

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 5.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. Mai.

**148. Karl Fuchs und Philipp Groß:
Über die Einwirkung von Alkalimetallen und alkali-organischen
Verbindungen auf aromatische Sulfoxyde.**

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 10. März 1930.)

Im folgenden beschäftigen wir uns mit den Versuchen, die wir unternommen haben, um an aromatischen Schwefelverbindungen Reaktionen zu studieren, die bei entsprechend gebauten Kohlenstoffverbindungen zu freien Radikalen, bzw. zu Verbindungen mit 3-wertigem Kohlenstoff, geführt haben.

Aromatische Ketone geben bekanntlich mit Alkalimetallen Ketylen, von denen einzelne auch, bei entsprechenden Löslichkeits-Verhältnissen, zur doppelten Umsetzung mit anderen Ketonen geeignet sind. Aromatische Ketone geben auch bei der Einwirkung von Triphenylmethyl-natrium Ketylen¹⁾. Entsprechend der Konstitution aromatischer Sulfoxyde erschien es in unserem Zusammenhang der Mühe wert zu untersuchen, ob eine den Ketyl-Darstellungen mit Alkalimetallen analoge Darstellung eines entsprechenden Radikals des 3-wertigen Schwefels durch Einwirkung von Alkalimetall auf Sulfoxyde stattfindet. Man kann den erwähnten Versuch aber auch dahin erweitern, daß man nicht nur die Einwirkung von reinem Alkalimetall auf Sulfoxyde untersucht, sondern entsprechend solche Verbindungen auf Sulfoxyde einwirken läßt, die unter Rückbildung indifferenten oder Bildung weniger reaktionsfähiger Produkte Alkalimetall abzugeben geeignet sind.

Untersucht wurde: 1. Die Einwirkung von Alkalimetallen auf in Benzol (Toluol) gelöste Sulfoxyde. 2. Die Reaktion zwischen Sulfoxyden und Triphenylmethyl-natrium. 3. Die Einwirkung von 9.10-Dihydroanthracen-dinatrium auf Diphenylsulfoxyd in Äther. Sämtliche, im folgenden beschriebenen Reaktionen bis auf die ausdrücklich als Zersetzungen bezeichneten, wurden unter Stickstoff ausgeführt.

Läßt man Natrium oder Kalium auf aromatische Sulfoxyde einwirken, so tritt in der Wärme Reaktion unter Bildung gefärbter Niederschläge ein. Bei der Reaktion zwischen Diphenylsulfoxyd und Natrium bildet sich ein brauner Niederschlag, zwischen *p,p'*-Ditolylsulfoxyd und Natrium oder Kalium eine intensiv rot gefärbte, etwa $\frac{1}{100}$ -n. Lösung, neben einem Niederschlag, zwischen Dibiphenylsulfoxyd²⁾ und Kalium ein fast schwarzer Niederschlag. Direkte Reduktion unter Bildung von Sulfid kann das Auftreten der charakteristischen Farbe und den Gehalt

¹⁾ W. Schlenk, B. 49, 612 [1916].²⁾ Dissertat. Fritz Breuer, Philosoph. Fakultät, Wien 1929.

der Lösung des *p,p'*-Ditolylsulfoxyds an Alkalimetall, den wir durch Titration der filtrierten Lösung festgestellt haben nicht erklären. Direkte Substitution des Wasserstoffs am Kohlenstoff oder Anlagerung von Alkalimetall an ein Kern-Kohlenstoffatom hätte bei der Zersetzung der Lösung bzw. Suspension mit Kohlendioxyd zu Carbonsäuren führen müssen, die nicht gefunden wurden. Als Zersetzungsprodukte bei Einwirkung von Kohlendioxyd konnten nur festgestellt werden: Diphenylsulfid neben wenig Thio-phenolat, unverbrauchtes Sulfoxyd und Natriumcarbonat und beim Reaktionsprodukt des *p,p'*-Ditolylsulfoxyds mit Kalium ein wenig Dimethyl-dibenzothiophen³⁾. Diese Zersetzungsprodukte sind leicht erklärlich, wenn in den gefärbten Verbindungen den Metallketylen oder Dimetallketylen analoge Verbindungen vorliegen, die mit Kohlendioxyd unter Abspaltung des am Schwefel gebundenen Sauerstoffs und Natriums als Natriumcarbonat Sulfid bilden. Die durchgängige Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen im Gegensatz zu den in dieser Hinsicht differenzierteren Ketylen hat die Isolierung bzw. Reindarstellung der Produkte bisher leider verhindert.

Die im allgemeinen schwerlöslichen Ketylen werden durch Einwirkung von Biphenyl-phenyl-keton-kalium³⁾ auf die entsprechenden Ketone (nach doppelter Umsetzung) ausgefällt. Ein analoger Versuch, bei dem eine Lösung von Biphenyl-phenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Diphenylsulfoxyd versetzt wurde, zeigte weder durch Farbumschlag, noch durch Niederschlagsbildung Reaktion.

