Synthese von Sulfonen aus alkylsulfinsauren Salzen mittelst ätherschwefelsaurer Salze;

von *Robert Otto*.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie
der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingelaufen am 12. Januar 1895.)

Die eine der Robert Otto'schen Synthesen der Sulfone besteht in der Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Halogenalkyle¹⁾, wobei das Alkalimetall durch Alkyl substitutirt wird. Die Erwägung nun, dass eine Anzahl von Verbindungen ihr Alkalimetall auch bei Einwirkung von ätherschwefelsauren Salzen gegen Alkyle austauscht (Cyankalium z. B. giebt bekanntlich nicht nur mit Jodäthyl, sondern auch mit ätherschwefelsaurem Kalium Cyanäthyl), legte den Gedanken nahe, zu ermitteln, ob der gleiche Weg nicht auch die Synthese von Sulfonen gestatte und, zutreffenden Falls, welcher praktische Werth dieser Methode zukomme.

Zur Erledigung dieser Fragen hat Herr stud. chem. Karl Artmann von hier auf meine Veranlassung eine Reihe von Versuchen angestellt, über die im Nachstehenden kurz Bericht erstattet werden soll.

1. Diäthylsulfon.

Aequimolekulare Mengen äthylsulfinsaures Natrium und ätherschwefelsaures Kalium (von diesem ein kleiner Ueberschuss)²⁾ wurden in concentrirter wässriger Lösung 12 Stunden unter gewöhnlichem Drucke zum Sieden erhitzt: keine Einwirkung. Nach dem Erhitzen im geschlossenen Rohre während

¹⁾ Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1272.

²⁾ Auch bei den anderen Versuchen wurden die Salze in diesem Verhältnisse angewandt, was hier ein für alle Mal gesagt sein möge.

einiger Stunden auf 120—130° resultirte eine Flüssigkeit, der Aether eine sehr geringe Menge des Sulfons entzog. Als einige Stunden auf etwa 150° erhitzt wurde, ergab sich eine Ausbeute von etwa 15 pC. der theoretischen. Diese geringe Ausbeute erklärt sich dadurch, dass unter den obwaltenden Verhältnissen ein wesentlicher Theil des ätherschwefelsauren Salzes sich in Alkohol und primäres Kaliumsulfat zerlegt hatte. Dieses musste dann weiter auf das sulfinsaure Natrium wie eine einbasische Säure reagieren und unter Bildung von Natriumkaliumsulfat das Salz in freie Sulfinsäure zerlegen. Da aber die Flüssigkeit in der Röhre reichliche Mengen von Dikaliumsulfatkrystallen enthielt, so ist nur anzunehmen, dass jenes primär gebildete gemischte Salz sich mindestens zum Theil nach der Gleichung:

umlagerte.

Das nach der Gleichung:

entstandene Sulfon bildete, wie das auf bekannten Wegen entstehende, von v. Oefele³⁾ zuerst beschriebene Sulfon, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, bei 70° schmelzende, rhombische Krystalle.

2. *Methylphenylsulfon.*

In verdünnter wässriger Lösung wirkten benzolsulfinsaures Natrium und methylschwefelsaures Kalium selbst bei zwölfstündigem Kochen nicht unter Bildung des Sulfons auf einander ein⁴⁾. Bei etwa 14stündigem Erhitzen in concentrirter Lösung

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. **132**, 88.

⁴⁾ Die Salzlösung, die in 150 ccm je 4 g der einzelnen Salze enthielt, wurde mit etwas Natronlauge ganz schwach alkalisch gemacht, um der Zersetzung des ätherschwefelsauren Salzes in Alkohol und Sulfat möglichst vorzubeugen (vergl. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. 2. Aufl. I, 326).

ergab sich eine Ausbeute von etwa 30 pC., die sich durch längeres Erhitzen der Salzlösung im geschlossenen Rohre auf 120—130° auf etwa 80 pC. steigern liess. Dem Producte waren Zersetzungsproducte der Sulfinsäure (siehe unter 1), namentlich wohl Benzoldisulfoxyd beigemischt⁵⁾, die erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist völlig entfernt werden konnten⁶⁾. Das reine Sulfon schmolz bei 88°, wie z. B. das aus Phenylsulfonacetsäure von R. Otto auf dem Wege der Sulfonspaltung dargestellte Sulfon⁷⁾.

