

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Deutschen Alpenuniversität
Innsbruck

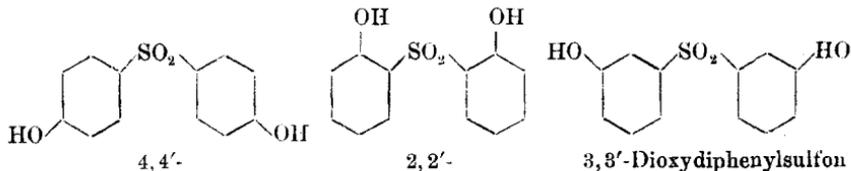
Zur Kenntnis der Dioxydiphenylsulfone

Von **Guido Machek** und **Hilde Haas**

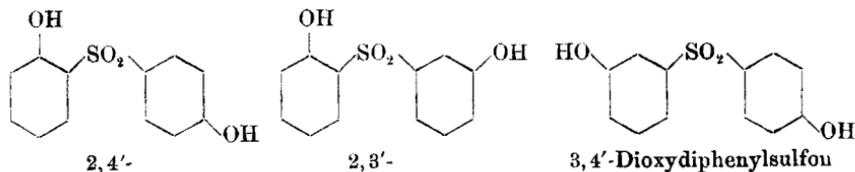
(Eingegangen am 2. Januar 1942)

Im chemischen Schrifttum, das sich mit den Oxyderivaten des Diphenylsulfons (Sulfobenzides) befaßt, finden sich noch eine Reihe von Unklarheiten und Unrichtigkeiten. Diese zu beseitigen und richtigzustellen und damit unsere Kenntnis über diese Körperklasse zu festigen und zu erweitern, soll der Hauptzweck dieser Arbeit sein.

Von den Dioxydiphenylsulfonen, die die Hydroxylgruppen in je einem Benzolkern tragen, sind die symmetrisch gebauten, nämlich das 4,4'- oder p,p'-, dann das 2,2'- oder o,o'- und endlich das 3,3'- bzw. m,m'-Dioxydiphenylsulfon schon lange bekannt und in der Literatur beschrieben:



Die unsymmetrisch gebauten Dioxydiphenylsulfone, die ihre Hydroxylgruppen ebenfalls auf beide Benzolkerne verteilt haben, waren noch nicht bekannt. Es sind dies das 2,4'-(o,p'-), das 2,3'-(o,m'-) und schließlich das 3,4'-(m,p'-)Isomere:



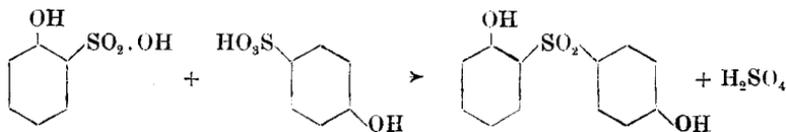
Neben den, wie erwähnt notwendig gewordenen Korrekturen, die symmetrische Reihe betreffend, werden hier auch die Darstellung und die Eigenschaften der drei unsymmetrischen Sulfone, sowie einige ihrer Substitutionsprodukte behandelt.

Am längsten und besten bekannt ist das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon¹⁾, das nunmehr am einfachsten durch direkte Sulfurierung von Phenol mit einem etwa 30% SO₃-haltigem Oleum in guter Ausbeute erhältlich ist. Bei dieser Sulfurierung glaubten Zehenter und Fauser²⁾ aus den Mutterlauge ein isomeres, bei 173—174° schmelzendes Sulfon in allerdings nur sehr geringen Mengen isoliert zu haben, dessen Konstitution sie nicht festzustellen vermochten. In einer nicht veröffentlichten Dissertation konnte J. Hilber den Nachweis erbringen, daß dieser bei etwa 173—174° schmelzende Körper kein einheitliches Produkt ist. Es gelang ihm, in allerdings recht mühsamer Arbeit, dieses Sulfurierungsprodukt durch fraktionierte Krystallisation in etwa $\frac{1}{3}$ des in Wasser leichter löslichen 4,4'-Dioxydiphenylsulfons und in $\frac{2}{3}$ eines noch unbekannt gewesenen, etwas schwerer löslichen, bei 186° schmelzenden, isomeren Sulfons zu zerlegen. Diese Trennung kann fast einfacher auch durch Vakuumsublimation vollzogen werden, wobei letzteres Sulfon bei tieferer Temperatur, also zuerst wegsublimiert wird. Das bei 173—174° schmelzende Mischprodukt wurde des öfteren erhalten, so daß bei ihm an eine Molekülverbindung der beiden Sulfone gedacht werden könnte, wenn auch der unscharfe Schmelzpunkt eher gegen diese Annahme sprach. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß dem nicht so ist (auch Mischkrystalle liegen nicht vor). Daß das bei 186° schmelzende Sulfon trotz seiner geringeren Löslichkeit vornehmlich aus der Mutterlauge der Sulfurierungsreaktionsmasse erhalten wird, ist nur der geringen Menge, in der dieser Körper entsteht, zuzuschreiben, die ein Ausfallen aus verdünnterer Lösung (zugleich mit der Hauptmasse des 4,4'-Sulfons) nicht zuläßt. Die Vermutung, daß es sich bei diesem Körper um das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon handeln könnte, ist

¹⁾ L. Glutz, Liebigs Ann. Chem. 147, 52 (1868); J. Annaheim, Liebigs Ann. Chem. 172, 28 (1874).

²⁾ J. Zehenter u. E. Fauser, J. prakt. Chem. [2] 117, 233 (1927).

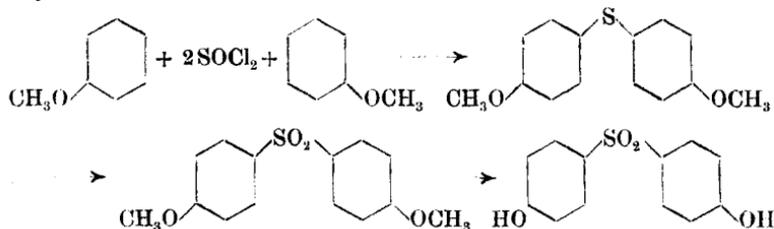
naheliegend, hat sich aber nicht bewahrheitet. Der Vergleich dieses Sulfons mit dem nach Mauthner dargestelltem 2,2'-Isomeren, dessen Schmelzpunkt übrigens nicht, wie Mauthner angibt, bei 164—165° liegt, sondern bei 191°, bewies die Nichtidentität der beiden Sulfone. Wiewohl die Bildung des 3,3'-Dioxydiphenylsulfons bei der Phenolsulfurierung kaum anzunehmen ist, wurde der neue Körper auch mit diesem Sulfon verglichen. Sie sind ebenfalls nicht identisch. So bleibt noch die Möglichkeit, daß eines der zuvor angeführten, unsymmetrischen Sulfone vorliege (ein unsymmetrisches Sulfon, das beide Hydroxylgruppen am selben Benzolkern trägt, also etwa von der Art des 2,5'-Dioxydiphenylsulfons ist¹⁾, steht außer der Erörterung), und da kommt wohl am ehesten das 2,4'-Dioxydiphenylsulfon in Frage. Dieses Sulfon wurde deshalb in Anlehnung an den von Mauthner zur Darstellung des 2,2'-Isomeren gewiesenen Weg (wie später noch beschrieben werden soll) synthetisiert. In der Tat zeigte dieses unsymmetrische Dioxydiphenylsulfon praktisch denselben Schmelzpunkt (183° bis 184°); der depressionslose Mischschmelzpunkt bewies mit größter Wahrscheinlichkeit die Identität der beiden Körper. Es ist hervorzuheben, daß bis nun kein Zeichen dafür vorliegt, daß bei dieser Sulfurierung des Phenols etwa auch das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon entstünde. Lediglich das 4,4'- und neben diesem das 2,4'-Isomere konnten nachgewiesen werden (letzteres allerdings nur in recht geringer Menge), wofür wohl folgende Begründung gegeben werden kann: Es wird ja bei hoher Temperatur sulfuriert, wobei fast nur p-Phenolsulfosäure und nur mehr ganz wenig o-Phenolsulfosäure gebildet werden. So wie nun aus 2 Molen der p-Säure unter Abspaltung von Schwefelsäure die Bildung des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons gedacht werden kann, so bildet sich durch Umsatz der o-Säure mit der im großen Überschuß vorhandenen p-Säure das 2,4'-Dioxydiphenylsulfon:



¹⁾ O, Hinsberg u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3259 (1894); 29, 2025 (1896); 36, 112 (1903).