Hingegen tritt beim Zufließenlassen einer verd. Lösung von Diphenylsulfoxyd zu einer filtrierten Lösung von Triphenylmethyl-natrium, beide in Äther, sofort Farbumschlag in violettrot ein. Aus den unter bestimmten, im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen hergestellten Lösungen kann, bei langsamem Abkühlen mit Aceton-Kohlensäure-Gemisch, ein rotvioletter, krystalliner Niederschlag abgeschieden werden. Derselbe kann durch Umkrystallisieren bei etwa -60° gereinigt und durch Schütteln unter Petroläther, in welchem er unlöslich ist, suspendiert werden, worauf er auf einer Glasnutsche gesammelt und analysiert werden kann. Die Analyse (Schwefel- und Natrium-Bestimmung) stimmte auf die Zusammensetzung $(C_6H_5)_2SO, NaC(C_6H_5)_3$. Die Zersetzung mit Chlorwasserstoff⁴⁾ ergibt Kochsalz, Diphenylsulfoxyd, Triphenylmethan ungefähr in stöchiometrischen Mengen und daneben eine kleine Menge einer in Aceton und Benzol dissoziierenden Molekül-Verbindung aus Diphenylsulfoxyd und Triphenyl-carbinol. Bei der Zersetzung mit Kohlendioxyd entsteht in der Hauptsache das Natriumsalz der Triphenyl-essigsäure und Diphenylsulfoxyd. Es kann aus diesen Ergebnissen nicht geschlossen werden, ob es sich hier um eine Verbindung, vielleicht im Gleichgewicht mit ihren Komponenten, handelt oder um eine Molekülverbindung, die jedoch wegen der intensiven Farbvertiefung wenigstens merklich undissoziiert in Lösung bestehen muß. Lösungen von Triphenylmethyl-natrium zeigen auch mit anderen Sulfoxyden (*p,p'*-Dianisylsulfoxyd, *p,p'*-Ditolylsulfoxyd) ähnliche, am deutlichen Farbumschlag erkannte Reaktionen.

³⁾ W. Schlenk u. A. Thal, B. 46, 2840 [1913].

⁴⁾ Diese Methode zur Zersetzung alkaliorganischer Verbindungen war schon früher erfolgreich verwendet worden: K. Fuchs, Monatsh. Chem. 58/54, 438 [1929].

Aus dem Ergebnis der Versuche mit Triphenylmethyl-natrium und dem negativen Ergebnis des Versuchs mit Biphenyl-phenyl-keton-kalium war zu schließen, daß die Herstellung der vom Sulfoxyd ableitbaren, den Metallketylen analogen Verbindung durch doppelte Umsetzung, wenn überhaupt, so nur mit solchen metallorganischen Verbindungen vor sich gehen dürfte, die das Alkalimetall sehr leicht abzugeben vermögen. In dieser Hinsicht erschien die Dinatriumverbindung des Dihydro-anthracens, die beispielsweise auch an Quecksilber Natrium unter Bildung von Amalgam abgibt, geeignet. Wir haben zunächst eine filtrierte Lösung Dihydro-anthracen-dinatrium zu einer Lösung von überschüssigem Diphenylsulfoxyd fließen lassen und sofortige Reaktion durch deutlichen Farbumschlag von violett in dunkelzinnberrot bemerkt. Die Lösung blieb klar, was zur Annahme berechtigt, daß zumindest bei der Einwirkung der recht verdünnten, filtrierten Lösung des Dihydro-anthracen-dinatriums die früher bei der Einwirkung von Natrium auf Sulfoxyde beschriebenen, schwerlöslichen Produkte nicht entstehen. Bei der Zersetzung mit Kohlendioxyd trat ein geringer Niederschlag auf, der später als Natriumcarbonat identifiziert worden ist, in der Lösung blieb etwas Anthracen und Diphenylsulfid, neben überschüssigem Sulfoxyd. Eine Anthracen-carbonsäure wurde nicht gefunden. Dieses Ergebnis veranlaßte uns, die Umsetzung zu wiederholen. Um größere Mengen bekommen zu können, fügten wir einfach den ätherischen, auf ungefähr -70° gekühlten Suspensionen von Dihydro-anthracen-dinatrium (ungefähr 1 Mol. Anthracen entsprechend) festes Diphenylsulfoxyd (ungefähr 2 Mol.) zu. Dabei entstand nach Erwärmen auf Zimmer-Temperatur eine sehr intensiv rote Lösung (I) neben einem braunroten Niederschlag (II). Wir haben sowohl die Zersetzungsprodukte der filtrierten Lösungen I als auch des Niederschlages II untersucht. Aus der Lösung erhielten wir mit Kohlendioxyd im wesentlichen Anthracen, Diphenylsulfid, Natriumcarbonat, etwas Diphenyldisulfid, mit Chlorwasserstoff zersetzt, Anthracen, Diphenylsulfid, Natriumchlorid, wenig Diphenyldisulfid. Die Menge an schließlich erhaltenem Natriumcarbonat (NaCl) enthält 10–20-mal soviel Natrium wie ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung von Dihydro-anthracen-dinatrium. Eine Carbonsäure wurde nicht erhalten. Der Niederschlag II wurde mit überschüssigem Äther neuerdings eingeschmolzen und geschüttelt, wobei wesentliche Mengen nicht in Lösung gingen, und hiernach neuerdings vom Äther abfiltriert. Aus dieser geringen Löslichkeit geht wohl hervor, daß der Niederschlag II eine andere Substanz als die in I gelöste ist. Der vom Natrium abgeschlammte Niederschlag II gab bei der Zersetzung mit Kohlendioxyd Natrium-thiophenolat und viel weniger Anthracen als dem Thio-phenolat auch nur annähernd entsprechen würde. Da das Anthracen aus dem Niederschlag II einerseits doch nicht vollkommen zu entfernen ist, andererseits Natrium-thiophenolat auch als unerwünschtes Zersetzungsprodukt bei den verschiedenen Operationen entstanden sein kann (bei der Zersetzung mit Luft konnten wir immer auch Natrium-thiophenolat nachweisen), läßt sich hieraus nicht mit Sicherheit schließen, daß der Niederschlag II kein Anthracen enthält; doch neigen wir viel mehr der Ansicht zu, daß es sich hier nicht um eine Anthracen-Verbindung handelt, welche Vermutung, seine Farbe und Unlöslichkeit mit Rücksicht auf die ähnlichen Eigenschaften der Reaktionsprodukte von Alkalimetallen auf die Sulfoxyde nahelegt. Entscheidende Analysen konnten wir bisher nicht ausführen,

