

zum schwach gelb gefärbten Sirup eingedampft; er krystallisierte beim Impfen und Verreiben rasch und bildete schließlich eine harte Kruste. Die Ausbeute betrug 2.42 g oder 94.9% d. Th., ber. auf die krystallwasser-haltige α -Form der Säure.

Der Krystallbrei wurde mit wenig 80-proz. Alkohol angerieben, abgesaugt, mit 94-proz. Alkohol gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Im Röhrchen erhitzt, begann die Galakturonsäure ab 110^0 zu sintern und in ihrem Krystallwasser zu schmelzen. Sie färbte sich zwischen 130^0 und 140^0 rötlich, bei etwa 150^0 bräunlich, wie von Ehrlich und Schubert (a. a. O.) beschrieben ist; im Gegensatz zu den genannten Autoren konnte jedoch ein scharfer Endpunkt nicht ermittelt werden. Ebenso verhielt sich ein nach ihren Angaben aus Tetragalakturonsäure hergestelltes Präparat.

Die Prüfung auf optische Aktivität, die mit einer wäßrigen Lösung der Säure vorgenommen wurde, ergab: 5 Min. nach dem Lösen: $[\alpha]_D^{25} = +84.38^0$ ($\alpha = +1.48^0$, $l = 1$, $c = 1.754$), 24 Stdn. nach dem Lösen: $[\alpha]_D^{25} = +50.74^0$ ($\alpha = +0.89^0$).

Ehrlich und Schubert (l. c.) geben als End-Drehung der α -d-Galakturonsäure $[\alpha]_D^{25} = +50.9^0$ an.

2 ccm der zur Polarisation benutzten Lösung, enthaltend 35.08 mg, verbrauchten bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator 1.65 ccm $n/_{10}$ -NaOH, entspr. 34.98 mg α -Säure.

Die Konstanten der Uronsäure änderten sich beim Umkrystallisieren aus Wasser nicht; sie gab sehr starke Naphthoresorcin-Reaktion. Fehlingsche Lösung wurde in der Kälte nicht, beim Erwärmen kräftig reduziert.

92. O. Hinsberg: Über β -Phenylsulfid (II. Mitteil.)¹⁾.

(Eingegangen am 13. Januar 1936.)

In Verfolg der Versuche zur Darstellung des β -Phenylsulfids hat sich ergeben, daß die Ausbeuten an Perchlorat, $(\beta-C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_5)_2$, $HClO_4$, bedeutend besser werden, und daß ein reineres Produkt erzielt wird, wenn man die Einwirkung der Überchlorsäure auf das α -Phenylsulfid bei Gegenwart größerer Mengen von Essigsäure oder Propionsäure vor sich gehen läßt. Bei der Verseifung des so erhaltenen Perchlorats werden 65% des angewandten α -Sulfids an rohem β -Sulfid erhalten.

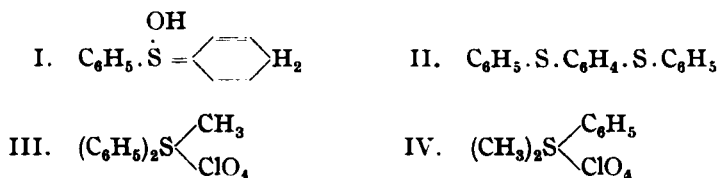
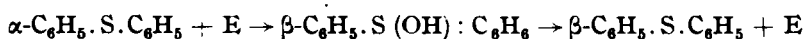
Die Isolierung des reinen β -Sulfids aus dem Rohprodukt läßt sich bei Verwendung größerer Mengen, die nach dem neuen Verfahren leicht erhaltbar sind, durch fraktionierte Destillation erreichen, da es etwa 30^0 höher siedet als die α -Verbindung. Die früher mitgeteilte Beobachtung, daß bei der Destillation der β -Verbindung eine teilweise Umlagerung in die α -Verbindung stattfindet ist, nach neuerdings angestellten Versuchen, irrtümlich. Außerdem wurde festgestellt, daß sich β -Phenylsulfid, entgegen den früher gemachten Angaben, im geschlossenen Rohr 3 Stdn. auf $290-300^0$ erwärmen läßt, ohne Veränderung zu erleiden. Erst wenn man das β -Sulfid bei Gegenwart von wenig Phosphorpentoxyd etwa 30 Min. zum gelinden Sieden erwärmt, gelingt die Umlagerung, wobei allerdings Nebenprodukte in kleiner

¹⁾ O. Hinsberg, Über Iso-phenylsulfid und seine Derivate, B. **62**, 127 [1929]. Die Bezeichnung „Iso-“ ist inzwischen durch „ β -“ ersetzt worden.

Menge entstehen. Es scheint, daß das Vorhandensein von sehr wenig Wasser die β -Verbindung stabilisiert.