Damit wird sämtliche *o*-Phenolsulfosäure schon für die Bildung dieses unsymmetrischen Sulfons verbraucht und die infolge der hohen Arbeitstemperatur nur in geringer Menge entstandene *o*-Sulfosäure reicht nicht aus, um auch noch das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon in nachweisbaren Massen zu bilden. Für das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon wird in der Literatur der Schmp. 239° angegeben. Durch weitere fraktionierte Krystallisation und nachfolgende Vakuumsublimation kann er auf 243° gesteigert werden. Trotzdem sind offenbar noch immer Spuren von mitanhaftendem 2,4'-Isomeren dabei, da das isomerenfreie Produkt, dargestellt nach Mauthner, ausgehend vom *p*-Thio-guajakol und *p*-Jodanisol etwas höher, nämlich bei 245–246° schmilzt.

Lot und Michaelis¹⁾ haben durch Sulfurierung von Anisol ein Dimethoxydiphenylsulfid erhalten, für das Mauthner bewies, daß es sich um ein 4,4'-Derivat handle. Durch Oxydation dieses Sulfides gewannen sie ein bei 120° schmelzendes Dimethoxydiphenylsulfon. Die Nacharbeit dieses Darstellungsweges ergab für letzteren Körper den Schmp. 129,5°. Wie zu erwarten ist, läßt er sich zum 4,4'-Dioxydiphenylsulfon entalkylieren:

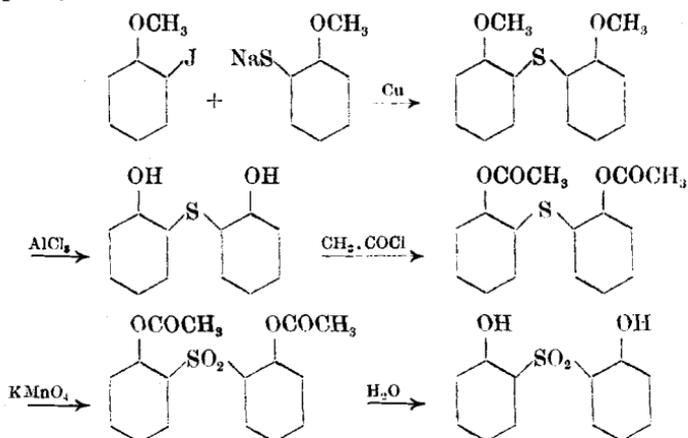


Für die isomerenfreie Darstellung des 2,2'-Dioxydiphenylsulfons hat Mauthner²⁾ einen stellungsdefinierten Weg gewiesen. Die Gewinnung des Sulfons ist auf diesem Weg etwas langwierig. Ausgehend vom *o*-Jodanisol und dem Natriumsalz des *o*-Thio-guajakols (*o*-Thioanisols) wird unter der kondensierenden Wirkung von Kupferbronze das 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfid erhalten. Seine Entmethylierung ergibt das entsprechende Dioxydiphenylsulfid, das erst acetyliert, dann oxy-

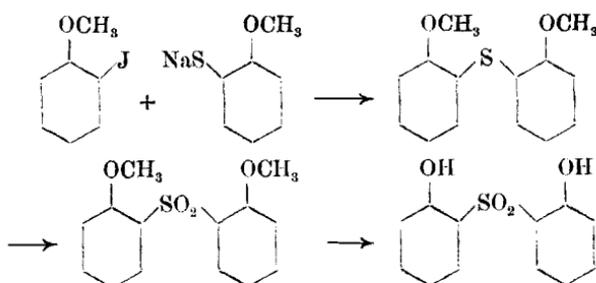
¹⁾ F. Loth u. A. Michaelis, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2540 (1894).

²⁾ F. Mauthner, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1351 (1906).

diert und schließlich verseift wird und so zum 2,2'-Dioxydiphenylsulfon führt:



Für die Gewinnung dieses Sulfons ist es allerdings unverständlich, warum Mauthner über den Acetylkörper zum Sulfon gelangen will. Es ist vielmehr einfacher, das Dimethoxydiphenylsulfid zu oxydieren und das so erhaltene Dimethoxydiphenylsulfon gleich zum Dioxydiphenylsulfon zu entalkylieren, also folgenden, vereinfachten Weg der Darstellung zu beschreiten:



Nicht nur kürzer ist dieser Weg, sondern auch zweckmäßiger, da vor allem die Entmethylierung des Dimethoxydiphenylsulfons weit besser gelingt als die des Dimethoxydiphenylsulfides und die Oxydation letzteren Sulfides mindestens ebenso gut durchführbar ist als die des Diacetoxydiphenylsulfides. Bei der Darstellung des 4,4'- und 3,3'-Derivates, ganz besonders aber bei der der unsymmetrischen Sulfone auf analoge Weise führte überhaupt nur dieser vereinfachte Weg

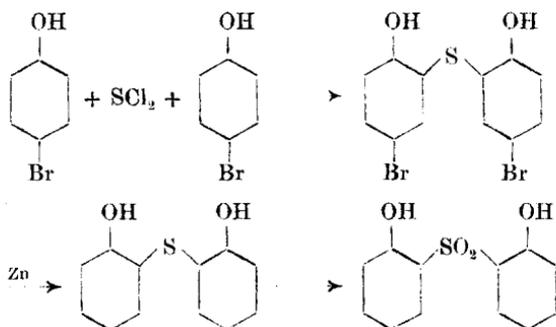
zum Ziel, da die Versuche, die entsprechenden Dimethoxydiphenylsulfide zu entalkylieren, vielfach zu zähen, teerartigen Massen führten, aus denen es kaum oder nur in sehr schlechter Ausbeute möglich war, die analogen Dioxydiphenylsulfide zu isolieren. Fast immer bereitete von allen Abschnitten dieser Reaktionsfolge die Entalkylierungsstufe die größten Schwierigkeiten. Deshalb wurden Versuche unternommen, die die Aufindung eines besseren Weges der Entalkylierung zum Ziele hatten. Diese Versuche, bei denen mit Aluminiumchlorid allein (also ohne Verdünnungsmittel), oder bei Anwendung verschiedener Verdünnungsmittel, oder auch mit Jodwasserstoffsäure gearbeitet wurde, führten zwar beim 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfon zum Erfolg, versagten aber in der Regel bei den anderen Isomeren, so daß eine brauchbare Verbesserung nicht erzielt werden konnte.

Wie bereits erwähnt, gibt Mauthner als Schmelzpunkt für das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon 164—165° an. In der Tat aber liegt er bei 191°. Mauthner hatte schon in der Vorstufe, also beim Diacetoxydiphenylsulfon kein reines, sondern ein mit Diacetoxydiphenylsulfid verunreinigtes Produkt in Händen, da er die Oxydation des Sulfides zum Sulfon offenbar mit einer unzureichenden Menge Kaliumpermanganat durchführte. Das reine Diacetoxydiphenylsulfon schmilzt bei 186—187° und nicht, wie er angibt, bei 147—148°. Bei der Verseifung erhielt er demgemäß ein mit Dioxydiphenylsulfid verunreinigtes Sulfon, wodurch der tiefe Schmelzpunkt erklärlich ist. Der Diacetoxykörper, der übrigens durch Acetylierung des Sulfons in theoretischer Ausbeute erhältlich ist, ist sehr beständig und spaltet nicht, wie Mauthner und ebenso Tassinari angeben, beim Erhitzen (Schmelzen) die Acetylgruppen ab. Tassinari glaubte so das Zusammenfallen des Schmelzpunktes des Acetylderivates mit dem Schmelzpunkt des unsubstituierten Sulfons erklären zu können. Selbst 12-stündiges Erhitzen über den Schmelzpunkt zeigt, daß die Substanz nach wie vor ihre Acetylgruppen besitzt und keine Neigung zu deren Abspaltung verrät.

