

# Über schwefelhaltige, alkaliorganische Verbindungen

Von

Karl Fuchs

Im Experimentellen zum Teil gemeinsam mit Fritz Breuer

Aus dem Ersten Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, aus aromatischen Sulfoxyden alkaliorganische Verbindungen darzustellen. Gleichzeitig sollte untersucht werden, ob dieser vierwertige Schwefel zur Radikalbildung, ähnlich dem Carbonylkohlenstoff und dem Kohlenstoff in Hexaaryläthanen, befähigt ist. Beide Körperklassen zeigen in einer Reihe von Umsetzungen Ähnlichkeiten, wie dies beispielsweise die Ausführungen von Hinsberg<sup>1</sup>, Pummerer<sup>2</sup> sowie Baeyer und Piccard<sup>3</sup> darlegen. Diese Analogien beziehen sich jedoch nur auf ganz bestimmte Reaktionen, so daß es nicht möglich ist, allgemein die Reaktionsverläufe bei Ketonen auf Sulfoxyde zu übertragen. Während man leicht aus Ketonen und Grignardschen Verbindungen zu den tertiären Karbinolen gelangt, war die Darstellung von Sulfoniumverbindungen aus aromatischen Sulfoxyden und Grignardschen Verbindungen Hepworth und Clapham<sup>4</sup> nicht gelungen. Schorigin<sup>5</sup> und Schlubach<sup>6</sup> haben durch Einwirkung von Alkaliarylen auf Ketone tertiäre Karbinole erhalten. Es schien von Interesse, die Einwirkung der reaktionsfähigsten metallorganischen Verbindungen auf die relativ indifferenten Sulfoxyde zu untersuchen. Bei solchen Umsetzungen war es denkbar, analog den Arbeiten von Schorigin und Schlubach, zu Triarylsulfonium-Natriumverbindungen zu gelangen. Die Umsetzung erfolgt jedoch, allem Anschein nach, in einem anderen Sinn.

Die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, daß Alkaliaryl und Alkalibenzyl mit Sulfoxyden unter Bildung tiefgefärbter, luftempfindlicher, alkaliorganischer Verbindungen reagieren. Hierbei wurde die von W. Schlenk<sup>7</sup> eingeführte Methode zur Bearbeitung derartiger hochempfindlicher Substanzen angewandt.

<sup>1</sup> O. Hinsberg, J. prakt. Chem. 85, 1912, S. 337.

<sup>2</sup> R. Pummerer, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 1404.

<sup>3</sup> A. v. Baeyer und Piccard, Ann. 384, 1911, S. 208; Ann. 407, 1915, S. 332.

<sup>4</sup> H. Hepworth und H. W. Clapham, C. 1921, III, S. 1232.

<sup>5</sup> P. Schorigin, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2717.

<sup>6</sup> H. Schlubach, Ber. D. ch. G. 52, 1919, S. 1910.

<sup>7</sup> Houben-Weyl, Methoden d. org. Chem., Bd. IV, S. 957 ff.

Läßt man auf aromatische Sulfoxyde, gelöst in vollkommen absolutem Benzol oder Toluol, bei Zimmertemperatur eine Suspension von Alkaliäthyl einwirken, so tritt letzteres rasch unter Bildung einer tiefroten Lösung in Reaktion. Durch Anwendung gewogener Mengen Sulfoxyd (ein Mol) auf mehr als ein Mol Alkaliäthyl (bestimmt durch Einwaage des betreffenden Quecksilberäthyls<sup>8</sup> und möglichst vollständige Filtration des gelösten Reaktionsproduktes konnte durch Titration mit gestellter, absolut trockener, benzolischer Salzsäure (unter Verwendung einer Wägebipette in Stickstoffatmosphäre) festgestellt werden, daß bei Zimmertemperatur ein Mol Sulfoxyd mit einem Mol Alkaliäthyl in Reaktion treten. Um Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurden die Reaktionsgemische mit trockenem Kohlendioxyd oder Chlorwasserstoff zersetzt. Beide Gase wurden frei von Luft und Feuchtigkeit, mit Stickstoff verdünnt, bis gerade zur Entfärbung und schwach sauren Reaktion der jeweils zu zersetzenden Lösungen oder Suspensionen eingeleitet.

Es bildet sich aus Diphenylsulfoxyd und Natriumäthyl in Benzol als Lösungsmittel ein leicht lösliches, „rotes Reaktionsprodukt“, welches, mit Chlorwasserstoff in der Kälte zersetzt, in der Hauptmenge Diphenylsulfoxyd zurückbildet. Daneben entsteht in geringer Menge Phenyläthylsulfoxyd.