weil es nicht gelang, die in I gelöste Substanz sicher rein auszufällen und umzukristallisieren, etwa so wie das Reaktionsprodukt von Triphenylmethylnatrium und Diphenylsulfoxyd. Der Versuch, die Substanz mit Petroläther zu fällen, gab zwar einen geringen Niederschlag (dessen Analyse im experimentellen Teil angegeben wird), doch ist bei der hohen Löslichkeit der Substanz die Gefahr, daß der Niederschlag durch geringe Zersetzungsprodukte und eventuell mitgefällte Nebenprodukte verunreinigt ist, nicht auszuschließen; dasselbe, in vielleicht noch verstärktem Maße, gilt für die durch Einengen im Vakuum abgeschiedene Substanz. Die Reindarstellung des Niederschlages II scheiterte bisher an seiner Unlöslichkeit. Aus der großen Löslichkeit der in der Lösung enthaltenen Substanz geht hervor, daß man es hier mit einer neuen natrium-organischen Verbindung zu tun hat, deren Natrium wegen des Fehlens einer Carbonsäure in den mit Kohlensäure erhaltenen Zersetzungsprodukten nicht an Kohlenstoff gebunden ist. Wir haben versucht, Diphenylsulfoxyd mit wenig Anthracen und überschüssigem Natrium zur Reaktion zu bringen. Nach mehrtägigem Schütteln bei Zimmer-Temperatur zeigte sich keine Einwirkung. Der negative Ausfall dieses Versuches ist aber kein Beweis dafür, daß die Verbindung I anthracenhaltig⁵⁾ war, denn auch bei Zugabe eines Überschusses an Anthracen (zu demselben Versuch) bildete sich erst nach tagelangem Schütteln eine hellrot gefärbte Lösung, während reines Anthracen mit Natrium unter denselben Bedingungen sehr schnell in Reaktion tritt. Beim mehrtägigen Schütteln der Lösung I mit Quecksilber, trat Farbaufhellung und Bildung eines Niederschlages ein, im Quecksilber war nachher etwa $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ des gelösten Natriums enthalten, während Dihydro-anthracen-dinatrium nach Schlenk fast alles Natrium glatt an Quecksilber abgibt.

Beschreibung der Versuche^{5a)}.

1. Einwirkung von Natrium auf Diphenylsulfoxyd.

4.4 g Diphenylsulfoxyd, gelöst in 60 ccm absol. Benzol, werden mit 0.5 g Natrium (in kleinen Stückchen) im Stickstoffgefäß eingeschmolzen. Bei Zimmer-Temperatur und langem Schütteln ist keine wesentliche Reaktion zu bemerken. Erst bei vielständigem Erwärmen des Gefäßes auf 80—90° unter öfterem Umschütteln bildet sich eine bräunlicher, in Benzol unlöslicher Niederschlag. Ein geeignetes Lösungsmittel fand sich nicht. Nach 1 Jahr, währenddessen die Substanz öfter geschüttelt wurde, war das Natrium bis auf Spuren verschwunden. Die Betrachtung des Niederschlages im durchfallenden Licht mit einer Lupe zeigt, neben dem gefärbten Niederschlag, farblose Krystalle, welche vermutlich durch langsame sekundäre Zersetzung entstandene anorganische Zerfallsprodukte der primär gebildeten braunen Substanz sind. Nach dem Öffnen des Gefäßes wurde mit Kohlendioxyd zersetzt, wobei deutlich die Entfärbung des Reaktionsproduktes zu beobachten war. Die benzolische Suspension, vom weißen Niederschlag durch eine Glasnutsche abfiltriert, hinterläßt nach dem Abdunsten des Benzols 3.3 g eines hellgelben Öles, in dem 2.1 g Diphenylsulfid durch Auslösen

⁵⁾ Der positive Ausfall wäre ein Beweis dafür, daß Dihydro-anthracen-dinatrium nur als Natrium-Überträger dient.

^{5a)} Sämtliche Reaktionen bis zu den ausdrücklich als Zersetzungen oder als Reaktionen der Zersetzungsprodukte beschriebenen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

mit niedrigsiedendem Petroläther und Destillation im Vakuum (Sdp.₁₂ 148 bis 150°), sowie Oxydation in Eisessig-Wasserstoffsperoxyd-Mischung zu Diphenylsulfon (Schmp. 126—127°), festgestellt wurden. Es verbleiben 1.2 g in Petroläther schwer lösliches Öl, aus welchem eine kleine Menge Diphenylsulfoxyd gewonnen wurde. 0.3 g dieses Öls, mit Eisessig-Wasserstoffsperoxyd oxydiert, gaben in der Hauptsache Diphenylsulfon: Schmp. 125—127°, Misch-Schmp. keine Depression. Daneben fand sich wenig ölige Substanz, die nicht aufgeklärt wurde. Dibenzothiophen bzw. sein Sulfon konnte nicht gefunden werden. Der weiße, salzartige Rückstand enthielt noch kleine Teilchen Natrium. Er ist fast vollständig in Wasser löslich und besteht zur Hauptmenge aus Natriumcarbonat. Beim Ansäuern mit verd. Säuren tritt, neben starker Kohlensäure-Entwicklung, deutlich Geruch nach Thio-phenol auf, doch ist die hierbei gebildete Menge nicht wesentlich.