Auf etwas anderem Weg gelangt Tassinari¹⁾ vor Mauthner zum 2,2'-Dioxydiphenylsulfon, allerdings ohne dies zu er-

¹⁾ G. Tassinari, *Gaz. chim. ital.* 17, 90 (1887); 19, 343 (1889).

kennen. Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf p-Bromphenol erhält er ein Dibromdioxydiphenylsulfid, das durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung entbromt und so zum 2,2'-Dioxydiphenylsulfid gemacht werden kann. Die Umformung dieses zum entsprechenden Dioxydiphenylsulfon verläuft dann in völliger Analogie zu Mauthners Angaben, der sie von Tassinari übernommen hat:

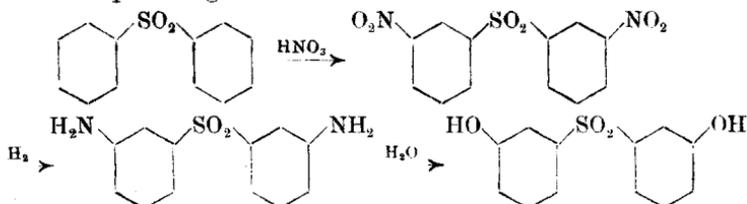


Hier könnte nun, wie schon Tassinari hervorhebt, ebenso auch das 3,3'-Dioxydiphenylsulfon gebildet werden, und tatsächlich war er der Meinung, als Endprodukt der Reaktionsfolge dieses letztere Sulfon erhalten zu haben. Er versuchte seine Ansicht durch andersartige Synthese dieses m,m'-Derivates und den Beweis der Identität beider zu stützen. Darauf soll bei der Besprechung des 3,3'-Isomeren eingegangen werden. Die Überprüfung dieser Arbeit von Tassinari bewies jedoch eindeutig, daß nach diesem, vom p-Bromphenol ausgehenden Weg nur das 2,2'-Produkt entsteht, die Reaktion also wirklich nach obiger Formelreihe abläuft. Der Beweis wurde hier, wie in allen entsprechenden Fällen vorliegender Arbeit nicht nur auf das Endprodukt der Reaktionsfolge, nämlich das Dioxydsulfon beschränkt, sondern auch für alle Zwischenprodukte der Reihe, also auch für acetylierte und methylierte Körper geführt. Nicht allein Mischschmelzpunkte wurden gemacht, die Identität oder Nichtidentität wurde vielfach, um ganz sicher zu gehen, auch durch die Bestimmung des Brechungsindex nach Kofler¹⁾ gestützt. Letztere Bestimmungen wurden in entgegenkommender Weise im Auftrage Prof. Koflers im Inns-

¹⁾ L. Kofler, Österr. Chemiker-Ztg. 44, 107 (1941).

brucker pharmakognostischen Institut durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Auf diese Arbeit Tassinari nehmen Martinet und Haehl¹⁾ und ebenso Grandmougin²⁾ Bezug. In beiden Arbeiten werden sicher 3,3'-Isomere beschrieben, in beiden wird die Identität ihrer 3,3'-Dioxydiphenylsulfone mit diesem von Tassinari aus p-Bromphenol erhaltenem Sulfon betont. Diese Identität ist jedoch nicht gegeben, da das nach letzterem Wege synthetisierte Sulfon eben das 2,2'-Isomere ist.

Um die Konstitution seines, wie er annahm, m,m'-Dioxydiphenylsulfons zu stützen, hat Tassinari³⁾ dieses 3,3'-Isomere, ausgehend vom Diphenylsulfon, über den Dinitro- und Diaminokörper dargestellt:



Dabei nimmt er mit Recht an, daß die Sulfongruppe neu eintretende Substituenten (die NO_2 -Gruppen) m-stellig eintreten läßt. Die gleiche Arbeit führte übrigens schon Hefelmann⁴⁾ aus. Den Nitro- und Aminokörper hatte erstmalig bereits Gericke⁵⁾ synthetisiert. So erhielt Tassinari ein bei 191° schmelzendes Dioxydiphenylsulfon (Hefelmann gibt 179° an, wir fanden als korr. Schmelzpunkt in der Capillare $192\text{--}193^\circ$), also ein nahezu denselben Schmelzpunkt zeigendes Sulfon, wie er es aus p-Bromphenol erhalten hatte (Schmp. 186°). Nur auf Grund dieser Schmelzpunktähnlichkeit, die übrigens fast eine Schmelzpunktgleichheit ist (das reine 2,2'-Isomere schmilzt ja auch bei 191°) und auf Grund der Möglichkeit, daß vom p-Bromphenol ausgehend auch das 3,3'-Sulfon entstehen könnte, sprechen Tassinari und von ihm wohl übernommen auch Martinet-Haehl und Grandmougin von Identität, wiewohl

¹⁾ J. Martinet u. O. Haehl, C. 1922, I, 542.

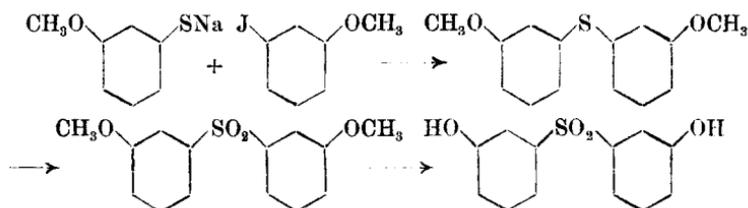
²⁾ F. Grandmougin, C. 1922, III, 259.

³⁾ G. Tassinari, Gaz. chim. ital. 23, 194 (1893).

⁴⁾ R. Hefelmann, Jber. Chem. 1885, 1591.

⁵⁾ O. Gericke, Jber. Chem. 1856, 609.

sich bereits in der verschiedenen Wasserlöslichkeit der beiden Dioxysulfone (das 3,3'-Produkt besitzt eine etwa 10-fach größere Löslichkeit) in der Tatsache, daß das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon i. V. sublimiert werden kann, kaum aber das 3,3'-Isomere, ein deutlicher Unterschied zeigt, ganz abgesehen davon, daß der Mischschmelzpunkt eine Depression von etwa 30° ergibt. Da es immerhin sehr auffällig ist, daß zwei Isomere praktisch denselben Schmelzpunkt zeigen (genaueste Bestimmungen nach der Mikroschmelzpunktmethode ergaben sogar Schmelzpunktsgleichheit für beide, wenn sich auch bei dieser Methode etwas höhere Werte, nämlich 194° beobachten ließen), wurde, um ganz sicher zu gehen, die Nichtidentität der beiden Körper auch durch Bestimmung der Brechungsindices und überdies durch die Feststellung verschiedener Eutektika mit denselben Mischsubstanzen (gewählt wurden Salophen und Dicyandiamid) erhärtet. Mit Erfolg hat letzteres Verfahren von L. und A. Kofler¹⁾ in neuester Zeit unter anderem auch Späth²⁾ bei der Sicherstellung der Konstitution des Sphondins angewandt. Es besteht somit kein Zweifel mehr, daß das aus p-Bromphenol gewonnene und das über die Nitrierung von Diphenylsulfon erhaltene Dioxydiphenylsulfon verschiedene Stoffe sind. Das 3,3'-Dioxydiphenylsulfon kann nun außer durch die eben beschriebene Nitrierungsreaktion auch vom m-Thioguajakol und m-Jodanisol ausgehend, also nach dem verkürzten Mauthnerweg erhalten werden:



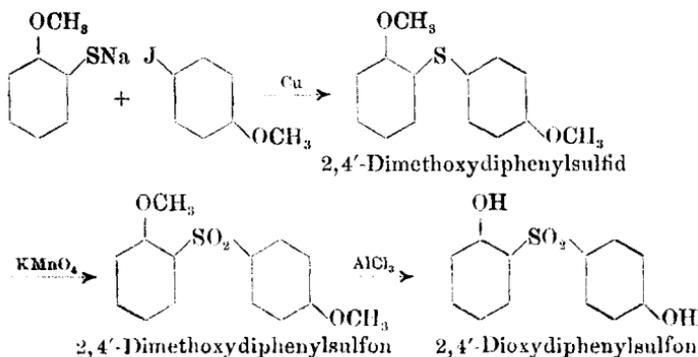
Sicher ist dieser Weg langwieriger und wäre als Darstellungsmethode kaum zu empfehlen, da ja allein schon das für die Herstellung der Ausgangsmaterialien nötige m-Anisidin ein ziemlich umständlich herzustellendes Produkt ist. Für uns hatte er aber theoretisches Interesse, da es durch ihn mög-

¹⁾ L. u. A. Kofler, *Angew. Chem.* 53, 434 (1940).

