

Studien über Arylsulfochloride, II.

Von

Erich Gebauer-Fülneegg, Eugen Riesz und Siegfried Ilse

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1928)

Nachdem bei der Reaktion zwischen Jodnatrium und Benzolsulfochlorid in acetonischer Lösung als Endprodukte lediglich benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyldisulfon gefaßt worden war¹, die gesuchten Arylsulforadikale jedoch nicht erhalten werden konnten, sollte in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen werden, bei entsprechender Substitution der Arylsulfochloride die Existenzfähigkeit derartiger Radikale auf dem genannten Wege weiters zu prüfen. Naheliegend war es, insbesondere die linearen Derivate mit substituierter *p*-Stellung zur Sulfogruppe für die geplanten Reaktionen heranzuziehen, da Radikalbildung durch stärkere Belastung eines der 6 Schwefelvalenzen eher möglich erschien. *p*-Toluolsulfochlorid und Biphenyl-*p*-monosulfochlorid dienten als Ausgangsmaterial in Erwartung, bei diesen graduell verschieden beschwerten Körpern einen eventuellen Einfluß der Substituenten verfolgen zu können. Bei der Darstellung des Biphenylmonosulfochlorids wurde allerdings insofern Schwierigkeiten begegnet, als oft an dessen Stelle das bereits von Gabriel und Deutsch² beschriebene Biphenyldisulfochlorid erhalten wurde. Die schon von Engelhardt und Latschinoff³ beschriebene Unbeständigkeit des Kaliumsalzes der Biphenylmonosulfosäure gegen Temperaturerhöhung kann wohl als Ursache dieses Befundes angesehen werden. Es wurde daher nach besseren Darstellungsbedingungen dieser Säure gesucht und dieselben durch Sulfurierung mittels konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei etwa 50° C gefunden. Über dieses Verfahren soll von anderer Seite ebenfalls noch berichtet werden. Danach wird die Säure in einer 90% der Theorie übersteigenden Ausbeute erhalten und kann nach dem Trocknen unter Vermeidung von Temperaturerhöhung leicht in das entsprechende Biphenylmonosulfochlorid vom Schmelzpunkt 115° übergeführt werden. Über ein anderes Darstellungsverfahren, welches im hiesigen Laboratorium bei den systematischen Untersuchungen der Wechselwirkung von Chlor-

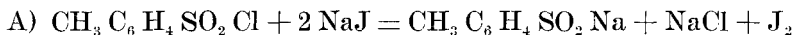
¹ M. 47, 185 (1926); C. 27, I. 754.

² B. 13, 386 (1830).

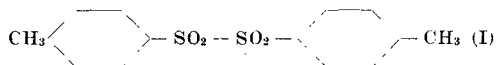
³ Z. f. Ch. 14, 259 (1871).

sulfonsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgefunden wurde, soll ebenfalls noch an anderer Stelle berichtet werden.

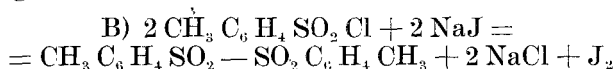
Bei der Einwirkung von Jodnatrium in acetonischer Lösung auf *p*-Toluolsulfochlorid wurde zunächst toluolsulfinsaures Natrium gefaßt, dessen Entstehung sich nach der Gleichung:



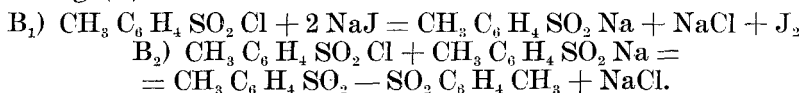
erklärt. Das toluolsulfinsaure Natrium wurde durch Überführung in die freie Säure vom Schmelzpunkte 84° identifiziert. Die *p*-Toluolsulfinsäure wurde zum erstenmal von Otto und Gruber¹ durch Reduktion von *p*-Toluolsulfochlorid mittels Natriumamalgam hergestellt. Es wurde hiebei auch in Analogie zu der erwähnten, bereits ausgeführten Arbeit Di-*p*-tolyl-disulfon (I)