2. Einwirkung von Natrium und Kalium auf *p*, *p'*-Ditolylsulfoxyd.

Im Gegensatz zum Diphenylsulfoxyd reagieren Natrium oder Kalium mit Ditolylsulfoxyd in benzolischer oder toluolischer Lösung bei mehrstündigem Erwärmen auf 80—90° unter Bildung einer dunkelroten, wenigstens zum Teil löslichen, metallorganischen Verbindung. Die Konzentration dieser Lösungen ist auch nicht groß. Die rote Reaktionslösung aus Ditolylsulfoxyd mit überschüssigem Kalium wurde durch eine Glasnutsche filtriert und 100 ccm des klaren Filtrates unter Stickstoff mit Wasser zersetzt. Die wäßrige Lösung verbrauchte 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄. Ein blinder Versuch, bei dem Kalium-Pulver, gemengt mit Kaliumoxyd, in Benzol erhitzt und durch dieselbe Nutsche filtriert worden war, gab nach dem Schütteln des benzolischen Filtrates keine alkalische Reaktion.

2 g *p*, *p'*-Ditolylsulfoxyd wurden mit überschüssigem Natrium in benzolischer Lösung wie oben zur Reaktion gebracht, die rote Lösung, nach 1-jährigem Aufbewahren filtriert und mit Kohlendioxyd zersetzt. Es tritt sogleich Entfärbung ein. Der geringe gebildete Niederschlag konnte nicht untersucht werden. Das Filtrat hinterließ beim Abdunsten des Benzols ungefähr 1.5 g eines in Petroläther zum größeren Teil schwer löslichen Öls. Ein Teil davon, in Eisessig gelöst und mit Wasserstoffsperoxyd im Überschuß oxydiert, gab ungefähr 0.005 g Sulfon des Dimethyl-dibenzothiophens vom Schmp. 287—288°, welches mit dem schon früher erhaltenen und analysierten Sulfon⁶⁾ vom Schmp. 287—287° keine Depression gab. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes war *p*, *p'*-Ditolylsulfon vom Schmp. 157—158°, aus Alkohol umgelöst. Carbonsäuren wurden bei diesen Versuchen nicht gefaßt.

3. Einwirkung von Triphenylmethyl-natrium auf Diphenylsulfoxyd.

Eine filtrierte Lösung von Triphenylmethyl-natrium⁷⁾, aus 7 g Triphenyl-chlor-methan (1 Mol.) in 250 ccm Äther, wird unter Stickstoff mit einer Lösung von 4.2 g Diphenylsulfoxyd in 150 ccm Äther, versetzt, wobei die Farbe des klaren⁸⁾ Reaktionsgemisches von der bekannten Farbe des

⁶⁾ Dissertat. Fritz Breuer, Philosoph. Fakultät, Wien 1929.

⁷⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. 49, 609 [1916].

⁸⁾ Nach unseren Erfahrungen scheidet sich eine krystallinische Natriumverbindung nur aus klaren verdünnten Lösungen ab.

Triphenylmethyl-natriums in dunkel violettrot umschlägt. Bei -60 bis -70° scheiden sich violette, nadelige Krystalle ab⁸⁾ die bei dieser Temperatur mehrmals unter Stickstoff aus wenig Äther (2-mal) umkrystallisiert, mit Petroläther, in dem sie unlöslich sind, übergossen, im verschmolzenen Gefäß einige Stunden geschüttelt, unter Stickstoff filtriert, durch wiederholtes Evakuieren und Durchspülen mit Stickstoff getrocknet und zur Analyse in gewogene Röhren gefüllt wurden. Die trockne Verbindung ist violett-schwarz und zersetzt sich an der Luft sofort unter Erwärmung und Schmelzen.

0.2362 g Sbst.: 0.1164 g BaSO₄. — 0.2828 g Sbst.: 0.1387 g BaSO₄. — 0.5208 g Sbst.: 0.0802 g Na₂SO₄.

C₃₁H₂₅OSNa. Ber. S 6.85, Na 4.91. Gef. S 6.77, 6.74, Na 4.99.

4. Zersetzung der Verbindung aus Triphenylmethyl-natrium und Diphenylsulfoxyd mit Chlorwasserstoff.

Über ein Reaktionsgemisch von Diphenylsulfoxyd und Triphenylmethyl-natrium (aus 6 g Triphenyl-chlor-methan in 250 ccm Äther und 4 g Diphenylsulfoxyd in 50 ccm Äther, unter diesen Bedingungen, trübe Lösung mit nicht-krystallinem Niederschlag) wird bei 0° trockner, luft-freier Chlorwasserstoff langsam, unter Umschütteln, bis zur Entfärbung geleitet. Der auftretende Niederschlag ist Natriumchlorid. NaCl gef.: 1.16 g (aus 6 g Triphenyl-chlor-methan ber. 1.26 g). Aus der Lösung erhält man nach dem Eindampfen durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (Sdp. $40-50^{\circ}$): 1. Diphenylsulfoxyd, Schmp. $70-71^{\circ}$, Misch-Schmp. keine Depression; 2. Triphenyl-methan, Schmp. $90-91^{\circ}$, Misch-Schmp. keine Depression. 3. wenig Molekülverbindung von Diphenylsulfoxyd mit Triphenyl-carbinol, Schmp. $102-103^{\circ}$, siehe hierzu Vers.-Nr. 6; 4. sehr wenig (0.03 g) einer schwefel-freien, aus CHCl₃ farblos krystallisierenden, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösl. Substanz. Schmp. $225-228^{\circ}$, unscharf. Die Trennung von Diphenylsulfoxyd und Triphenyl-methan (gewöhnlich in der Mutterlauge) erfordert einige Mühe. Triphenyl-methan scheidet sich zunächst in der bei 70° schmelzenden labilen Form ab.

