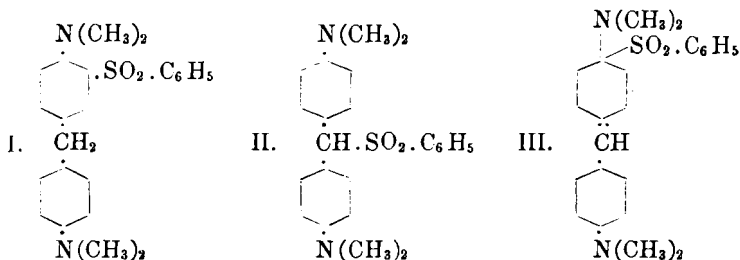


so stehen wir nicht an, das künstliche Produkt mit dem natürlichen Maclurin identisch zu erklären und diesem demgemäß in Übereinstimmung mit den eingangs genannten Autoren die Formel eines Pentaoxy-benzophenons und zwar die des Protocatechu-phloroglucins zuzuweisen.

74. O. Hinsberg: Über die Reaktion zwischen aromatischer Sulbinsäure und Di- und Triphenyl-carbinol.

(Eingegangen am 6. Februar 1917.)

Bringt man äquivalente Mengen von Benzolsulbinsäure und Tetramethyldiamino-benzhydrol in schwach salzsaurer Lösung zusammen, so entsteht, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, unter Wasseraustritt eine Verbindung $C_{23}H_{26}N_2SO_2$, der ich damals, unter der Annahme, das Hydrol habe in seiner chinoiden Form reagiert, die Konstitution I zuteilte.



Eine genauere Untersuchung hat nun gezeigt, daß diese Auffassung irrtümlich ist, daß der Verbindung vielmehr die Formel II zukommen muß. Es geht dies aus Folgendem hervor.

1. Durch Behandeln mit Zinkstaub in Essig-salzsaurer Lösung wird sie unter H-Aufnahme in Tetramethyldiamino-diphenylmethan und Phenylmercaptan zerlegt.

2. Die Einwirkung von Dimethylanilin in Eisessiglösung ergibt glatt Leuko-Krystallviolett unter Abspaltung der Gruppe $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

3. Beim Erwärmen der Verbindung mit Methylalkohol und Natronlauge tritt eine Rückwärtszerlegung in Hydrol und Benzolsulbinsäure ein.

Diese Umsetzungen beweisen klar, daß die reaktiven Veränderungen im Molekül des Kondensationsproduktes $C_{23}H_{26}N_2SO_2$ am zentralen Kohlenstoffatom einsetzen; dabei wird aber stets die Gruppe

¹⁾ B. 30, 2803 [1897].

$\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ abgespalten. Sie muß also mit dem zentralen C-Atom in naher Verbindung stehen.

Einer solchen Forderung genügt aber nur ein Sulfon von der Formel II oder ein Isomeres, bei welchem die Gruppe $\text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch ein Sauerstoffatom mit dem zentralen C-Atom verknüpft ist; dann läge ein echter Ester der Benzolsulfinsäure vor.

Entscheidend zwischen diesen beiden Möglichkeiten und zwar für die Formulierung nach II ist die Feststellung, daß die Muttersubstanz des Michlerschen Hydrols, das Benzhydrol sich bei Gegenwart von Mineralsäuren mit den aromatischen Sulfinsäuren zu Verbindungen von der Form $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{SO}_2\text{R}$ vereinigt, welche ihrem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft als echte Sulfone zu betrachten sind.