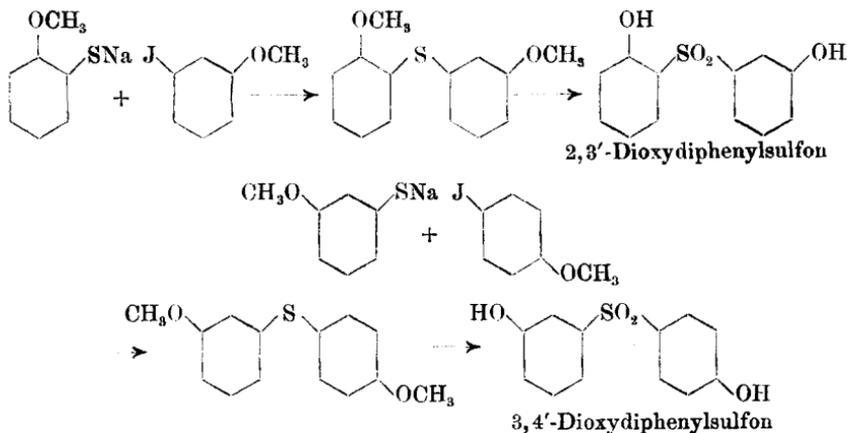
²⁾ E. Späth u. H. Schmid, *Ber. dtach. chem. Ges.* 74, 595 (1941).

lich wird, das derart gewonnene Sulfon, sowie seine acetylierten und methylierten Abkömmlinge mit den nach Tassinari's Angaben erhaltenen Körpern zu vergleichen. Auch ist dieser Weg ein eindeutiger, d. h. er kann nur zu einem 3,3'-Dioxy-sulfon führen, während die Wege, die Tassinari beschritten hat, mehrere Möglichkeiten zulassen. Wie zu erwarten war, zeigte sich nun Identität mit den am Nitrierungsweg erhaltenen Produkten (Dimethoxy- und Diacetoxykörper wurden durch Methylierung und Acetylierung des Sulfons dargestellt), wobei letzten Endes diese Gleichheit auch hier durch Feststellung desselben Eutektikums mit derselben Mischsubstanz bestätigt wurde. Nichtidentität ergab sich aber mit den Produkten, die der Reaktionsfolge entstammen, die vom p-Bromphenol ihren Ausgang nimmt. Und das mußte so sein, da wir nun wissen, daß diese Folge zum 2,2'-Dioxydiphenylsulfon führt.

Der Weg zur Gewinnung der unsymmetrischen Dioxydiphenylsulfone, von denen, wie bereits am Beginn dieser Abhandlung erörtert ist, besonders das 2,4'-Isomere für die Konstitutionsaufklärung eines bei der Phenolsulfurierung in kleiner Menge entstehenden Sulfones von Interesse wurde, ist nunmehr gegeben und im Prinzip für alle drei unsymmetrischen Dioxydiphenylsulfone derselbe, nämlich analog dem von Mauthner zur Synthese des 2,2'-Isomeren gewiesenen. Er ist auch, so die entsprechenden Thiogujakole und Jodanisole zur Verfügung stehen, nicht mehr allzu langwierig. Die Kondensation von o-Thiogujakol mit p-Jodanisol führt zum 2,4'-Dimethoxydiphenylsulfid, das dann in schon mehrfach beschriebener Weise zum 2,4'-Dioxydiphenylsulfon verarbeitet werden kann:



In gleicher Weise kann aus *o*-Thioguajakol und *m*-Jodanisol das 2,3'-Dioxydiphenylsulfon erhalten werden, während *m*-Thioguajakol und *p*-Jodanisol die Ausgangsmaterialien für das 3,4'-Isomere bilden:



Es kann natürlich auch daran gedacht werden, die Rollen des Thioguajakols und Jodanisols zu vertauschen, d. h. beispielsweise das 2,4'-Dioxydiphenylsulfon, vom *o*-Jodanisol und *p*-Thioguajakol ausgehend, zu synthetisieren. In dieser Hinsicht angestellte Versuche ergaben aber in allen Fällen erwartungsgemäß keine Veränderung, etwa im besseren Ablauf der Kondensationsreaktion oder in den Ausbeuten. Diese bleiben praktisch vielmehr dieselben. Sie waren allerdings recht schwankend und bewegten sich zwischen 60 und bestenfalls 90% d. Th. Die für Vergleichszwecke allenfalls nötig gewesenenen Acetylderivate wurden, da sie in diesem verkürzten Darstellungsweg als Zwischenprodukte nicht vorkommen, in der Regel durch Acetylierung der gereinigten Sulfone mittels Acetylchlorid in essigsaurer Lösung in meist theoretischer Ausbeute erhalten. Sie sind durchwegs beständige, gut umkrystallisierbare Körper. Es sei noch erwähnt, daß von den drei unsymmetrischen Sulfonen das 3,4'-Dioxydiphenylsulfon am schwierigsten rein zu erhalten war. Wohl läßt es sich aus Xylol umkrystallisieren, wird so aber nicht rein erhalten. Aus Wasser ließ sich dieses Sulfon erst umkrystallisieren, nachdem es zuvor aus verd. Salzsäure umkrystallisiert worden war. So wurde es schließlich

auch ziemlich rein erhalten, nie aber so rein wie die übrigen Sulfone. In den Schmelzpunkten gleicht diese Reihe von Körpern vielleicht am ehesten der 3,3'-Reihe. Das 3,3'-Sulfon läßt sich aber aus Wasser recht gut umkrystallisieren; es ist allerdings in Wasser merklich schwerer löslich als das 3,4'-Isomere. Bezüglich dieser Wasserlöslichkeit lassen sich alle sechs Dioxydiphenylsulfone etwa folgend einreihen: Am schwersten löst sich das 2,2'-Dioxydiphenylsulfon, dann folgen das 2,4'-, das 4,4'- und das 3,3'-Isomere, weiter das 2,3'-Sulfon, während das 3,4'-Dioxydiphenylsulfon das am leichtesten lösliche ist. Und das mag wohl ein Grund dafür sein, daß es das Sulfon ist, dessen Reingewinnung die größten Schwierigkeiten bereitet.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Schmelzpunkte der sechs Reihen von Körpern, die mit den sechs behandelten Dioxydiphenylsulfonen zusammenhängen bzw. zu ihnen führen, soll als Abschluß noch angeführt sein. Die Zusammenstellung enthält auch noch die Löslichkeiten der sechs Hauptprodukte (Dioxysulfone):

	4,4'-	2,2'-	3,3'-	2,4'-	2,3'-	3,4'-
Dimethoxydiphenylsulfid	43—44°	72,3°	Öl	45—46°	79°	Öl
Dimethoxydiphenylsulfon	130,4°	197°	89°	124—125°	122—123°	89,5°
Diacetoxydiphenylsulfon	165°	186—188°	102°	134—135°	108,6°	93°
Dioxydiphenylsulfon	245°	191°	192—193°	183—184°	127°	163,5°
1 ccm H ₂ O löst bei 23°	0,88 mg	0,12 mg	1,17 mg	0,59 mg	1,30 mg	4,41 mg