Wird jedoch der analoge Versuch mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, so findet man, nach dem Zersetzen mit Chlorwasserstoff, ungefähr 35% der Theorie an Phenyläthylsulfoxyd neben weniger Diphenylsulfoxyd.

Aus *p*, *p'*-Ditolylsulfoxyd und Natriumäthyl in Toluol entstehen nach dem Zersetzen mit Chlorwasserstoff, analog ungefähr 30 bis 35% Tolyläthylsulfoxyd, neben Ditolylsulfoxyd. Aus Phenyläthylsulfoxyd und Natriumäthyl, in Toluol zur Reaktion gebracht, entsteht analog ein lösliches, etwas heller „rotes Reaktionsprodukt“. Nach Zersetzen der filtrierten Lösung mit Chlorwasserstoff, konnte bei sorgfältigster Aufarbeitung der kristallisierten Zersetzungsprodukte, nur Phenyläthylsulfoxyd und kein Dibenzylsulfoxyd gefunden werden.

Als zweiter Weg zur Aufklärung der so entstandenen Verbindungen, wurden diese mit Kohlendioxyd zur Reaktion gebracht. Die Umsetzungen wurden zumeist bei so tiefen Temperaturen durchgeführt, als es das angewandte Lösungsmittel zuließ, ohne zu erstarren. Sofern die alkaliorganische Verbindung löslich ist, wurden deren klare Filtrate, in jenen Fällen, in denen das Reaktionsprodukt schwerer löslich, dessen vom überschüssigen Alkalimetall abgeschlammte Suspension verwendet. Auf diese Weise fallen zumeist die Alkalisalze von Sulfoxydmonokarbonsäuren aus. In manchen Fällen bilden sich deren kolloidale Lösungen. Diese Salze wurden mit Eiswasser

<sup>8</sup> Versuche ergaben, daß sich die verwendeten Quecksilberäthyle praktisch quantitativ zu den entsprechenden Alkaliäthylen umsetzen.

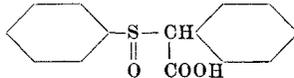
ausgeschüttelt und hierauf ihren klaren, wässerigen Lösungen nach dem Übersichten mit Äther verdünnte Salzsäure vorsichtig zugesetzt. Die in Freiheit gesetzten Säuren wurden mit dem Äther aufgenommen und die ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum bleiben die Karbonsäuren zurück. Durch Umkristallisieren aus Azeton oder Methylazetat werden sie rein erhalten.

Im wasserunlöslichen Anteil der ursprünglichen, schwach alkalischen Reaktionsprodukte nach der Kohlensäurezerersetzung finden sich immer, ähnlich wie bei der Zersetzung mit Chlorwasserstoff, auch kleine Mengen der entsprechenden Sulfoxyde vor. Z. B. bei den folgenden Reaktionen I sehr wenig, bei Ia verhältnismäßig mehr Phenylbenzylsulfoxyd usw.

Die Stellung der Karboxylgruppe gibt hiebei Aufschluß über die Konstitution der schließlich entstandenen alkaliorganischen Verbindung. Es gelang, die Struktur der Säuren durch Synthese und Vergleich ihrer charakteristischen Eigenschaften festzustellen.

So wurden erhalten:

I. Aus Diphenylsulfoxyd und Natriumbenzyl in Benzol bei Umsetzung mit Kohlendioxyd ungefähr 1 bis 3% Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure nachstehender Konstitution neben öligen, sauren Produkten.



Ia. Dieselbe Umsetzung in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, gibt dieselbe Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure in einer Ausbeute von 35 bis 40% der Theorie. Daneben wurde bei dieser Reaktion auch *p*-Benzylbenzoesäure vom Schmelzpunkt 160° gefaßt.

II. Aus Phenylbenzylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol bildet sich bei Umsetzung des „roten Reaktionsproduktes“ mit Kohlendioxyd ebenfalls dieselbe Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure in geringerer Menge.

III. Aus Diphenylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol entsteht ebenfalls eine rotgefärbte, hochempfindliche, schwerer lösliche Verbindung, die bei ihrer Zersetzung mit Kohlendioxyd das Natriumsalz einer schwachen Säure bildet, die, mit verdünnter Essigsäure aus ihrem Salz in Freiheit gesetzt, bisher weder kristallin noch rein zu erhalten war und nach kurzer Zeit anscheinend weitere Umwandlungen erleidet. Die Aufklärung dieser Verbindung, die wahrscheinlich mit den bekannten Diphenylsulfoxydmonokarbonsäuren in keiner nahen Beziehung steht, ist das Ziel noch im Gange befindlicher Versuche.