Die hiernach als Phenylsulfon-tetramethyldiamino-diphenylmethan zu bezeichnende Verbindung zeigt in der Farbe ihrer Lösungen völlige Übereinstimmung mit dem Michlerschen Hydrol. So löst sie sich in Eisessig und Essigsäureanhydrid mit intensiv blauer, in Alkohol und wäßrigem Aceton mit schwach blauer Farbe. Benzol und wasserfreies Aceton lösen farblos. Man könnte versucht sein anzunehmen, daß die blaugefärbten Lösungen die chinoide Form des Michlerschen Hydrols neben abgespaltener Benzolsulfinsäure enthalten. Dies trifft aber nicht zu, denn in den Lösungen läßt sich freie Sulfinsäure in keiner Weise nachweisen; auch bei längerem Kochen mit Eisessig und Salzsäure wird das Sulfon nicht verändert.

Das Sulfon ist also in seinen blauen Lösungen als solches, aber wahrscheinlich in einer chinoiden Form (III.), bei welcher die Gruppe $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vom zentralen C-Atom in die *para*-Stellung eines Benzolkerns gewandert ist, vorhanden.

Die Wanderung eines so großen Komplexes hat auf den ersten Blick etwas Auffallendes; sie läßt sich aber theoretisch begründen.

In Benzhydrol steht die am zentralen Kohlenstoffatom befindliche OH-Gruppe unter dem Einfluß von zwei mit dem C-Atom verbundenen Vinylengruppen. Dieser Einfluß macht sie nach dem von Vorländer eingeführten Ausdruck reaktiv oder, besser gesagt, schwach basisch (die Vinylengruppe ein positives Ionogen zweiter Ordnung)¹⁾.

Der basische Charakter der Hydroxylgruppe zeigt sich u. a. in der Leichtigkeit, mit welcher sie mit Salzsäure und mit aromatischer Sulfinsäure reagiert. Das Michlersche Hydrol ist durch Eintritt von 2 Dimethylamino-Gruppen in das Molekül des Benzhydrols entstanden. Diese beiden wirken als kommutierende Gruppen verstärkend auf den basischen Charakter der OH-Gruppe; sie nimmt jetzt die

¹⁾ Hinsberg, J. pr. [2], 84, 189.

Eigenschaften eines an Metall gebundenen Hydroxyls (etwa im Aluminiumhydroxyd) an und reagiert demzufolge leicht mit H_2S , Ammoniak, einzelnen Säuren usw.

Bei dem Ersatz der OH-Gruppe durch die Gruppe $\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ entsteht demzufolge auch eine Verbindung, welche sich wie ein Salz verhält. Daher ihre leichte Zerlegbarkeit durch Alkali, welche in schroffem Gegensatz zu dem Verhalten des gewöhnlichen Sulfons steht. Mit diesem salztartigen Charakter des Sulfons steht die Wanderungsfähigkeit der Gruppe $\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ in Zusammenhang: sie wandert zwischen den beiden C-Atomen, welche — in der benzoiden und chinoiden Form des Moleküls — mit je 2 Vinylengruppen verbunden sind.

Der Verlauf der Untersuchung forderte dazu auf, auch Monophenylcarbinol und seine Derivate auf das Verhalten zu aromatischen Sulfinsäuren bei Gegenwart von Eisessig und wenig HCl zu prüfen. Bei Verwendung von Benzylalkohol selbst konnte keine Sulfonbildung beobachtet werden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß das Kondensationsprodukt von *p*-Amino-benzylalkohol und Benzolsulfinsäure, welches ich vor längerer Zeit beschrieben habe¹⁾, zu der hier behandelten Klasse von Verbindungen gehört; es ist als *p*-Aminobenzylphenylsulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, aufzufassen. Die früher angegebene Formulierung ist zu verwerfen. Triphenylcarbinol tritt bei Verwendung von Eisessig und Salzsäure als Kondensationsmittel wider Erwarten mit aromatischen Sulfinsäuren nicht zu Sulfonen zusammen. Benzolsulfinsäure versagt vollständig, während α -Naphthalinsulfinsäure unter Bildung einer schwefelfreien, bei 162° schmelzenden Verbindung, welche noch nicht näher untersucht ist, reagiert. Vielleicht spielen die räumlichen Verhältnisse des Triphenylcarbinols bei diesem Versagen eine Rolle.