	Berechnet	Gefunden
C	53,84	53,89
H	5,12	5,12
S	20,52	20,26

⁵⁾ Freie Benzolsulfinsäure zerfällt unter den obwaltenden Verhältnissen leicht in Sulfonsäure und Disulfoxyd.

⁶⁾ Wesentliche Mengen von Disulfoxyd, wie sie bei anderen, später zu beschreibenden Versuchen als Nebenproduct auftraten, lassen sich nicht leicht durch fractionirte Krystallisation von den Sulfonen trennen. Dieses gelingt auf folgende Weise. Man behandelt das Gemisch in Alkohol unter gelindem Erwärmen mit Zinkstaub, der das Sulfon unverändert lässt, das Disulfoxyd unter Bildung von sulfinsäurem Zink und Zinkmercaptid zerlegt. Dann wird Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschuss und noch etwas Zink zugefügt und wieder gelinde erwärmt, wodurch Mercaptan und meistens Disulfid entstehen (letzteres als Product der Einwirkung von Mercaptan auf unverändert gebliebene Sulfinsäure; z. B. $C_6H_5SO_2H + 3C_6H_5SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$). Durch Zusatz einer weiteren Menge von Zinkstaub bis zum Ueberschuss und gelindes Erwärmen verwandelt man hierauf das Disulfid in Mercaptid, und kann schliesslich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure das Mercaptan in der Regel mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, so dass der Destillationsrückstand dann nur noch das Sulfon enthält. Ich will bemerken, dass β -Naphthylsulfhydrat ausnahmsweise nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. (Vergl. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 939.)

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 156.

3. Aethylphenylsulfon.

Unter gewöhnlichem Drucke wirkten sulfinsaures Natrium und äthylschwefelsaures Kalium in concentrirter wässriger Lösung selbst bei 24stündigem Kochen nicht auf einander ein, ebensowenig beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf etwa 110° unter Zusatz von wenig Aetzkali. Erst als einige Stunden die Temperatur auf 120—130° gesteigert wurde, entstand eine geringe Menge des Sulfons von dem Schmelzp. 142° und den sonstigen Eigenschaften des zuerst von Beckmann aus dem entsprechenden Thioäther dargestellten Aethylphenylsulfons⁸⁾.

4. Normalpropylphenylsulfon.

Entstand nicht beim Erhitzen der concentrirten Salzlösung⁹⁾ auf 120—130° unter Druck; erst als die Temperatur auf etwa 150° erhöht wurde, bildete sich eine sehr geringe Menge des Sulfons. Dieses war identisch mit dem von R. Otto aus Normalpropylbromid und Sulfinsäuresalz dargestellten, bei 44° schmelzenden Sulfone¹⁰⁾.

5. Amylphenylsulfon.

Entstand, und wiederum nur in untergeordneter Menge, erst beim Erhitzen einer concentrirten wässrigen Lösung von gewöhnlichem amylschwefelsaurem Kalium und Sulfinsäuresalz im geschlossenen Rohre auf 150°.¹¹⁾ Das Sulfon, welches bislang noch nicht beschrieben worden ist, zeigte den Schmelzpunkt 37°, war unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und bildete kleine, wasserhelle, tafelförmige Krystalle.

Dieselben Eigenschaften zeigte ein Präparat, welches nach der Otto'schen Methode aus gewöhnlichem Amylbromid und

⁸⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **17**, 457.

⁹⁾ Die Propylschwefelsäure wurde wie die anderen Aetherschwefelsäuren in Form ihres Kaliumsalzes angewandt.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 992.

¹¹⁾ Nicht schon bei 120°.

304 *Otto, Synthese von Sulfonen aus alkylsulfinsauren Salzen*
benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol vergleichshalber dargestellt war.

6. *Methylparatolylsulfon.*

Ausbeute nach Erhitzen der concentrirten Salzlösung unter gewöhnlichem Drucke während 15 Stunden etwa 15 pC., nach Erhitzen in geschlossener Röhre auf beiläufig 110° Steigerung auf etwa 40 pC.¹²⁾, beim Erhitzen auf 150° sogar auf etwa 50 pC.

Das Sulfon zeigte nach Entfernung der beigemengten Zersetzungsproducte der Sulfinsäure alle Eigenschaften der von R. Otto aus Jodmethyl und Sulfinat erhaltenen, bei 87° schmelzenden Verbindung¹³⁾.

7. *Aethylparatolylsulfon.*

Entstand erst unter Druck bei etwa 150°.¹⁴⁾ Ausbeute 30 pC. Identisch mit dem aus Jodäthyl und Sulfinat entstehenden, bei 55° schmelzenden Sulfon¹⁵⁾.