Das Perchlorat des β -Sulfids wird, wie schon öfter erwähnt, aus dem α -Sulfid durch Behandeln mit Überchlorsäure bei relativ hoher Temperatur (160—180°) dargestellt. Versucht man, das Salz durch Zusammenbringen des isomeren β -Sulfids mit Überchlorsäure herzustellen, so ergibt sich, daß die Vereinigung der beiden Komponenten unter Salzbildung ebenfalls erst bei etwa 160°, also unter beträchtlicher Energie-Aufnahme, erfolgt. Dagegen tritt die Salzbildung in normaler Weise, d. h. bei Raum-Temperatur ein, wenn man eine Auflösung der Diphenylsulfoniumhydroxyds²⁾ in Essigsäure mit einer ebensolchen von Überchlorsäure versetzt. Dies deutet auf eine konstitutive Änderung beim Übergang des β -Sulfids in die Sulfonium-Base. Vielleicht hat diese, wie die von ihr erhaltbaren Salze, die chinoide Struktur I.

Die Energie-Verhältnisse beim Übergang des α -Sulfids in die β -Sulfonium-Base und das β -Sulfid lassen sich hiernach wie folgt darstellen:



Aus dem Destillations-Rückstand des rohen β -Phenylsulfids läßt sich als Nebenprodukt ein Disulfid (II) isolieren. Seine Entstehung wird durch die Gleichung: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{.S.C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ ausgedrückt. Über den intimeren Verlauf der Reaktion kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung, ähnlich wie das β -Phenylsulfid, eine blaue Färbung, gehört also anscheinend der β -Reihe an.

Wie im experimentellen Teil näher gezeigt wird, entstehen aus Diarylsulfiden und Arylalkylsulfiden beim Erwärmen mit Überchlorsäure und Methanol oder Äthanol in starkem Überschuß Perchlorate von Sulfoniumbasen von der Form III und IV. Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den bisher bekannten Arylsulfonium-Salzen³⁾ recht beständig und lassen sich meistens aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Bemerkenswert ist, daß α - und β -Phenylsulfid zwei von einander verschiedene Methylperchlorate geben, von denen das eine krystallisiert, das andere dickflüssig ist.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, sage ich für die Überlassung eines größeren Quantums von Phenylsulfid meinen besten Dank.

²⁾ B. 62, 131 [1929].

³⁾ Kehrman u. Duttenhöfer, B. 38, 4198 [1905].

Beschreibung der Versuche. β -Phenylsulfid.

5 ccm α -Phenylsulfid werden zusammen mit 5 ccm Propionsäure und 12 ccm Überchlorsäure (70-proz.) in einem Kölbchen mit Steigerrohr auf der Asbestplatte bis zum heftigen Aufsieden der Flüssigkeit erhitzt. Man hält etwa 1 Min. bei Siedetemperatur, läßt dann abkühlen und fällt das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser aus. Nach dem Abgießen des letzteren und Durchkneten des sehr dickflüssigen Rückstandes mit wenig Wasser, wird dieser in Methanol gelöst. Zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem α -Sulfid wird die etwa 30° warme Lösung 3-mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Hierauf fügt man eine frisch zubereitete, konzentrierte Lösung von methylalkoholischem Kali hinzu, überschichtet mit Petroläther und erwärmt unter Rückfluß-Kühlung und öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad. Die Petroläther-Lösung wird nach Verlauf von 1 Stde. abgetrennt und das Verfahren noch 2-mal wiederholt, zuletzt unter mäßiger Verdünnung der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser. Die vereinigten Petroläther-Lösungen ergeben nach dem Verdunsten das Rohprodukt. Bei der Fraktionierung von 10 ccm dieses Rohprodukts werden 4—5 ccm reines Sulfids vom Sdp. 315—320 (unkorr.) erhalten. Reines α -Sulfid siedet in dem gleichen Kölbchen bei 287° (unkorr.) Da dessen korr. Siedepunkt in der Literatur zu 296° angegeben wird, liegt der korr. Siedepunkt der isomeren β -Verbindung bei 324—329°.

Die Reinheit einer Probe der Verbindung läßt sich leicht durch Herstellung des zugehörigen Sulfons prüfen, dessen Schmp. bei 81° liegen muß.

4.1 mg Sbst.: 11.86 mg CO₂, 2.221 mg H₂O. — 0.0437 g Sbst.: 0.0536 g BaSO₄,
C₁₂H₁₀S. Ber. C 77.4, H 5.37, S 17.2.
Gef. „ 77.2, „ 5.93, „ 16.85.

Mol.-Gew. nach Rast: C₁₂H₁₀S. Ber. 186, gef. 191. Spezif. Gew. d_{20}^{20} = 1.1386.

Phenylendiphenyldisulfid, C₁₈H₁₄S₂ (II).