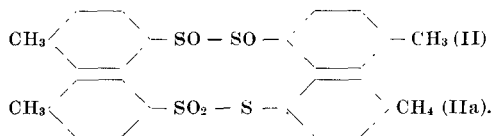
vom Schmelzpunkt 212° erhalten, dessen Entstehung nach der Gleichung:



zu erklären ist. Das Di-*p*-tolyl-disulfon wurde zum erstenmal von Kohler und Macdonald² durch Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf toluolsulfinsaures Natrium erhalten. Bei Berücksichtigung dieser Herstellungsmethode des Di-*p*-tolyl-disulfons kann man die oben aufgeschriebene Bruttoformulierung (B) auch durch Stufenreaktionen erklären:



Außer diesen beiden Reaktionsprodukten (Toluolsulfinsäure und Di-*p*-tolyl-disulfon) wurde auch das Di-*p*-tolyl-disulfoxyd (II) vom Schmelzpunkt 78° erhalten.



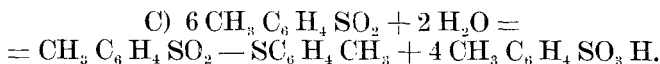
Dieses Sulfoxyd hat C. Märker³ als erster bei der Oxydation von *p*-Mercaptotoluol mittels Salpetersäure erhalten und hiebei die beiden oben angeführten Formulierungen in Betracht gezogen.

¹ A. 142, 92 (1867).

² Am. 22, 222; Beilstein, Erg.-Bd. II, 487.

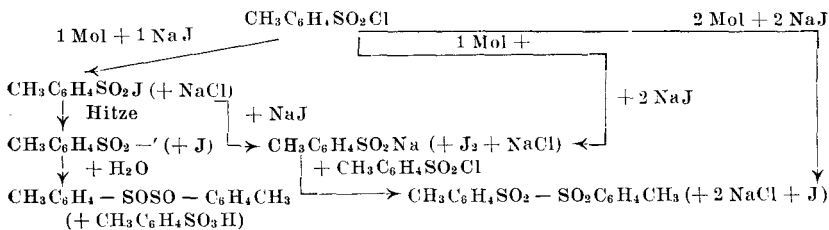
³ A. 136, 83 (1865).

Später wurde das erwähnte Disulfoxyd von R. Otto und J. Tröger¹ aus den von ihnen aus toluolsulfinsaurem Natrium und Jod dargestellten *p*-Toluolsulfojodid durch Einwirkung von Wasser, bzw. von Alkohol erhalten. Diese Darstellungsmethode hat für die vorliegende Arbeit das größte Interesse; die genannten Autoren erklären nämlich die Entstehung dieser Verbindung beim Erhitzen des Toluolsulfojodids mit Wasser durch die Annahme, daß durch die Wärme ein Teil des Jodids zu Jod und dem Radikal $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ dissoziiert, daß dieses sich aber unter dem Einfluß von Wasser nach der Reaktionsgleichung (C) sofort in die Sulfonsäure und das Disulfoxyd verwandelt:



Im Hinblick darauf könnte das Auftreten des Disulfoxyds im Verlauf der vorliegenden Arbeit als Stütze für einen Reaktionsverlauf dienen, bei welchem ein Sulforadikal intermediär auftritt. Danach würde auch die Bildung des toluolsulfinsauren Natriums nicht direkt nach der Gleichung A, sondern stufenweise über ein Radikal verlaufen.

Zur besseren Einsicht soll ein Schema den möglichen Reaktionsverlauf zwischen Jodnatrium und Toluolsulfochlorid veranschaulichen.

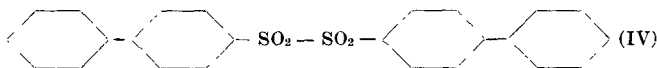


Daß alle diese Reaktionen, die übrigens nebeneinander zu verlaufen scheinen, sich nicht quantitativ abspielen, beweist schon der Umstand, daß eine ziemlich erhebliche Menge *p*-Toluolsulfochlorid, also Ausgangsmaterial, zurückgewonnen wurde.