Versuchsteil

I. Gewinnung des 2,4'-Dioxydiphenylsulfons bei der Phenolsulfurierung

(Bearbeitet von Josef Hilber)

Werden 100 g Phenol mit 50 g rauchender Schwefelsäure (30% SO₂) 5 Stunden auf 180—190° erhitzt, so scheidet sich nach dem Eingießen in Wasser ein rötlich gefärbter Krystallbrei in 90%iger Ausbeute ab. Der nach 24-stündigem Stehen

abgesaugte und gewaschene Krystallbrei wird in Portionen unter Rühren in siedendes Wasser eingetragen, schließlich mit Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Neben rötlich gefärbten Nadeln scheidet sich am Gefäßboden ein rotbraunes Öl ab, das erstarrt. Krystallnadeln und erstarrtes Öl werden nach einiger Zeit abgesaugt und neuerlich umkrystallisiert. Dieser Vorgang wird 3-mal ausgeführt. Die Krystallmasse besteht vorwiegend aus 4,4'-Dioxydiphenylsulfon. Zur völligen Reinigung sublimiert man bei 10—12 mm erst bei 220—230° (es sublimieren geringe Mengen vom 2,4'-Sulfon), wechselt dann die Sublimationsplatte und sublimiert nun bei 250—255°. Das so erhaltene Sublimationsgut wird neuerlich sublimiert, wobei Nadeln des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons erhalten werden, die bei 243—243,5° schmelzen.

Die Mutterlaugen vom abgeschiedenen 4,4'-Sulfon werden bis zur beginnenden Trübung eingengt. Es fallen beim Erkalten Nadeln aus, überdies scheidet sich ein braunes Öl ab, das schließlich erstarrt. Die Hauptschuld am öligen Ausfall hat ein bei der Sulfurierung entstandener roter Farbstoff, der zweckmäßig entfernt wird, bevor die weitere Trennung der Sulfone durchzuführen ist. Also wird der ölig erstarrte Anteil für sich allein umkrystallisiert, indem erst in möglichst wenig heißem Wasser gelöst wird, wobei ein Teil des Farbstoffes an den Gefäßwänden klebenbleibt. Davon wird abgegossen oder abfiltriert. Nach dem Erkalten scheiden sich neuerdings Nadeln und etwas braunes Öl ab. Mit dem öligen Anteil wird dieser Reinigungsprozeß wiederholt bis der ganze Farbstoff entfernt ist. Die Entfernung des Farbstoffes durch Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Wasser ist zwar weniger umständlich, führt dafür aber auch zu keinem so guten Erfolg. So werden fast farblose Nadeln erhalten, die zur gänzlichen Entfernung der letzten Farbstoffreste noch 2—3-mal umzukrystallisieren sind und nun das bei etwa 173—174° schmelzende Sulfongemisch darstellen, aus dem sich dann das 2,4'-Dioxydiphenylsulfon isolieren läßt. Zu diesem Zweck wird neuerlich in heißem Wasser gelöst und der erstausfallende Teil abfiltriert. Dieser Teil wird neuerdings umkrystallisiert und so mehrmals verfahren, d. h. das schwerer lösliche 2,4'-Sulfon durch fraktionierte Krystallisation vom leichter löslichen 4,4'-

Sulfon getrennt, bis es einen konstanten Schmelzpunkt (183° bis 184°) zeigt. Durch Vakuumsublimation (10 mm, 220 — 225°) werden lange, hexagonale Prismen erhalten, die nun bei 186° schmelzen und reines 2,4'-Dioxydiphenylsulfon darstellen.

4,487 mg Subst.: 9,441 mg CO_2 , 1,696 mg H_2O . — 5,016 mg Subst.: 4,658 mg BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	Ber. C 57,59	H 4,03	S 12,81
	Gef. „ 57,42	„ 4,23	„ 12,75

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und durch Acetylierung mit Acetylchlorid in essigsaurer Lösung wurden, analog wie unter IV., A beschrieben ist, das Dimethoxyderivat (Schmelzpunkt 125°) und das Diacetoxyderivat (Schmelzpt. 135 — 136°) dargestellt.

II. Darstellung des 4,4'-Dioxydiphenylsulfons

A. Ausgehend vom Anisol

(Bearbeitet von Helmtraud Grüner)

Nach den Angaben von Loth und Michaelis wird durch Sulfurierung von Anisol mit Thionylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das bei 44° schmelzende 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfid erhalten. Wird dieses Sulfid in eis-essigsaurer Lösung in Portionen mit der nötigen Menge Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur oxydiert (überschüssig gebliebenes Kaliumpermanganat wird durch Natriumbisulfid entfärbt) und hernach in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich das 4,4'-Dimethoxydiphenylsulfon krystallin in 85 — 90% -iger Ausbeute aus. Es läßt sich aus Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt ist, umkrystallisieren. Schmelzpunkt der feinen, glänzenden Nadeln $130,4^{\circ}$.

4,201 mg Subst.: 9,360 mg CO_2 , 1,885 mg H_2O . — 4,350 mg Subst.: 7,248 mg AgJ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$	Ber. C 60,41	H 5,07	CH_3O 22,30
	Gef. „ 60,80	„ 5,02	„ 22,02

Zur Entmethylierung wird dieses Dimethoxysulfon in Xylol gelöst und bei Siedetemperatur mit fein pulverisiertem Aluminiumchlorid in Portionen versetzt. Nach 2—3-stündigem Sieden wird auf Eis gegossen. Nach starkem Ansäuern mit konz. Salzsäure und etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen am Wasserbad scheidet sich das rohe 4,4'-Dioxydiphenylsulfon als grün-schwarze Masse in der Xylolschicht ab (ein kleiner Teil wird

aus der wäßrigen Lösung ausgeschieden). Das Rohsulfon kann durch Lösen in Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind und Fällen mit Salzsäure, sowie Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden (Ausbeute etwa 60—70% d. Th.). Schmp. 245°. Mischschmelzpunkt mit dem aus Phenol erhaltenem 4,4'-Sulfon ergibt keine Depression.

4,292 mg Subst.: 9,104 mg CO₂, 1,608 mg H₂O. — 4,571 mg Subst.
4,238 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	Ber. C 57,59	H 4,03	S 12,81
	Gef. „ 57,88	„ 4,19	„ 12,73

Die Acetylierung mit Acetylchlorid des in Eisessig gelösten Sulfons ergab in theoretischer Ausbeute das 4,4'-Diacetoxydiphenylsulfon. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 165°.

4,518 mg Subst.: 2,768 ccm n/100-KOH.

C₁₆H₁₄O₆S Ber. CH₃.CO 25,75 Gef. CH₃.CO 26,37

B. Aus p-Jodanisol und p-Thioguanajakol

(Bearbeitet von Maria Novak-Arienti)

Die beiden Ausgangsmaterialien werden aus p-Anisidin, so wie es Mauthner für die o-Isomeren beschreibt, hergestellt. Auch die Kondensation der beiden wird unter dem Einfluß von Naturkupfer „C“ bei etwa 240° durchgeführt, ohne daß die Reaktionsmasse dabei zum Schmelzen kommt. Wird auf 270° erhitzt, so ergibt sich eine Schmelze, die Ausbeute wird dadurch aber nicht verbessert. Es folgt die von Mauthner angegebene Aufarbeitung der Reaktionsmasse, die in wechselnder (65—80%-iger) Ausbeute das bei 43—44° schmelzende Dimethoxydiphenylsulfid ergibt.

4,300 mg Subst.: 10,800 mg CO₂, 2,156 mg H₂O. — 4,254 mg Subst.:
3,947 mg BaSO₄.