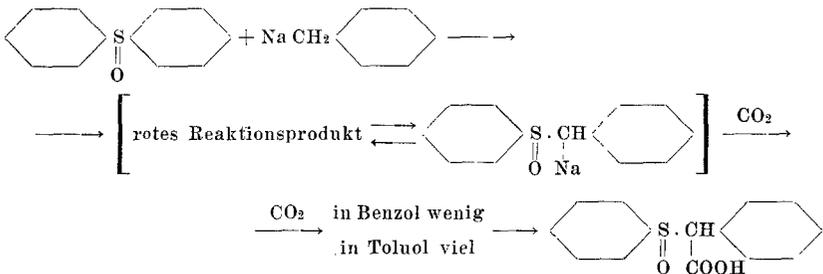
Die bei den oben beschriebenen Umsetzungen erhaltene Phenylbenzylsulfoxydmonokarbonsäure kristallisiert gut aus Azeton oder Methylazetat in farblosen, gedrungenen Kristallen.

Sie ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen schwer löslich, desgleichen in Wasser; von dem sie in der Wärme leicht zersetzt wird. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich scharf bei 142 bis 143°. Hierbei tritt primär Zerfall in Thiophenol und Benzoylameisensäure ein. Durch Oxydation des ersteren entsteht unter Abspaltung von einem Mol Wasser Phenyldisulfid und eine noch nicht aufgeklärte Verbindung. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessig geht die Phenylbenzylsulfoxymonokarbonsäure in die entsprechende Phenylbenzylsulfonmonokarbonsäure über. Diese Verbindung spaltet bei 142 bis 143° ein Mol Kohlendioxyd ab und hinterläßt reines Phenylbenzylsulfon vom Schmelzpunkt 149°.

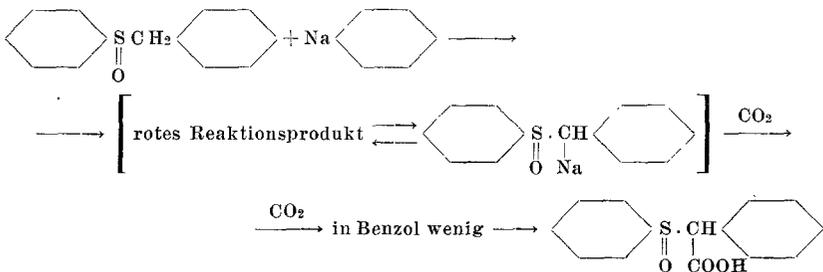
Synthetisch wurde die bisher unbekannte Säure auf folgendem Wege hergestellt: Ein Mol phenylchloroessigsäures Natrium wurde mit einem Mol Natriumthiophenolat, in absolutem Methanol gelöst, zur Reaktion gebracht. Die hierbei fast quantitativ und rein erhaltene Phenylbenzylsulfidmonokarbonsäure vom Schmelzpunkt 102 bis 103°, läßt sich durch vorsichtige Oxydation mit der berechneten Menge Perhydrol in Eisessig oder Azeton zur Phenylbenzylsulfoxymonokarbonsäure vom Zersetzungspunkt 142 bis 143° oxydieren. Bei Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd entsteht die Phenylbenzylsulfonmonokarbonsäure, welche ebenfalls bei 142 bis 143° Kohlendioxyd abspaltet und reines Phenylbenzylsulfon vom Schmelzpunkt 149° hinterläßt.

Die folgenden Formeln mögen den Reaktionsverlauf erläutern:

Zu I:



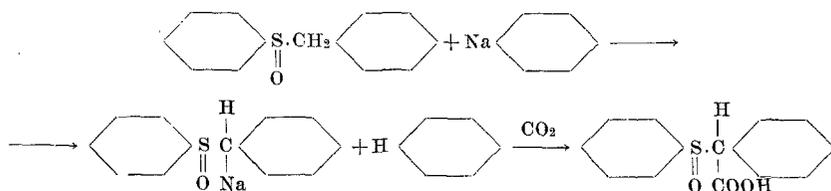
Zu II:



Die Bildung der alkaliorganischen Verbindung beim Reaktionsverlauf II ließe sich zwanglos durch Analogie mit den von Schlenk<sup>9</sup> und Schorigin<sup>10</sup> gefundenen, gegenseitigen Umwandlungen alkaliorganischer Verbindungen erklären. So ist es bekannt, daß sich aus:

Natriummethyl und Benzol, Natriumphenyl und Methan, aus: Natriumphenyl und Toluol, Natriumbenzyl und Benzol, aus: Natriumbenzyl und Diphenylmethan, Diphenylmethylnatrium und Toluol

bilden. Die Reaktion II, welche wie alle oben beschriebenen derartigen Umsetzungen mit deutlich merkbarer positiver Wärmetönung verläuft, könnte durch nachstehende Gleichung, ohne Annahme eines Zwischenproduktes veranschaulicht werden,

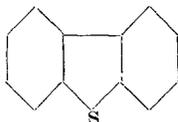


und würde daher analog der Bildung von Diphenylmethylnatrium aus Diphenylmethan und Natriumbenzyl zu formulieren sein. Es ist auch hiebei interessant, daß alkaliorganische Verbindungen existenzfähig sind, bei denen  $\alpha$  ständig zum C-Atom, an welchem das Natrium gebunden ist, zumindest im Endergebnis eine  $\text{S}=\text{O}$ -Gruppe völlig erhalten bleibt.