5. Zersetzung der Verbindung aus Triphenylmethyl-natrium und Diphenylsulfoxyd mit Kohlendioxyd.

Das Reaktionsgemisch aus Triphenylmethyl-natrium und Diphenylsulfoxyd (6 g Triphenyl-chlor-methan, 3.8 g Diphenylsulfoxyd) gesättigt, Bodenkörper, wird mit trockenem Kohlendioxyd langsam zersetzt, wobei sich die Lösung entfärbt und ein Niederschlag ausfällt. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Aus dem Wasser scheidet sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Triphenyl-essigsäure aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde; Schmp. $264-265^{\circ}$, Misch-Schmp. keine Depression. Ausbeute 3.5 g Aus dem getrockneten Äther verbleiben nach dem Abdestillieren 5 g Öl, aus dem durch Krystallisation aus Petroläther die Hauptmenge des angewandten Sulfoxyds, Schmp. $69-70^{\circ}$, Misch-Schmp. keine Depression, etwas von der Molekülverbindung vom Schmp. $102-103^{\circ}$, sowie etwas von der schwefel-freien Substanz vom Schmp. $225-227^{\circ}$ gewonnen werden.

6. Molekülverbindung aus Diphenylsulfoxyd und Triphenyl-carbinol.

Die Verbindung vom Schmp. 102—102.5° war schwefel-haltig; sie erwies sich, wie hier vorweg genommen sei, als Molekülverbindung von 1 Mol. Diphenylsulfoxyd und 1 Mol. Triphenyl-carbinol.

Analyse und die Molekulargewichts-Bestimmung nach K. Schwarz⁹⁾:

4.935 mg Sbst.: 14.554 mg CO₂, 2.572 mg H₂O. — 4.767 mg Sbst.: 14.087 mg CO₂, 2.436 mg H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 0.0701 g BaSO₄.

C₃₁H₂₆O₇S. Ber. C 80.47, H 5.67, S 6.92, Mol.-Gew. 1/2: 231.2.

Gef. C 80.43, 80.59, H 5.83, 5.72, S 7.13. Mol.-Gew.: in Aceton 235, in Benzol 238.

Die Molekulargewichts-Bestimmung läßt auf praktisch vollkommene Dissoziation in Lösung schließen; in Übereinstimmung damit erhielten wir die Substanz synthetisch durch Zusammengießen etwa gleichmolarer Lösungen der Komponenten und Eindunsten des Gemisches. Sie zerfällt unter Einwirkung von konz. Säuren (Eisessig, Ameisensäure, Salzsäure, Schwefelsäure).

Es sei aber hier doch noch Folgendes erwähnt: Zur Ermittlung ihrer Konstitution hatten wir die Molekülverbindung zuerst in Eisessig mit Wasserstoffsulfoxyd zu oxydieren versucht. Aus dem Reaktionsgemisch fiel eine Substanz vom Schmp. 163° aus, die wir für das von R. Knoll¹⁰⁾ beschriebene und analysierte Triphenylmethyl-phenyl-sulfoxyd (Schmp. 163°) hielten. Da in unserem Zusammenhang das Auftreten dieser Substanz von großem Interesse gewesen wäre, haben wir Versuche zu ihrer Darstellung unter genauer Einhaltung der Angaben von Knoll durchgeführt. Die hierbei erhaltene Substanz war jedoch schwefel-frei, erwies sich durch Krystallform, Schmp. 163° und Misch-Schmp. mit Triphenyl-carbinol als solches und war identisch mit der aus der Molekülverbindung erhaltenen Substanz, deren Analyse schließlich ergab:

5.243 g Sbst.: 16.785 g CO₂, 3.212 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.7, H 6.20. Gef. C 87.3, H 6.63.

7. Einwirkung von Triphenylmethyl auf Diphenylsulfoxyd.

Aus 4 g Triphenyl-chlor-methan, gelöst in 50 ccm absol. Äther, wurde nach Schmidlin¹¹⁾ eine Lösung von Triphenylmethyl hergestellt, zu der eine Suspension von 2.6 g pulverisiertem, trockenem Diphenylsulfoxyd in 15 ccm Äther zufließen gelassen wurde; das Reaktionsgemisch wurde eingeschmolzen und geschüttelt. Es bildete sich hierbei eine geringe Menge Niederschlag, der später als eine Magnesium enthaltende Verbindung erkannt wurde. Die gelbe Farbe des Triphenylmethyls blieb unverändert. Nach 2-tägigem Schütteln wurde filtriert und die Lösung langsam mit Sauerstoff zersetzt. Hierbei verschwindet bald die gelbe Farbe unter Bildung von Triphenylmethyl-peroxyd, das, abfiltriert und aus CHCl₃ umgelöst, einen Schmp. von 184—185° zeigte. Misch-Schmp. mit Triphenylmethyl-peroxyd, erhalten durch Oxydation von Triphenyl-chlor-methan, keine Depression. Ausbeute ungefähr 2 g. Der Rückstand des ätherischen Filtrats wurde aus

⁹⁾ K. Schwarz, Monatsh. Chem. 53/54, 000 [1929], Wegscheider-Festschrift.