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	Ber. C 68,24	H 5,73	S 13,02
	Gef. „ 68,54	„ 5,61	„ 12,74

Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Anisol erhaltenem Sulfid gibt keine Depression. Die Umwandlung dieses Sulfides in das 4,4'-Dioxydiphenylsulfon über das Dimethoxydiphenylsulfon und dessen Verseifung wird in gleicher Art, wie bei A. kurz beschrieben ist, durchgeführt. Das erhaltene Sulfon ist identisch dem nach A. synthetisiertem.

III. Darstellung des 2,2'-Dioxydiphenylsulfons

(Mitbearbeitet von Josef Hilber)

A. Aus o-Jodanisol und o-Thioguajakol nach Mauthner

Die Kondensation der zwei Ausgangsstoffe erfolgt nach Mauthners Angaben. Um das bei der Kondensation gebildete Harz zu entfernen, darf nur mit Äther und nicht mit Petroläther extrahiert werden, da letzterer entgegen Mauthners Angaben auch das 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfid aufnimmt. Die so erzielte Reinheit genügt zur Weiterverarbeitung. Dieses Dimethoxyderivat wird nun zweckmäßig nicht entmethyliert, sondern erst zum Dimethoxydiphenylsulfon oxydiert.

Das Sulfid wird in der etwa 50-fachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und durch portionenweisen Zusatz des Kaliumpermanganat (etwa 10⁰/₀-iger Überschuß) am siedenden Wasserbad oxydiert. Nach der letzten Zugabe des Kaliumpermanganats wird noch 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Überschüssiges Permanganat wird durch Natriumbisulfit entfärbt. Nach Zusatz von Eiswasser scheidet sich das 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfon in 95—100⁰/₀-iger Ausbeute ab. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 197⁰.

4,286 mg Subst.: 9,504 mg CO₂, 1,949 mg H₂O. — 4,600 mg Subst.: 7,519 mg AgJ.

C ₁₄ H ₁₄ O ₄ S	Ber. C 60,41	H 5,07	CH ₂ O 22,30
	Gef. „ 60,51	„ 5,09	„ 21,60

Die Entalkylierung wird durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid durchgeführt. Da das Dimethoxysulfon in Xylol schwer löslich ist, wird bei Siedehitze gelöst und die Entmethylierung von Beginn an bei siedendem Xylol ausgeführt. Deshalb ist das Aluminiumchlorid in besonders kleinen Portionen einzutragen und das Nachlassen der ersten, sehr heftigen Reaktion stets abzuwarten. Wenn alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, wird noch 6 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis und konz. Salzsäure wird die Xylol-schicht noch heiß abgetrennt. Aus ihr scheidet sich das rohe 2,2'-Dioxydiphenylsulfon beim Erkalten ab. Nach dem Waschen mit Petroläther wird in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Dies erwies sich bei diesem schwerst lös-

lichen aller Dioxydiphenylsulfone vorteilhafter als das sonst übliche Umfällen mittels Lauge-Säure. Wegen dieser geringen Wasserlöslichkeit ist es auch besser, aus verd. Alkohol umzukristallisieren als aus Wasser (Ausbeute 60—70% d. Th.). Im Vakuum läßt es sich bei 10 mm Druck oberhalb des Schmelzpunktes in stumpfen, harten Prismen sublimieren und so am besten reinigen. Schmp. 191°.

4,340 mg Subst.: 9,192 mg CO₂, 1,546 mg H₂O. — 4,982 mg Subst.: 4,646 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	Ber. C 57,59	H 4,08	S 12,81
	Gef. „ 57,80	„ 3,99	„ 12,81

Wird der von Mauthner angegebene Weg eingeschlagen, d. h. dieses Sulfon über das Diacetoxyderivat hergestellt, so ist die Ausbeute bei der Entalkylierungsstufe (in diesem Fall wird ja das 2,2'-Dimethoxydiphenylsulfid entmethyliert) schwankend und machte nur in den seltensten Fällen die von ihm angegebenen 75%, sondern meist viel weniger als 50% aus, trotz verschiedener Versuche, diese Ausbeute durch Anwendung verschiedenen Aluminiumchlorides, absoluten Xylols zu verbessern. (Wurde statt des Xylols Benzol als Verdünnungsmittel gebraucht, so war die Verharzung merkwürdigerweise noch ärger.) Das reine Dioxydiphenylsulfid (C₁₂H₁₀O₂S Ber. C 66,03, H 4,62, Gef. C 65,79, H 4,56) schmilzt nach unseren Beobachtungen nicht bei 142° (Mauthner), sondern schon bei 138°. Dieser Schmelzpunkt bleibt konstant und erhöht sich auch nicht nach der Reinigung nach Kofler durch Absaugen der entektischen Schmelze¹⁾.

Die Acetylierung zum Diacetoxy sulfid geht glatt, ebenso die folgende Oxydation zum 2,2'-Diacetoxydiphenylsulfon, nur muß für einen geringen Überschuß an Permanganat gesorgt werden. Letzterer Körper schmilzt, nachdem er aus Alkohol (Tierkohlenzusatz) umkristallisiert wurde, bei 186 bis 188° und nicht, wie Mauthner angibt, bei 147—148°.

4,420 mg Subst.: 9,352 mg CO₂, 1,640 mg H₂O. — 4,766 mg Subst.: 3,396 mg BaSO₄. — 4,648 mg Subst.: 2,792 ccm n/100-KOH.

C ₁₆ H ₁₄ O ₆ S	Ber. C 57,48	H 4,22	S 9,59	CH ₃ .CO 25,75
	Gef. „ 57,74	„ 4,15	„ 9,79	„ 25,85

¹⁾ L. Kofler u. M. Brandstätter, Angew. Chem. 54, 322 (1941).

Die Acetylbestimmung ist zweckmäßig, da die C, H-Bestimmung zwischen nicht-, mono- und diacetyliertem Produkt zu unterscheiden nicht zuläßt. Wie schon im theoretischen Teil der Arbeit erwähnt ist, glaubten Tassinari und Mauthner, daß das Acetylprodukt beim Schmelzen seine Acetylgruppen abspalte. Die Analyse des 12 Stunden über dem Schmelzpunkt erhitzten Körpers bewies, daß dem nicht so ist (Gef. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ 25,60).

B. Aus p-Bromphenol nach Tassinari

Die Kondensation des p-Bromphenols mit Schwefeldichlorid zum 2,2'-Dioxy-5,5'-dibromdiphenylsulfid gelingt in etwa 40%iger Ausbeute. Das Produkt enthielt neben dem Brom geringe Mengen von Chlor, was für die Weiterverarbeitung aber belanglos ist. Die Entbromung zum 2,2'-Dioxydiphenylsulfid konnte mit 85%iger Ausbeute vollzogen werden. Das nach diesem Wege erhaltene Sulfid schmilzt auch bei 138° und ist dem nach III., A erhaltenem identisch. Der weitere Weg deckt sich mit dem Darstellungsweg A. Die Identität des Endproduktes (das ja ein 2,2'-Dioxydiphenylsulfon ist) mit dem nach dem Mauthnerweg erhaltenem wurde bewiesen durch den depressionslosen Mischschmelzpunkt, denselben Brechungs-exponenten und durch folgenden Eutektikumsbefund mit den Mischsubstanzen Salophen und Dicyandiamid:

Schmp.	Substanz	Brech.- Index	Temp.	Schmp. der eutekt. Gemische	
				Mischsubstanz	Temp.
191°	2,2'-Dioxydiphenylsulfon nach A	1,5400	223—225°	Salophen Dicyandiamid	154° 175°
191°	2,2'-Dioxydiphenylsulfon nach B	1,5400	222—223°	Salophen Dicyandiamid	156° 177°

IV. Darstellung des 3,3'-Dioxydiphenylsulfons

A. Aus Diphenylsulfon nach Tassinari

(Bearbeitet von F. Thoma u. H. Zehe)

Das Ausgangsprodukt wird durch Sulfonierung von Benzol mit festem SO_3 (bessere Ausbeute als bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure) gewonnen. Das in Glaskugeln eingeschmolzene, feste SO_3 liefert beim mäßigen Erhitzen einen lebhaften, gleichmäßigen Gasstrom, der in das schwach ge-

kühlte Benzol eingeleitet wird (nur Glasschliffverbindungen sind dabei brauchbar). Zur Nitrierung erwies sich die Anwendung von Nitriersäure (Gemisch von konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4) besser als Salpetersäure allein, wie sie Gericke anwandte. In etwa 70%iger Ausbeute wird das aus Eisessig oder viel Äthanol umkrystallisierbare, bei 197—198° schmelzende 3,3'-Dinitrodiphenylsulfon erhalten.