Der bei der Destillation des rohen β -Phenylsulfids verbleibende, bei 350° noch nicht übergehende Rückstand erstarrt beim Erkalten zum Teil. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des festen Anteils aus Äthanol läßt sich das Disulfid leicht isolieren. Es bildet farblose Blättchen, welche bei 80° schmelzen und im Alkohol und Petroläther leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt 1—2% des angewandten Rohprodukts.

Bei der Behandlung mit H₂O₂ in Eisessig-Lösung geht das Disulfid in das Sulfon C₁₈H₁₄O₄S₂ über. Es ist schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig und schmilzt bei 229°. Es ist schon in der ersten Abhandlung⁴⁾ unter Verkennung seiner Konstitution beschrieben worden. Seine Entstehung aus der Verbindung C₁₈H₁₄S₂ und eine neuerdings ausgeführte Schwefel-Bestimmung weisen aber zweifellos auf die oben angeführte Formel hin.

3.56 mg Sbst.: 9.566 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 0.0301 g Sbst.: 0.0487 g BaSO₄,
C₁₈H₁₄S₂. Ber. C 73.43, H 4.76, S 21.78.
Gef. „ 73.28, „ 5.19, „ 22.22.

Mol.-Gew. nach Rast: C₁₈H₁₄S₂. Ber. 294, gef. 283.

0.0415 g Sbst.: 0.055 g BaSO₄.

C₁₈H₁₄O₄S₂. Ber. S 17.87. Gef. S 18.21.

⁴⁾ Iso-phenoxthinsulfon, B. 62, 134 [1929].

α -Diphenylmethylsulfonium-perchlorat (III).

2 ccm α -Phenylsulfid werden zusammen mit 3 ccm Überchlorsäure (70-proz.) und 6 ccm Methanol zum starken Sieden erwärmt, so daß der größte Teil des Alkohols entweicht. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit unter Blaufärbung völlig homogen geworden ist. Man gießt in 10 ccm Wasser und reinigt die sich alsbald abscheidenden Krystalle durch zweimaliges Umlösen aus Wasser. Das Sulfoniumperchlorat wird so in farblosen Prismen vom Schmp. 76° erhalten, welche mäßig löslich in Wasser und Methanol sind. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 1.8 g. Durch Erwärmen der alkohol. Lösung unter Zusatz von Kaliumacetat zerfällt das Perchlorat unter Entstehung von α -Phenylsulfid, Kaliumperchlorat und Methanol. Als Zwischenprodukt bei der Entstehung der Verbindung ist vielleicht Methylperchlorat anzusehen, das sich weiter mit 1 Mol. Phenylsulfid vereinigt.

3.835 mg Sbst.: 7.29 mg CO_2 , 1.73 mg H_2O . — 0.0201 g Sbst.: 0.0156 g BaSO_4 ,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{SClO}_4$. Ber. C 51.92, H 4.33, S 10.64.
 Gef. „ 52.09, „ 5.01, „ 10.66.

 β -Diphenylmethylsulfonium-perchlorat (III).

2 ccm β -Phenylsulfid werden nach der oben angegebenen Vorschrift mit Überchlorsäure und Methanol behandelt. Nach dem Absieden der Flüssigkeit bis auf etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens gießt man in Wasser und löst das sich abscheidende dicke Öl einige Mal aus Wasser um. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Verbindung bildet eine farblose oder schwachgelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, welche bei -10° noch nicht erstarrt. Beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein. Die Verbindung wird durch Erwärmen mit Kalilauge oder Kaliumacetat in alkoholischer Lösung unter Abscheidung von β -Phenylsulfid zersetzt.

Versetzt man die warme wäßrige Lösung mit Natriumpikrat, so wird das Sulfoniumpikrat als gelbes Öl ausgefällt.

4.015 mg Sbst.: 7.485 mg CO_2 , 1.715 mg H_2O . — 0.0494 g Sbst.: 0.0368 g BaSO_4 ,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{SClO}_4$. Ber. C 51.9, H 4.33, S 10.64.
 Gef. „ 50.84, „ 4.73, „ 10.24.

Phenyl-dimethylsulfonium-perchlorat (IV).

2 g Phenyl-methyl-sulfid werden nach der oben angegebenen Vorschrift mit Überchlorsäure und Methanol zum Sieden erwärmt. Nach dem Verdampfen des größten Teil der Alkohols wird die zurückbleibende Lösung in das mehrfache Volumen Wasser gegossen. Das sich dabei abscheidende Reaktionsprodukt ist nach einmaliger Krystallisation aus Wasser rein; es besteht aus flachen Prismen vom Schmp. 160° . Alkalien zerlegen das Perchlorat in der Wärme unter Rückbildung von Phenyl-methyl-sulfid.

0.1061 g Sbst.: 0.0623 g KClO_4 .
 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SClO}_4$. Ber. HClO_4 42.14. Gef. HClO_4 42.60.