brommagnesylat (aus 1.4 g Magnesium, 9 g Brom-benzol, 10 g Fluoren in 140 ccm Äther) und Schwefeldioxyd erfolgte wie im vorangehenden Versuch.

0.3243 g Sbst.: 0.0544 g $MgSO_4$. — $C_{28}H_{26}O_6S_2Mg$. Ber. Mg 3.6. Gef. Mg 3.4.

Methyl-diphenyl-carbinol-jodmagnesylat und Schwefeldioxyd.

Methyl-magnesiumjodid, aus 1.3 g Magnesium und 7.8 g Jodmethyl in 30 ccm Äther dargestellt, wurde in der üblichen Weise mit einer Auflösung von 10 g Benzophenon in 70 ccm Äther umgesetzt. In die ätherische Suspension des erhaltenen Niederschlages wurde bis zur Sättigung gasförmiges Schwefeldioxyd eingeleitet. Aus der gebildeten rotbraunen Masse wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser behandelt, mit dem er lebhaft reagierte, auf Ton getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Krystallpulver vom Schmp. 113–114⁰, das der Formel $C_{28}H_{24}$ entsprach.

0.1847 g Sbst.: 0.6321 g CO_2 , 0.1086 g H_2O . — 0.3151 g Sbst. in 21.98 g Benzol: $\Delta = 0.224^0$.

$C_{28}H_{24}$. Ber. C 93.3, H 6.7, Mol.-Gew. 360. Gef. C 93.3, H 6.6, Mol.-Gew. 325.

Durch Mischprobe wurde die Identität dieses Kohlenwasserstoffes mit dem dimeren α, α -Diphenyl-äthylen erwiesen. Das Vergleichspräparat war nach Schlenk und Bergmann⁹⁾ aus Tetraphenylallyl-natrium und Jodmethyl dargestellt. Es war nach frdl. Privatmitteilung der genannten Autoren identisch mit einem durch katalytische Dimerisation von *asymm.* Diphenyl-äthylen erhaltenen Präparat, so daß auch auf diesem Wege die Lebedewsche Formel VII gesichert ist.

9-Phenyl-9-chlor-fluoren und Phenyl-magnesiumbromid.

Zu einer $C_6H_5.MgBr$ -Lösung aus 0.4 g Magnesium und 2 ccm Brombenzol in 20 ccm Äther wurde eine Auflösung von 3 g Phenyl-chlor-fluoren in 20 ccm Äther zugesetzt, wobei Abscheidung eines farblosen Niederschlages aus der orangefarbenen Lösung eintrat. Beim Zersetzen mit verd. Schwefelsäure blieb das Reaktionsprodukt ungelöst. Es zeigte alle von Schlenk¹⁰⁾ angegebenen Eigenschaften des Di-biphenylen-diphenyl-äthans. Seine benzolische Lösung hinterließ beim Eindunsten im Luftstrom das Peroxyd des Biphenylen-phenyl-methyls, das durch Krystallisation aus Benzol gereinigt wurde und bei 192⁰ schmolz.

0.1644 g Sbst.: 0.5377 g CO_2 , 0.0695 g H_2O .

$C_{38}H_{26}O_2$. Ber. C 88.7, H 5.1. Gef. C 89.2, H 4.7.

Danzig, Chem. Institut d. Techn. Hochschule, im Januar 1929.

⁹⁾ A. 463, 240 [1928]. ¹⁰⁾ B. 43, 1753 [1910].