8. *Normalpropylparatolylsulfon.*

In kleiner Menge beim Erhitzen der Salzlösung während einiger Stunden unter Druck bei 120—130° entstehend. Schmelzp. 53°, wie der des aus Sulfinat und Propylbromid sich bildenden Sulfons¹⁶⁾.

9. *Amylparatolylsulfon.*

Wie die entsprechende Phenylverbindung in kleiner Menge unter Druck sich bildend. Oel, das in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol wie auch in Aether.

¹²⁾ Die Flüssigkeit enthielt etwas freies Alkali.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1272.

¹⁴⁾ Nicht bei 110°.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1276.

¹⁶⁾ Journ. f. pract. Chem. (N. F.) **40**, 562.

10. *α -Naphthylmethylsulfon.*

Entstand, aber nur in sehr geringer Menge und zudem in durch Zersetzungsproducte der Sulfinsäure stark verunreinigtem Zustande beim Erhitzen der concentrirten Salzlösung schon unter gewöhnlichem Drucke. Als unter Druck operirt wurde, zeigte sich, dass nur die secundären Zersetzungsproducte eine Vermehrung erfuhren¹⁷⁾. Schmelzpunkt des erhaltenen Sulfons übereinstimmend mit dem aus Sulfinat und Jodmethyl, 102—103°.¹⁸⁾

11. *β -Naphthylmethylsulfon.*

Bildete sich in weit grösserer Menge als die entsprechende α -Verbindung und sofort im Zustande fast völliger Reinheit schon unter gewöhnlichem Drucke. Höherer Druck bewirkte auch hier die Bildung secundärer Producte, anscheinend aber keine grössere Ausbeute an Sulfon. Schmelzpunkt desselben, übereinstimmend mit dem des von R. Otto aus Sulfinat und Jodmethyl dargestellten Sulfons, 142—143°.¹⁹⁾

Den Ergebnissen der erörterten Versuche gegenüber darf der Methode, durch Einwirkung von ätherschwefelsauren Salzen auf alkylsulfinsaure Salze Sulfone darzustellen, die von vornherein aus naheliegenden Gründen nur als eine von beschränkter Anwendbarkeit angesehen werden konnte, kaum mehr als eine theoretische Bedeutung beigelegt werden. Nur in zwei Fällen, bei dem Methylphenylsulfon und der entsprechenden Paratolylverbindung, führte sie zu einer leidlichen Ausbeute, die aber hinter der erheblich zurückblieb, die

¹⁷⁾ Unter den secundären Zersetzungsproducten befand sich auch Naphtalin und SO₂. Gessner hat gefunden, dass α -Naphtalin-sulfinsäure wie die β -Verbindung durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohre in Naphtalin und SO₂ gespalten wird. Hier wird das primäre Kaliumsulfat die Spaltung bewirkt haben.

¹⁸⁾ R. Otto, Journ. f. pract. Chem. (N. F.) **47**, 102—103.

¹⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. a. a. O.

nach anderen, zudem zum Theil bequemer zu handhabenden Methoden, z. B. der oben erwähnten R. Otto'schen Methode zu erzielen sind. Die Bildung der anderen Sulfone vollzog sich erst unter Bedingungen, bei welchen das ätherschwefelsaure Salz die oben beregte Zersetzung erfährt, wodurch die Ausbeute mehr oder weniger, immer aber wesentlich verringert werden musste. In einer Verdünnung der Salzlösung, auch in der Gegenwart freien Alkalis scheint kein Correctiv für eine bessere Ausbeute zu liegen²⁰⁾.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Genf.

Ueber Biphenylmethyloid
(Lacton der o-Oxydiphenyl-o-carbonsäure);

von *C. Graebe* und *P. Schestakow*.

(Eingelaufen am 14. Januar 1895.)

Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Euxanthongruppe erschien es uns von Interesse, das mit dem Xanthon isomere Lacton,

welches zum Phenanthrenchinon in derselben Beziehung steht wie das Xanthon zum Anthrachinon, darzustellen. Wir versuchten zu diesem Zweck im Phenanthrenchinon ein Carbonyl durch Sauerstoff zu ersetzen; dies gelang uns auf indirectem Wege und zwar entsprechend folgenden Formeln:

²⁰⁾ Wie Gegenwart freien Alkalis, so soll auch Verdünnung der Lösung der Zersetzung des ätherschwefelsauren Salzes entgegenwirken.