Die Bildung der alkaliorganischen Verbindung beim Reaktionsverlauf I, sowie der starke Einfluß des Lösungsmittels auf die Ausbeute, läßt sich jedoch mit derartig einfachen Annahmen nicht zureichend erklären<sup>11</sup>.

Einen ganz anderen Verlauf zeigt die Reaktion, wenn die aus Sulfoxyd und Alkaliaryl gebildeten Verbindungen im zuge-schmolzenen Stickstoffgefäß im Lösungsmittel auf ungefähr 80 bis 90° erwärmt werden. So entsteht aus:

a) Diphenylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol unter Entfärbung des Reaktionsproduktes in 50%iger Ausbeute Dibenzothiophen:

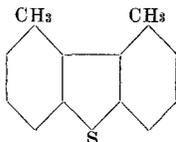


<sup>9</sup> W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. 464, 1928, S. 18.

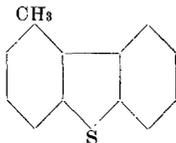
<sup>10</sup> P. Schorigin, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2711, 2723.

<sup>11</sup> Ähnliche rote Lösungen bekommt man bei der Einwirkung von Alkali-metallen auf Sulfoxyde unter bestimmten Bedingungen; hierüber sowie über die Einwirkung anderer alkaliorganischer Verbindungen auf Sulfoxyde haben wir weitere Untersuchungen im Gange.

b) analog aus *p*, *p'*-Ditolylsulfoxyd und Natriumphenyl in Benzol, das bisher unbekannte



aber kein unsymmetrisches



e) aus Diphenylsulfoxyd und Natriumbenzyl in Benzol konnte auch nur Dibenzothiophen, allerdings in geringerer Ausbeute, erhalten werden.

d) aus Phenylbenzylsulfoxyd und Natriumphenyl konnte auf diesem Wege bisher kein Dibenzothiophen hergestellt werden. Letztere Reaktionslösungen sind gegen Erwärmen recht beständig.

Zur Einschränkung der im vorhergehenden beschriebenen Ergebnisse wurde die Einwirkung von Alkaliaryl auf Phenylsulfid und Diphenylsulfon untersucht.

Phenylsulfid wird in 5 bis 10%iger benzolischer Lösung von Natriumphenyl auch bei längerer Einwirkung fast nicht angegriffen. Erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 70 bis 80° tritt Spaltung wie bei den Sauerstoffäthern ein. Doch war hierbei die Reaktion auch unvollständig. Es konnte bei Anwendung von überschüssigem Natriumphenyl immer eine reichliche Menge an reinem Phenylsulfid zurückgewonnen werden.

Bei Einwirkung von Natriumbenzyl in Toluol auf Phenylsulfid wurden ähnliche Verhältnisse gefunden. Es konnte jedoch nicht die geringste Menge von möglicherweise entstandenem Phenylbenzylsulfid entdeckt werden (letzteres ließe sich, nach Oxydation zum Sulfon, gut vom Diphenylsulfon trennen). Als sekundäres Spaltprodukt wurde bei beiden Versuchen Phenyldisulfid nachgewiesen. Weiters konnte zumeist noch daneben das noch unverändert gebliebene Alkaliaryl durch Überführen in Benzoesäure, bzw. Phenyllessigsäure nachgewiesen werden.

Läßt man molare Mengen Diphenylsulfon<sup>12</sup> und Natriumbenzyl in toluolischer Lösung aufeinander einwirken, so bildet sich, ähnlich wie beim Sulfoxyd, eine rote, luftempfindliche Lösung. Mit Chlorwasserstoff bei -60° bis gerade zur Ent-

<sup>12</sup> Die Untersuchung dieses Reaktionsverlaufes ist noch nicht abgeschlossen.

färbung zersetzt, bildet sich neben Diphenylsulfon und etwas Öl eine bei  $178.5^{\circ}$  schmelzende, wohlkristallisierte Substanz, deren Analyse auf eine Verbindung:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S} \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  stimmen.

Phenylbenzylsulfon wurde jedoch nicht gefunden.

Ausführliche experimentelle Angaben werden im Zusammenhang mit anderen erwähnten Versuchen noch veröffentlicht werden.

---