4,246 mg Subst.: 7,288 mg CO_2 , 1,005 mg H_2O . -- 8,437 mg Subst.: 0,684 ccm N (18°, 714 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	Ber. C 46,75	H 2,62	N 9,09
	Gef. „ 46,84	„ 2,65	„ 8,94

Die von Hefelmann geübte Reduktion dieses Dinitrokörpers ergab keine befriedigenden Ergebnisse. Am besten erwies sich schließlich folgende Methode: Das Dinitrodiphenylsulfon wird mit der etwa 20-fachen Menge mit trockenem Ammoniak gesättigten Äthanols versetzt, wobei es sich zum größten Teil löst. Dann wird 1—2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, wobei die Lösung schließlich dunkelbraun wird. Anschließend erhitzt man am Wasserbad auf etwa 60°. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure (1:3) neutralisiert. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert. Durch Extraktion mit Alkohol wird der Aminokörper vom beigemengten Schwefel befreit. Die alkoholische Lösung bringt man i. V. zur Trockne, die erhaltene Trockensubstanz wird mit viel Wasser und etwas Tierkohle einige Male ausgekocht. Beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösungen scheidet sich das 3,3'-Diaminodiphenylsulfon in Nadeln aus. Schmp. 168—169°. Ausbeute 70% d. Th.

5,113 mg Subst.: 0,517 ccm N (18°, 722 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	Ber. N 11,28	Gef. N 11,27
--	--------------	--------------

Hefelmann diazotiert den Diaminokörper mit gasförmiger salpetriger Säure. Besser erwies sich die übliche Methode mit Natriumnitrit und Salzsäure. Die Verkochung zum Oxykörper wird bei etwa 60° vollzogen. Vom entstandenen Harz wird abgessen, mit Tierkohle aufgeköcht, heiß filtriert. Die sich abscheidenden Krystallnadeln werden nach nochmaligem Umkrystallisieren farblos. Schmp. 191—192°. Das 3,3'-Dioxydiphenylsulfon ist i. V. praktisch nicht sublimierbar.

4,243 mg Subst.: 8,957 mg CO₂, 1,494 mg H₂O. — 4,424 mg Subst.:
4,068 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	Ber. C 57,59	H 4,03	S 12,81
	Gef. „ 57,60	„ 3,94	„ 12,63

Die Nichtidentität dieses Körpers mit dem nach III., B dargestellten erweisen der Mischschmelzpunkt, der eine Depression von etwa 30° zeigt, die verschiedenen Brechungsexponenten und die verschiedenen Schmelzpunkte der eutektischen Gemische mit den Mischsubstanzen Salophen und Dicyandiamid:

Schmp.	Substanz	Brech.-Index	Temp.	Schmp. der eutekt. Gemische	
				Mischsubstanz	Temp.
191—192°	3,3'-Dioxydiphenylsulfon	1,5700	220—222°	Salophen	149°
				Dicyandiamid	160°
191°	2,2'-Dioxydiphenylsulfon	1,5400	222—228°	Salophen	156°
				Dicyandiamid	177°

Zur Methylierung wird 1 g des Dioxykörpers in 10 ccm 2n-NaOH gelöst und mit 2,5 g Dimethylsulfat nach und nach versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln wird nach neuerlichem Zusatz von wenig Natronlauge 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt erstartet beim Erkalten. Aus wenig Alkohol wird umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Das 3,3'-Dimethoxydiphenylsulfon krystallisiert in wasserhellen, prismatischen Säulen. Schmp. 88°.

4,660 mg Subst.: 10,346 mg CO₂, 2,134 mg H₂O. — 4,578 mg Subst.:
7,807 mg AgJ.

C ₁₄ H ₁₄ O ₄ S	Ber. C 60,41	H 5,07	CH ₃ O 22,30
	Gef. „ 60,59	„ 5,13	„ 22,54

Zur Acetylierung wird 1 g Dioxydsulfon in 5 ccm Eisessig gelöst und in einem Schliffkölbchen mit 1,6 g Acetylchlorid unter Rückfluß 2 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die klare Lösung wird auf etwa 50 g Eis gegossen. Die erstarrte Masse wird abfiltriert, unter Tierkohlenzusatz aus Äthanol (nur kurz erhitzen) umkrystallisiert und so in farblosen, derben Prismen, die bei 102° schmelzen, erhalten. Ausbeute am 3,3'-Diacetoxydiphenylsulfon 1 g.

4,230 mg Subst.: 8,897 mg CO₂, 1,625 mg H₂O. — 5,017 mg Subst.:
2,973 ccm n/100-KOH.

C ₁₆ H ₁₄ O ₆ S	Ber. C 57,48	H 4,22	CH ₃ .CO 25,75
	Gef. „ 57,40	„ 4,30	„ 25,51

Dimethoxy- und Diacetoxykörper geben mit den nach IV., B gewonnenen depressionslose Mischschmelzpunkte, nach dem Mischen mit den nach III. B dargestellten zeigen sich beim Schmelzen Depressionen.

B. Aus m-Jodanisol und m-Thioguajakol

m-Jodanisol und m-Thioguajakol werden aus m-Anisidin dargestellt, so wie die o- und p-Isomeren aus den entsprechenden Anisidinen. Das unter dem kondensierenden Einfluß von Kupferbronze bei 235—240° in Analogie zur 2,2'-Reihe in etwa 80%-iger Ausbeute erhältliche 3,3'-Dimethoxydiphenylsulfid stellt ein dickliches, farbloses Öl dar, das im Vakuum (10 mm Hg) bei 215° destilliert. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung in üblicher Weise wird das 3,3'-Dimethoxydiphenylsulfon erhalten. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol 89°. Es ist identisch mit dem unter IV. B erhaltenem, analogen Produkt (depressionsloser Mischschmelzpunkt). Die Entmethylierung wird durch Aluminiumchlorid in Xylollösung in üblicher Weise durchgeführt. Im Gegensatz zum 2,2'- und 4,4'-Isomeren konnte hier aus der Xylolschicht kein Sulfon isoliert werden. Die größere Wasserlöslichkeit bedingte, daß das Sulfon aus der abgetrennten Wasserlösung nach dem Erkalten in langen Nadeln ausfiel. Dieser größeren Löslichkeit wegen versagte auch das Umfällen mit Alkohol-Wasser. Statt dessen wird das verharzte Rohprodukt mit viel Wasser und wenig Natronlauge unter Zusatz von Tierkohle ausgekocht und das 3,3'-Dioxydiphenylsulfon daraus durch Salzsäure frei gemacht (Ausbeute etwa 65%). Schmp. 192—193°. Der Körper ist dem nach IV. A erhaltenem Sulfon identisch, ebenso wie der in nahezu theoretischer Ausbeute gewinnbare Diacetoxykörper dem dort genannten identisch ist.

V. Darstellung des 2,4'-Dioxydiphenylsulfons

(Bearbeitet von H. Grüner und M. Novak-Arienti)

Die Kondensation zum 2,4'-Dimethoxydiphenylsulfid gelingt gleicherart, ob man nun p-Thioguajakol mit o-Jodanisol oder o-Thioguajakol mit p-Jodanisol in üblicher Weise kuppelt. Da der mit Äther extrahierte Destillationsrückstand nach dem Abdampfen des Äthers vielfach nicht fest wird, sondern als ölig-schmierige Masse zurückbleibt, ist es nötig, im Vakuum zu destillieren (etwa 213° bei 12 mm). Das Destillat erstarrt dann in der Kälte. Ausbeute 60—80% d. Th. Aus

Alkohol werden weiße, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 45—46° schmelzen, erhalten.