Da, wie bereits erwähnt, eine brauchbare Methode zur Darstellung des Biphenylmonosulfochlorids gegeben war, konnte nun auch in diesem Falle, ähnlich wie beim *p*-Toluolmonosulfochlorid, die Einwirkung von Jodnatrium untersucht werden. Hierbei wurden analog wie beim Versuch in der Toluolreihe die Biphenylmonosulfonsäure und das Di-biphenyl-*p*-disulfon erhalten. Auch Biphenylmonosulfochlorid konnte in nicht unbeträchtlichem Ausmaße zurückgewonnen werden. Jedenfalls können die bei der Einwirkung von Jodnatrium auf Biphenylmonosulfochlorid sich abspielenden Reaktionen analog denen

¹ B. 24, 480 (1891).

der Toluolreihe formuliert werden. Die Biphenylmonosulfinsäure vom Schmelzpunkt 70° ist eine schon bekannte Verbindung durch Reduktion einer ätherischen Lösung von Biphenylmonosulfochlorid mittels Natriumamalgam hergestellt. Das bisher und wurde zum erstenmal von S. Gabriel und A. Deutsch¹ unbekannt Di-biphenyl-*p*-disulfon vom Schmelzpunkte 214°



wurde durch Analysen als solches identifiziert, anderseits konnte es mittels alkoholischer Kalilauge in ein Gemisch von Sulfonat und Sulfinat zerlegt werden. Diese Instabilität gegenüber alkoholischer Lauge ist für Disulfone ganz allgemein charakteristisch und auch in der Literatur erwähnt². Es soll nicht unbemerkt bleiben, daß das Di-biphenyl-*p*-disulfon fast den gleichen Schmelzpunkt (214°) hat, wie das von S. Gabriel und A. Deutsch beschriebene Biphenylsulfon (Schmelzpunkt $214-216^{\circ}$), von welchem es aber auf Grund der Analysenresultate sowie des beschriebenen chemischen Verhaltens und des Mischschmelzpunktes (Depression ca. 12°) absolut verschieden ist. Obwohl das Biphenylmonosulfochlorid infolge seiner schweren Belastung zur Isolierung eines Radikals eher prädestiniert erschien, gelang es auch in diesem Falle nicht, ein solches zu fassen.

Das Ergebnis der Untersuchung der Einwirkung von Jodnatrium auf *p*-Toluolsulfochlorid, bzw. Biphenylmonosulfochlorid steht also in vollkommener Parallele zu den seinerzeitigen Untersuchungen am Benzolsulfochlorid: Arylsulfinsäure und Aryldisulfon neben unverändertem Ausgangsmaterial sind die Hauptprodukte der Reaktion. Arylsulforadikale konnten auch hier nicht gefaßt werden.

Trotz dieser negativen Ergebnisse sollen jedoch Studien über die Dissoziation der Aryldisulfone zur Klärung der Frage der Existenzfähigkeit solcher Radikale im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Versuchsteil.

Einwirkung von Jodnatrium auf *p*-Toluolmonosulfochlorid.

Ein Zehntel Mol *p*-Toluolmonosulfochlorid vom Schmelzpunkt 68° wurde in Aceton, das mit Kaliumkarbonat sorgfältig getrocknet war, gelöst und mit einer Lösung von einem Zehntel Mol Jodnatrium in Aceton versetzt. Schon beim Zusammengießen der beiden Flüssigkeiten trat unter Jodabscheidung Braunfärbung auf. Das Reaktionsgemisch wurde nun 24 Stunden sich selbst überlassen. Aus der dunklen Flüssigkeit war unterdessen ein hell gefärbter Niederschlag ausgefallen, der abgesaugt wurde. Der Niederschlag, der zur Entfernung der Jodverunreinigung

¹ B. 13, 388 (1880).

² Beilstein, Erg.-Bd. II, 487, J. pr. 63, 171 (1901), C. 01, I, 450.

