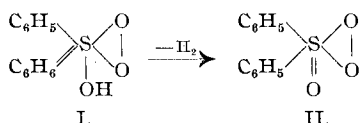


348. O. Hinsberg: Über β -Phenylsulfid (IV. Mittel.).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 27. August 1937.)

Nach der III. Mittel.¹⁾ entstehen beim Erwärmen von α -Phenylsulfid mit Überchlorsäure und Propionsäure die basischen Perchlorate des α - und β -Sulfids in etwa gleichen Mengen. Bei der Oxydation mit Hydroperoxyd bleibt das α -Perchlorat unverändert, während die β -Verbindung unter Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen in das bas. Perchlorat des zugehörigen β -Sulfons übergeführt wird. Da beide Verbindungen amorph sind und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse haben, konnten sie nicht getrennt werden. Es wurde daher versucht, das bas. Perchlorat der Oniumverbindung I direkt aus dem



β -Sulfon durch Erwärmen mit 70-proz. Überchlorsäure herzustellen. Das Ergebnis war unerwartet. Bei niedrigen Temperaturen bleibt das Sulfon unverändert; erwärmt man kurze Zeit bis zum Siedepunkt der Überchlorsäure, so wirkt diese oxydierend, und man erhält als Hauptprodukt der Reaktion eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Das neu aufgenommene O-Atom kann sich entweder an eine der beiden Phenylgruppen des β -Sulfons unter Entstehung eines Phenolrestes oder direkt an das S-Atom angelagert haben. Da sich die neue Verbindung nicht acetylieren läßt, ist ohne Zweifel die letztere Auffassung richtig; es liegt ein Trioxyd von der Konstitution II vor.

Die Verbindung wird durch Erwärmen mit Zink und Salzsäure nicht verändert; die O-Atome sind demnach, wie bei den Sulfonen, sehr fest gebunden. Sie ist anscheinend entstanden aus der Oniumform I durch Abgabe von zwei Wasserstoffatomen, wobei der Ring S—O erhalten bleibt.

**Beschreibung der Versuche.** β -Diphenylsulfonoxyd II.

1 g β -Diphenylsulfon wurde mit 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure bis zum Aufsieden erwärmt. Man ließ dann erkalten, fügte 15 ccm Wasser hinzu und sammelte nach einigen Stunden die Abscheidung auf dem Filter. Die Reinigung dieses Rohprodukts erfolgte durch mehrmaliges Auskochen mit je 60 ccm Wasser; die vereinigten Lösungen ließen nach dem Erkalten Krystalle fallen, die noch 2-mal aus Wasser umgelöst wurden. Man erhielt so farblose Blättchen, welche, lufttrocken oder kurz über Schwefelsäure getrocknet, bei 82° schmolzen; nach dem Aufbewahren im Hochvakuum stieg der Schmp. auf 120—122° unter Abgabe von 1 Mol. H_2O . Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ausb. an reinem Produkt: 0.25—0.3 g; in den Mutterlaugen befinden sich noch weitere Mengen der Verbindung neben einer noch nicht näher untersuchten Substanz vom Schmp. 150°.

¹⁾ B. 70, 936 [1937].

Bei einem Reduktionsversuch wurden 0.5 g Substanz in wenig Methanol gelöst, nach Zusatz von einigen ccm 20-proz. Salzsäure und von Zinkspänen zunächst 10 Min. auf dem Drahtnetz und dann 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde von dem unverbrauchten Zink abgossen und unter Zusatz von Wasser auf ein kleines Volumen eingedampft. Die sich abscheidenden Krystalle zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 120° und die Eigenschaften des Trioxyds.

4.965 mg Sbst. (Schmp. 82°): 0.339 mg Verlust im Vak. — 4.617 mg Sbst. (im Vak. getr.): 10.455 mg CO₂, 0.182 mg H₂O. — 0.0102 mg Sbst.: 0.0999 mg BaSO₄.

C₁₂H₁₀O₃S + H₂O. Ber. H₂O 7.14. Gef. H₂O 6.84.

C₁₂H₁₀O₃S. Ber. C 61.58, H 4.27, S 13.63. Gef. C 61.6, H 4.38, S 13.33.

Mol.-Gew. nach Rast Ber. 234. Gef. 243.

β-Diphenylsulfon.

Die aus verd. Methanol krystallisierte Substanz enthält nach den bisherigen Analysen 1/2 Mol. Krystallwasser²⁾, das sich durch Erwärmen auf 100—120° nicht entfernen läßt. Eine neuerdings ausgeführte Verbrennungsanalyse ergab nun, daß das Krystallwasser auch im Hochvakuum nicht verschwindet; es ist also sehr fest gebunden. Der Siedepunkt des Sulfons liegt bei 390° (unkorr.).

5.13 mg Sbst. (im Hochvakuum getr.): 11.94 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₂S + 1/2 H₂O. Ber. C 63.44, H 4.84. Gef. C 63.47, H 4.77.

349. **Endre Berner und Arnfinn Hjulstad: Über den Einfluß der Gefäßwände auf den Verlauf alkoholytischer Reaktionen.** (Vorläufige Mitteil.)

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Oslo.]

(Eingegangen am 24. August 1937.)

Während seiner Untersuchungen über die alkoholytische Aufspaltung der Kohlehydrate, hat der eine von uns (E. B.) gefunden, daß die Qualität der verwendeten Glasröhren und der Reinheitsgrad der Glasoberfläche von großer Bedeutung für den Verlauf der Reaktion sind¹⁾. Dies hat uns veranlaßt, den Einfluß der Gefäßoberfläche näher zu untersuchen. Zunächst haben wir den Verlauf einiger alkoholytischen Umsetzungen außer in gewöhnlichen Durobax-Glasröhren auch in Röhren aus säurefestem Stahl untersucht.

Die verwendeten Stahlröhren bestehen aus einem austenitischen Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl „Sandvik 2R3“. Alle Oberflächen, mit denen die Reaktionsmischung in Berührung kommt, sind hochgradig poliert; um den Zustand der Oberflächen kontrollieren zu können, und auch zwecks besserer Reinigungsmöglichkeit, sind die Röhren an beiden Enden mit Schraubverschlüssen versehen. Eine gute Dichtung wird durch Packungsringe aus reinem Silber oder Gold erreicht. Die Konstruktion der Röhren, die von „A/S Thunes Mekaniske Verksted“, Oslo, hergestellt werden, hat sich

²⁾ B. **62**, 134 [1929].

¹⁾ vergl. z. B. B. **66**, 1077 [1933].