¹⁰⁾ R. Knoll, Journ. prakt. Chem. [2] 113, 40 [1926].

¹¹⁾ Schmidlin, B. 41, 423 [1908].

Benzol und Petroläther umkrystallisiert und gab, neben Diphenylsulfoxyd, eine größere Menge der Molekülverbindung vom Schmp. 102–103° (Vers. 6).

8. Einwirkung von 9.10-Dihydro-anthracen-9.10-dinatrium auf Diphenylsulfoxyd.

Zu einer Suspension von Dihydro-anthracen-dinatrium¹²⁾ (aus 3.5 g Anthracen, Schmp. 214–215° in 250 ccm Äther) wurde nach dem Abkühlen auf ungefähr –60 bis –70° 7 g feingepulvertes Diphenylsulfoxyd vom Schmp. 70–71° zugesetzt, zugeschmolzen und unter Schütteln langsam auf Zimmer-Temperatur erwärmt. Es tritt bald ein Farbenumschlag vom Violett der Dinatriumverbindung des Dihydro-anthracens in rot ein, wobei sich ein großer Teil der ursprünglichen metallorganischen Verbindung auflöst. Nachdem das Gemisch noch einige Stunden geschüttelt und 2 Tage sich selbst überlassen worden war, wurde die rote, sehr luft-empfindliche Lösung (I) über ein Papierfilter klar filtriert. Im Reaktionsgefäß bleibt, neben dem überschüssigen Natrium, immer eine größere Menge (ungefähr 3 g pulveriger Niederschlag) einer braunroten, natrium-organischen Verbindung (II) zurück, die durch Abschlämmen mit Äther verhältnismäßig leicht vom Natrium zu trennen ist.

9. Zersetzung der Lösung I mit trockenem Kohlendioxyd.

Auf die klar filtrierte, nach Versuch 8 erhaltene rote Lösung I wird unter Stickstoff ein langsamer Strom trocknes Kohlendioxyd geleitet. Es tritt Entfärbung der Lösung unter Bildung eines zunächst gelben, bald weiß werdenden Niederschlags (Ia) ein. Dieser wurde unter Kohlendioxyd von der nunmehr farblosen Lösung (Ib) abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Er wog nach dem Trocknen bei 40° über Phosphor-pentoxyd im Vakuum, zur Gewichtskonstanz gebracht, ungefähr 1.8 g. Die Natrium-Bestimmung zeigte einen Gehalt von ungefähr 31.5% Na. Das Salz löst sich zur Hauptsache in Wasser. Beim Ausschütteln der trüben wäßrigen Lösung hinterläßt der Äther ein gelbes Öl (ungefähr 10% vom Gewicht des gelösten Salzes) in dem viel Diphenyldisulfid nachgewiesen wurde. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus stark alkalisch. Beim Ansäuern bleibt die Lösung auch in der Hitze völlig klar. Es tritt starke Kohlendioxyd-Entwicklung auf. Eine organische Carbonsäure wurde nicht gefunden. Das Salz besteht in der Hauptsache aus Natriumcarbonat, aus dem sich ein Teil der organischen schwefel-haltigen Verbindungen nur sehr schwer auswaschen läßt.

Das ätherische Filtrat Ib hinterläßt, nach dem Abdestillieren und Evakuieren, 7 g eines gelben Öls. Beim Zusatz von 50 ccm Petroläther (Sdp. 40–50°) fallen ungefähr 1.2 g Anthracen aus. Schmp. 213–214°, Misch-Schmp. keine Depression. Doch bleibt Anthracen in dem Gemisch gelöst, was qualitativ durch Oxydation einer Probe in Eisessig-Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen wurde. Es tritt hierbei praktisch quantitative Oxydation zu Anthrachinon ein, das in konz. Essigsäure schwer löslich und so leicht abzuschcheiden ist. Auf eine quantitative Abschätzung kommen wir später zurück. Der Petroläther wurde vom öligen Rückstand abgedunstet. Bei der folgenden

¹²⁾ W. Schlenk, J. Appenroth, A. Michael u. A. Thal, B. 47, 479 [1914].

Vakuum-Destillation gehen bei 150–160° und 13 mm 3.2 g Diphenylsulfid über, das noch durch Oxydation zu seinem Sulfon identifiziert wurde. Schmp. 126–127°, Misch-Schmp. keine Depression. Zwischen 170–185° und 13 mm destillierten weitere 0.3 g Substanz, die in der Vorlage zum Teil erstarrten. Die Krystalle, abgesaugt und aus Methanol umgelöst, erweisen sich durch Schmp. 60–61° und Misch-Schmp. als Diphenyldisulfid. Als Destillations-Rückstand blieben 3.1 g eines gelben Öles, das neuerdings mit Petroläther und Äther gemischt, noch 0.2 g Anthracen ausscheidet. Das vom Lösungsmittel befreite Filtrat konnte nicht nur Krystallisation¹³⁾ gebracht werden.