mit Aceton gewaschen wurde, war wasserlöslich. Kochsalz konnte in reichlichen Mengen festgestellt werden. Der helle Niederschlag zeigte beim Glühen Verkohlungserscheinungen (Nachweis organischer Substanz) und ferner reagierte der Glührückstand auch alkalisch; es war folglich nabeliegend, daß neben Kochsalz auch das Na-Salz einer organischen Säure vorliege. Um dieselbe in Freiheit zu setzen, wurde der gesamte helle Niederschlag in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit geglühtem Glaubersalz getrockneten Lösung krystallisierte nach Abdunsten des Äthers eine schwefelhaltige, halogenfreie Substanz, welche durch ihren Schmelzpunkt von 84° und auch durch ihre chemischen Eigenschaften als Toluolsulfinsäure erkannt wurde. Die nach dem Abfiltrieren vom hellen Niederschlag verbleibende dunkle Acetonlösung wurde in zwei Hälften geteilt. Der eine Teil wurde mit überschüssigem Wasser versetzt, worauf ein gelblich gefärbter Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt und zu seiner Reinigung nach den im folgenden beschriebenen Methoden verfahren. Zunächst wurde der gelbliche Niederschlag mit einer Natriumthiosulfatlösung aufgeschlemmt, worauf ein rein weißes Produkt zurückblieb, von welchem schon beim Digerieren mit Äther in der Kälte ein Teil sehr leicht löslich war. Der in Äther gegangene Teil wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Ausgangsmaterial (Toluolsulfochlorid) erkannt, der in Äther schwer lösliche Teil auf Grund des Schmelzpunktes von 212° als Di-*p*-tolyldisulfon, welches zum erstenmal von Kohler und Macdonald¹ hergestellt worden war. Letzgenannte Verbindung ist ganz unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in Aceton. Auf Grund der besprochenen Ergebnisse könnte angenommen werden, daß der gelbliche Niederschlag aus einem durch Jod verunreinigten Gemisch vom Ausgangsmaterial und Di-*p*-tolyldisulfon besteht. Wurde der gelbe Niederschlag statt mit Natriumthiosulfat mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, so war das Resultat analog, indem ein Gemisch von Di-*p*-tolyldisulfon und Ausgangsmaterial zurückblieb, während aus der violett gefärbten Schwefelkohlenstofflösung Ausgangsmaterial (Toluolsulfochlorid), soweit es in Lösung gegangen war, auskrystallisierte. Wurde jedoch der Niederschlag statt mit Schwefelkohlenstoff mit Alkohol gewaschen, dann blieb nur das Di-*p*-tolyldisulfon vom Schmelzpunkt 212° zurück, während aus dem alkoholischen Filtrat eine Verbindung auskrystallisierte, die nach weiterem Umkrystallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 78° zeigte. Dieser Schmelzpunkt war identisch mit dem des bereits bekannten, in der Literatur vielfach beschriebenen Di-*p*-tolyldisulfoxyds. Auch die Analysen der im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{14}O_2S_2$ eines Di-*p*-tolyldisulfoxyds berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4.609 mg Substanz lieferten	10.184 mg CO ₂ ,	2.297 mg H ₂ O
5.379 „ „ „	11.865 „ CO ₂ ,	2.655 „ H ₂ O
0.1491 g „ „	0.2435 BaSO ₄	
Ber. für C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S ₂ =	C 60.33,	H 5.07, S 23.5
Gef.	= C 60.26, 60.16,	H 5.57, 5.52, S 22.89.

Das Auftreten des Disulfoxyds nach dem Waschen mit Alkohol läßt die Möglichkeit offen, daß der gelbliche Niederschlag nicht nur aus einem Gemisch von Di-*p*-tolyldisulfon und Toluolsulfochlorid besteht, sondern daß auch Toluolsulfojodid beigemischt war, denn nach R. Otto und J. Tröger¹ entsteht aus dem Toluolsulfojodid beim Behandeln mit Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge, Disulfoxyd. Dasselbe könnte allerdings auch aus dem Toluolsulfochlorid beim Behandeln mit Alkohol entstanden sein.

Wie früher erwähnt, war nur ein Teil des nach Abfiltrieren des zuerst ausgefallenen Niederschlages verbleibenden Filtrates mit Wasser ausgefällt worden. Im anderen Teil wurde das Aceton im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit sehr viel Äther in der Hitze extrahiert. Nach dem Abkühlen wurde der braun gefärbte Äther mit einer wässrigen Thiosulfatlösung entfärbt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen abgedampft, worauf geringe Mengen Di-*p*-tolyldisulfon und Ausgangsmaterial (Toluolsulfochlorid) auskrystallisierten.

¹ Am. 22, 222.