4,071 mg Subst.: 10,201 mg CO₂, 2,0,90 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂S Ber. C 68,24 H 5,73 Gef. C 68,38 H 5,75

Das auf üblichem Weg in 80—90%iger Ausbeute erhältliche Oxydationsprodukt dieses Sulfides, das 2,4'-Dimethoxydiphenylsulfon krystallisiert aus Äthanol in feinen Nadeln, die bei 124—125° schmelzen. Es ist dem unter I. gewinnbaren Dimethoxydiphenylsulfon identisch.

4,152 mg Subst.: 9,209 mg CO₂, 1,839 mg H₂O. — 4,307 mg Subst.: 7,281 mg AgJ.

C₁₄H₁₁O₄S Ber. C 60,41 H 5,07 CH₃O 22,30
Gef. „ 60,53 „ 4,96 „ 22,34

Aluminiumchlorid entalkyliert dieses Produkt zum 2,4'-Dioxydiphenylsulfon. Die Ausbeute beträgt hier allerdings nur die Hälfte der sonst üblichen, das sind etwa 30%. Das Sulfon läßt sich gut aus heißem Wasser umkrystallisieren und ist im Vakuum sublimierbar. Schmp. 183—184°. Es ist dem bei der Phenolsulfurierung unter I. beschriebenen unsymmetrischen Dioxysulfon identisch. Sein Acetylprodukt schmilzt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 134—135°.

4,537 mg Subst.: 3,200 mg BaSO₄. — 4,509 mg Subst.: 2,709 ccm n/100-KOH.

C₁₆H₁₄O₆S Ber. S 9,59 CH₃.CO 25,75
Gef. „ 9,69 „ 25,86

VI. Darstellung des 2,3'-Dioxydiphenylsulfons

Auch hier wurde das erste Kondensationsprodukt der Reihe, das 2,3'-Dimethoxydiphenylsulfid entweder aus o-Thioguajakol und m-Jodanisol oder aus m-Thioguajakol und o-Jodanisol gewonnen. Es kann aus Äthanol umkrystallisiert werden, nachdem es zweckmäßig vorher vakuumdestilliert worden war (10 mm Druck, 215—217°). Schmp. 79°.

4,071 mg Subst.: 10,221 mg CO₂, 2,075 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₂S Ber. C 68,24 H 5,73 Gef. C 68,51 H 5,70

In 90%iger Ausbeute läßt sich aus diesem Sulfid durch Permanganatoxydation (Oxydationsdauer 4 $\frac{1}{2}$ Stunden) das 2,3'-Dimethoxydiphenylsulfon erhalten. Nadeln aus Alkohol. Schmp. 122,5—123°.

4,335 mg Subst.: 9,619 mg CO₂, 1,931 mg H₂O. — 4,570 mg Subst.: 7,647 mg AgJ.

C ₁₁ H ₁₁ O ₄ S	Ber. C 60,41	H 5,07	CH ₃ O 22,30
	Gef. „ 60,55	„ 4,99	„ 22,12

Zur Gewinnung des 2,3'-Dioxydiphenylsulfons wird nach dem Erhitzen mit Aluminiumchlorid in xylolischer Lösung und nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure am besten die ganze Reaktionsmasse (also ohne Xylolschicht und wäßrige Lösung zu trennen) mit Wasser mehrmals ausgekocht, vom Harz abfiltriert und eingedampft. So ist das Sulfon in 60 bis 65%iger Ausbeute erhältlich. Die ausgeschiedenen Nadeln werden zur Reinigung umgefällt (Lauge-Säure) und schließlich aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 127°.

4,531 mg Subst.: 9,599 mg CO₂, 1,582 mg H₂O. — 4,067 mg Subst.: 3,702 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	Ber. C 57,59	H 4,03	S 12,81
	Gef. „ 57,81	„ 3,91	„ 12,50

Das 2,3'-Dioxydiphenylsulfon ist im Vakuum nicht sublimierbar. Das reine 2,3'-Diacetyoxydiphenylsulfon, wie alle analogen Acetyl-derivate in theoretischer Ausbeute erhältlich, schmilzt bei 108,6°. Es ist im Alkohol sehr leicht löslich.

5,259 mg Subst.: 3,081 ccm n/100-KOH.

C ₁₆ H ₁₄ O ₆ S	Ber. CH ₃ .CO 25,75	Gef. CH ₃ .CO 25,22
--	--------------------------------	--------------------------------

VII. Darstellung des 3,4'-Dioxydiphenylsulfons

p-Thiogujakol und m-Jodanisol werden zum 3,4'-Dimethoxydiphenylsulfid kondensiert, das ölig in etwa 80%iger Ausbeute anfällt. Es wird bei 215—217° (10 mm) vakuumsublimiert und so als farbloses Öl erhalten, das bei -17° dicklich wird, ohne zu erstarren. Diese Destillation bereitet einige Schwierigkeiten, auch ist das Öl nicht ganz analysenrein zu erhalten, ist aber zur Weiterverarbeitung brauchbar. In üblicher Weise oxydiert, wird daraus in nahezu theoretischer Ausbeute, das durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol gereinigte, methylierte Dioxysulfon erhalten. Schmp. 89,5°.

4,896 mg Subst.: 8,369 mg AgJ.

C ₁₁ H ₁₄ O ₃ S	Ber. CH ₃ O 22,30	Gef. CH ₃ O 22,59
--	------------------------------	------------------------------

Einige Schwierigkeiten bereitete nun die Reingewinnung des 3,4'-Dioxydiphenylsulfons. Zunächst wird, wie in allen

anderen Fällen mit Aluminiumchlorid entmethyliert. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure-Eis erstarrt das Reaktionsgut zu harzartigen, teilweise schmierigen Brocken, die filtrierbar sind. Das Auskochen dieser Brocken mit Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure führt zu öligen Suspensionen, die im günstigsten Fall erst nach Tagen fest werden. Es hat sich zweckmäßig erwiesen, das Öl mit Äther aufzunehmen und den nach dem Verdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand nun aus verd. Salzsäure umzukristallisieren (60% Ausbeute). Zur endgültigen Reinigung wird in der Wärme in genügend Salzsäure gelöst. Beim langsamen Abkühlen tritt milchige Trübung auf, die durch Verdünnen mit Wasser in eine schwache Opalescens übergeführt wird. Nach 24-stündigem Stehen (Impfen) werden schließlich farblose Krystalle erhalten, die bei 163,5° schmelzen. Das 3,4'-Dioxydiphenylsulfon ist auch aus Xylol umkristallisierbar, wird so aber nicht rein erhalten. Es ist das in Wasser am leichtesten lösliche aller hier beschriebenen 3,4'-Dioxydiphenylsulfone. Es ist nicht sublimierbar.

4,314 mg Subst.: 9,161 mg CO₂, 1,540 mg H₂O. — 4,733 mg Subst.: 4,285 mg BaSO₄.

C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	Ber. C 57,59	H 4,03	S 12,81
	Gef. „ 57,95	„ 4,00	„ 12,44

Bei der Acetylierung dieses Sulfons mit Acetylchlorid soll nur sehr wenig Eisessig verwendet werden. Die Ausbeute an 3,4'-Diacetyldiphenylsulfon ist theoretisch. Es ist das am leichtesten alkohol-lösliche Acetylprodukt, das aber so wie alle übrigen keine Neigung zur Abspaltung seiner Acetylgruppen zeigt. Schmp. 93°.

4,822 mg Subst.: 2,907 ccm n/100-KOH.

C ₁₀ H ₁₄ O ₆ S	Ber. CH ₃ .CO 25,75	Gef. CH ₃ .CO 26,01
--	--------------------------------	--------------------------------