Es wurde hiervon eine Schwefel-Bestimmung nach Carius gemacht, um den annähernden Gehalt an schwefel-haltigen Verbindungen zu ermitteln. Es wurde hierbei ein Gehalt von 8.6% S gefunden. Nimmt man als Mittelwert an, daß der Schwefel an Diphenylsulfoxyd gebunden vorliegen würde, so entspräche das einer Menge von ungefähr 1.4 g. Es wäre dann der Rest von 1.5 g als Anthracen oder dessen Dihydrid anzunehmen. 0.3 g des Öles, in Eisessig mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, gaben 0.13 g Anthrachinon. Dibenzothiophen¹⁴⁾, das aus ähnlichen Reaktionsgemischen¹⁵⁾ erhalten wurde, hätte, wenn es in irgend bemerkbaren Mengen vorhanden gewesen wäre, dank seiner charakteristischen Eigenschaften (in Eisessig schwer löslich, gut krystallisierendes Sulfon, aus Petroläther-Lösungen an den Wänden haarförmig krystallisierend) kaum übersehen werden können. Ebenso wurde keine Substanz gefunden, die als ein Anthracen-Diphenylsulfoxyd anzusehen wäre.

10. Zersetzung der Lösung I mit Chlorwasserstoff.

Wie im Versuch 8 beschrieben, wurde aus den gleichen Gewichtsmengen Ausgangsmaterial eine ätherische Lösung I hergestellt. Da bei früheren Versuchen¹⁶⁾ mit Alkaliarylen und Sulfoxyden die Bildung unsymmetrischer Sulfoxyde als Zersetzungsprodukte der natrium-organischen Verbindungen bei Einwirkung von Chlorwasserstoff am leichtesten nachgewiesen werden konnte, wurde das klare Filtrat I durch Darüberleiten von trockenem, sauerstoff-freiem Chlorwasserstoff langsam, bis gerade zur Entfärbung zersetzt. Es bildet sich hierbei ein reichlicher Niederschlag von Natriumchlorid. Das farblose Filtrat hinterläßt dieselben Produkte wie in Versuch 9 beschrieben.

11. Einwirkung von Quecksilber auf die Lösung I.

Die nach Versuch 8 hergestellte, filtrierte Lösung I wurde mit ungefähr 500 g trockenem Quecksilber versetzt, zugeschmolzen und 5 Tage auf der Maschine geschüttelt. Es bildet sich wenig brauner Niederschlag. Die Lösung wird etwas heller. Das Reaktionsgefäß wurde unter Stickstoff geöffnet, bis zum Erstarren des Quecksilbers abgekühlt und der Niederschlag, unter Dekantieren vom erstarrten Quecksilberkuchen, filtriert. Der abfiltrierte Niederschlag reagiert natürlich alkalisch; eine weitere Identifikation wurde dadurch erschwert, daß er mit sehr fein verteiltem Quecksilber ver-

¹³⁾ Bei einem Versuch, bei dem in ähnlichen Mengenverhältnissen Anthracen, Diphenyldisulfid, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd gemischt und verschmolzen wurden, waren ebenfalls sehr schwer Krystalle zu erhalten.

¹⁴⁾ A. Schönberg, B. 56, 2275 [1923].

¹⁵⁾ K. Fuchs, Monatsh. Chem. 53/54, 442 [1929].

¹⁶⁾ K. Fuchs, Monatsh. Chem. 53/54, 439 [1929].

mischt war. Immerhin konnte Diphenyldisulfid nachgewiesen werden. Die klare Lösung wurde, wie in Versuch 9 beschrieben, mit Kohlendioxyd zersetzt. Natriumcarbonat wurde in geringerer Menge erhalten. Aus dem Filtrat wurden dieselben Reaktionsprodukte wie bei Versuch 9, in ähnlichen Mengenverhältnissen, erhalten. Das zurückgebliebene, wieder geschmolzene Quecksilber, mit absol. Äther gewaschen, bei 50° im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und hierauf filtriert, zeigte, in einer Vorprobe mit Wasser versetzt, deutliche Wasserstoff-Entwicklung. Eine quantitative Bestimmung des gebildeten Wasserstoffs gab:

100 g Amalgam: 4.6 ccm H (17°, 750 mm). — Gef. 0.0087 g Na, daher in der gesamten angewandten Menge Quecksilber (500 g) 0.044 g Na.

Es wird also nur ein kleiner Teil des Natriums aus der Verbindung durch Schütteln mit Quecksilber als Amalgam gebunden. Schlenk¹⁷⁾ gibt an, daß die Dinatriumverbindung des Dihydro-anthracens, mit Quecksilber geschüttelt, glatt Anthracen zurückbildet.

12. Untersuchung des Rückstandes II.

Der Rückstand II aus Versuch 8 wurde mit 250 ccm Äther versetzt und mehrere Tage geschüttelt, ohne daß merkliche Lösung des Bodenkörpers bemerkbar war. Hierauf wurde die Hauptmenge des Äthers (IIa) dekantiert, der Rest (IIb) der weiteren Untersuchung vorbehalten. Die hellrote Lösung IIa wird durch Kohlendioxyd schnell entfärbt, wobei sie sich durch ausfallendes Carbonat trübt. Nach dem Abdunsten des Filtrats verblieben ungefähr 0.35 g eines gelben Öls, in dem sich Anthracen und Diphenyldisulfid neben ungefähr 0.03 g einer farblosen krystallinen Substanz (löslich in Benzol, Essigester, Schmp. über 250°) fanden.