¹ B. 24, 480 (1891).

Einwirkung von Jodnatrium auf Diphenylmonosulfoclorid.

Ein Zehntel Mol Diphenylmonosulfoclorid vom Schmelzpunkt 115° wurde in Aceton, das mit Kaliumcarbonat sorgfältigst getrocknet war, gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von einem Zehntel Mol Jodnatrium versetzt. Wie beim entsprechenden Versuche der Toluolreihe verfärbte sich auch hier die Lösung, nachdem sie 24 Stunden gestanden war, dunkelbraun. Der sich inzwischen abgeschiedene hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt, von anhaftendem Jod durch Waschen mit Aceton befreit und darauf mit Wasser in der Wärme digeriert, wobei ein gelblich gefärbter Rückstand verblieb. In der wässrigen Lösung wurde einerseits Kochsalz nachgewiesen, anderseits nach Ansäuern und Ausäthern die freie Diphenylmonosulfinsäure vom Schmelzpunkt 70° . Diese Säure war zum erstenmal von S. Gabriel und R. Deutsch¹ hergestellt worden. Der erwähnte gelbliche Rückstand war in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich und konnte aus Chloroform umkrystallisiert werden, worauf ein konstanter Schmelzpunkt von $214-216^{\circ}$ beobachtet wurde. Diese Verbindung gab, im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{24}H_{18}O_4S_2$ eines Di-biphenyldisulfons berechneten in guter Übereinstimmung standen.

4·527 mg Substanz lieferten	11·072 mg CO_2 ,	1·947 mg H_2O
4·303 " " "	10·403 " CO_2 ,	1·809 " H_2O
4·816 " " "	11·675 " CO_2 ,	1·990 " H_2O
0·1534 g " "	0·1666 g $BaSO_4$.	

Ber. für $C_{24}H_{18}O_4S_2 = C\ 66\cdot32, H\ 4\cdot18, S\ 14\ 77$

Gef. $C\ 66\cdot70, H\ 4\cdot81, S\ 14\cdot91$

$C\ 65\cdot89, H\ 4\cdot69$

$C\ 66\cdot12, H\ 4\cdot62.$

Das nach dem Absaugen des ursprünglich ausgefallenen Niederschlages verbleibende acetonische Filtrat wurde nun auch wieder in zwei Hälften geteilt. Die eine wurde mit Wasser ausgefällt und der entstandene voluminöse braune Niederschlag abgesaugt, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus der violett gefärbten Schwefelkohlenstofflösung krystallisierte eine bei 114° schmelzende Verbindung aus, die durch Mischschmelzpunkt als Ausgangsmaterial erkannt wurde. Ungelöst in Schwefelkohlenstoff blieben geringe Mengen des bei 214° schmelzenden Disulfons.

Es wurde nun die früher erwähnte zweite Partie des acetonischen Filtrats im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet, der Rückstand mit Äther digeriert. Aus der auf diese Weise erhaltenen ätherischen Lösung, die mit wässrigem Natriumthiosulfat von Jod befreit worden war, krystallisierte beim Abdunsten des Äthers auch das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 115° aus. Der nicht in Äther gegangene Anteil wurde als Di-biphenyldisulfon vom Schmelzpunkt 214° erkannt. Diese letztgenannte Verbindung, für deren Konstitution sowohl die Analysen als auch die Herstellungsart beweiskräftig wären, sollte nun überdies auch noch durch ihr chemisches Verhalten charakterisiert werden. Zu diesem Zwecke wurde das Disulfon in 15%iger alkoholischer Lauge aufgeschlemmt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich alles gelöst (beim Eingießen in Wasser fiel nichts mehr aus), worauf angesäuert und ausgeäthert wurde. Aus dem ätherischen Filtrat gelang es, nach Abdunsten des Äthers, wenn auch nur geringe Mengen eines bei 138° schmelzenden Körpers zu isolieren, der durch Mischschmelzpunkt als freie Diphenylmonosulfosäure erkannt wurde. Dieselbe wurde am hiesigen Institut von anderer Seite zum erstenmal hergestellt, worüber noch, wie bereits erwähnt, berichtet werden soll.

¹ B. 13, 388 (1880).