Der braune Rückstand IIb wurde mit 40 ccm Äther von den Natriumstücken, von denen er sich leicht trennen ließ, in ein zweites Stickstoffgefäß abgeschlämmt¹⁸⁾. Die Suspension IIb wurde mit Kohlendioxyd bis zur Entfärbung zersetzt, was wegen der geringen Löslichkeit der Substanz längere Zeit in Anspruch nimmt. Es hinterbleibt ein farbloser Niederschlag (nach dem Waschen mit Äther und Trocknen ungefähr 3 g), das Filtrat hiervon hinterließ ungefähr 0.8 g Öl, aus welchem verhältnismäßig viel Diphenyldisulfid und etwa 20% Anthracen als Anthrachinon (Schmp. 272°) isoliert werden konnten. Der fast vollständig wasser-lösliche Rückstand der zersetzten Suspension IIb besteht in der Hauptsache aus Natrium-thiophenolat und etwas Natriumcarbonat.

Nachweis des Thio-phenolats: Als Thio-phenol nach dem sauern Ausäthern bzw. der Wasserdampf-Destillation. Sdp. 172°, gelbes Bleisalz, Oxydation zu Diphenyldisulfid vom Schmp. 60—61°. Ein Gehalt von höchstens 0.5% Anthracen als Anthrachinon konnte festgestellt werden. Keine Carbonsäuren. Bei Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd in Eisessig entstanden sonst praktisch nur wasser-lösliche Produkte. Auch Zersetzung des Rückstandes II durch trockne Luft gibt in der Hauptsache Natrium-thiophenolat.

¹⁷⁾ W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 12 [1928].

¹⁸⁾ Der Rückstand IIb, bzw. seine in Äther unlöslichen Zersetzungsprodukte, enthalten naturgemäß geringe Mengen des mit Natrium eingebrachten, bzw. im Verlauf der Umsetzungen durch unvermeidliche Zersetzungen entstandenen, Natriumoxyds und Natriumhydroxyds.

Es sei auch an dieser Stelle erwähnt, daß Diphenyldisulfid, mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd in Eisessig bei 50–80° quantitativ zu Benzol-sulfonsäure oxydiert wird. Hierdurch gelingt es oftmals, die unerfreulichen Gemische von Disulfiden mit Sulfiden und Sulfoxyden zu trennen. Letztere werden bekanntlich hierbei zu Sulfonen oxydiert und lassen sich so leichter nachweisen.

13. Versuch einer direkten Analyse der Reaktionsprodukte.

Mit derselben Menge wie in Versuch 8 wurde die Reaktion zwischen Dihydro-anthracen-dinatrium und Diphenylsulfoxyd durchgeführt. Zuerst wurde versucht, die klare, filtrierte Lösung I mit Petroläther zu fällen. Doch zeigte es sich, daß die Verbindung auch im Petroläther-Äther-Gemisch, sowie in Benzol recht leicht löslich ist. Man erhält jedoch nach mehrtägigem Stehen der eingeschmolzenen Lösung (Äther-Petroläther 1 : 1) kleine Mengen eines rotbraunen Niederschlages, der unter Stickstoff auf die übliche Weise zur Analyse vorbereitet wurde. Versuche zur Reinigung durch Umkrystallisieren erschienen bei den gefundenen Löslichkeits-Verhältnissen aussichtslos.

0.1994 g Sbst.: 0.2234 g BaSO₄. — 0.2364 g Sbst.: 0.1176 g Na₂SO₄.
Gef. S 15.37, Na 16.11.

Es wurde auch versucht, die Äther-Petroläther-Lösung im Vakuum im Stickstoffstrom einzuengen, was an sich mit Hilfe eines Quecksilber-Rückschlagventils zwischen Pumpe und Apparatur leicht durchzuführen ist. Doch zeigte sich, daß die Löslichkeit der Verbindung so groß ist, daß beim Einengen neben der Natriumverbindung auch das Anthracen mit ausfällt.

Der in Versuch 12 beschriebene Rückstand IIb wurde ebenfalls mit wenig Äther vorsichtig auf eine Glasnutsche gebracht. Das rohe Produkt, unter Stickstoff zu je 0.1–0.2 g in Analysen-Röhrchen gefüllt, gibt:

0.1608 g Sbst.: 0.0856 g BaSO₄. — 0.2014 g Sbst.: 0.1181 g BaSO₄. — 0.1608 g Sbst.: 0.1179 g Na₂SO₄. — 0.4465 g Sbst.: 0.3436 g Na₂SO₄.

Gef. S 7.31, 8.05, Na 23.75, 24.91.

149. Paul Baumgarten und Ilse Marggraff: Über die Reaktion von Nitriten mit Amino-sulfonsäure und über einen Nachweis und eine Bestimmung von salpetriger Säure neben Salpetersäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Die Amino-sulfonsäure ist zuerst von K. A. Hofmann und E. Bialski¹⁾ für analytische Zwecke (zur Urtiter-Stellung in der Maßanalyse) empfohlen worden. Eine weitere Verwendung auf dem Gebiete der analytischen Chemie kann sie auf Grund ihrer in vorliegender Arbeit beschriebenen Reaktion mit Nitriten finden. Zu bemerken ist, daß einer ausgedehnten Verwendung der Amino-sulfonsäure heute nicht mehr wie bisher verhältnismäßig umständliche oder teure Darstellungsverfahren hindernd im Wege stehen. Die Amino-sulfonsäure kann nach der Methode des einen²⁾ von uns

¹⁾ B. 45, 1394 [1912].

²⁾ P. Baumgarten, B. 59, 1978 [1926].