Das Resultat der Untersuchung läßt sich wie folgt aussprechen. Aromatische Sulfinsäuren reagieren mit Diphenylcarbinol und seinen Derivaten bei Gegenwart von Säuren (Essigsäure, HCl) unter Ersatz der Alkoholgruppe durch die Gruppe SO_2R .

Ich habe früher nachgewiesen, daß aromatische Sulfinsäuren als Reagens auf Chinone und Chinonimine dienen können²⁾, da sie sich an diese Verbindungen unter Bildung von schwer löslichen, meist schwach gefärbten Sulfonen anlagern. Die Gruppe SO_2R tritt dabei in den chinoiden Kern ein. Diese Reaktionsweise scheint nach dem hier Vorgebrachten nur echten Chinonen und Chinonimiden eigen zu sein, während Verbindungen, die nur in einer Pseudoform chinoiden

¹⁾ Hinsberg und Himmelschein, B. 29, 2022 [1896].

²⁾ B. 29, 2020, 2024 [1896]; 30, 2804 [1897].

Charakter haben, versagen oder in anderer Weise mit den Sulfinsäuren reagieren.

Phenylsulfon-bis-(dimethylamino-phenyl)-methan (II).

Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde gegenüber der früheren Angabe etwas höher, nämlich bei 204° gefunden.

Reduktion. [Eine Auflösung von 2 g des Sulfons in verdünnter Salzsäure zeigt beim Erwärmen mit Zinkstaub auf dem Wasserbad schwachen Geruch nach Phenylmercaptan, der verstärkt wird, wenn man konzentrierte Salzsäure zu der Auflösung fügt. Man erhitzt zum Schluß zum Sieden, macht die erkaltete Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch und krystallisiert die Fällung aus Alkohol um. Nach zweimaliger Krystallisation erhält man farblose Tafeln vom Schmp. $91-92^{\circ}$, welche alle Eigenschaften des Tetramethyldiamino-diphenylmethans zeigen.

Das Michlersche Hydrol ist, wie bemerkt werden mag, gegen Reduktionsmittel recht beständig; es wird durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade kaum verändert.

Verhalten gegen Natronlauge. Gegen 10% Natronlauge ist das Sulfon annähernd beständig, denn nach 1-stündigem Erwärmen mit diesem Reagens auf dem Wasserbad zeigt es eine Schmelzpunktsdepression von nur einigen Graden, wahrscheinlich hervorgerufen durch die Bildung von wenig Michlerschem Hydrol.

Erwärmt man das Sulfon aber mit einem Gemisch von 10% Natronlauge und Methylalkohol (1:2) etwa 20 Minuten lang zum Sieden, so tritt vollständige Verseifung zu Benzolsulfinsäure und Michlers Hydrol ein. Dieses läßt sich leicht nachweisen, wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Wasser ausfällt und den Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert; man erhält den durch Veresterung entstandenen Methyläther des Hydrols vom Schmp. 73° .

Verhalten gegen Dimethylanilin. 2 g Sulfon werden unter Zusatz von 1 g Dimethylanilin in Eisessig gelöst. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die blaue Farbe der Lösung in violett übergegangen. Man übersättigt nun mit Natronlauge und krystallisiert den ausfallenden Niederschlag mehrfach aus einer Mischung von Benzol und Alkohol.

Nach Schmelzpunkt (gef. 174°) und Eigenschaften liegt Leukokrystallviolett vor, also dieselbe Substanz, welche nach Möhlau bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf eine freie Salzsäure enthaltende Lösung von Michlers Hydrol entsteht. Die Gruppe $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ist demnach durch den substituierten Phenylrest ersetzt worden.

β -Anthrachinonsulfon-bis-(dimethylamino-phenyl)-methan,
 $C_{14}H_7O_2SO_2.CH(C_6H_4.N(CH_3)_2)_2$.

Michlers Hydrol reagiert mit den meisten aromatischen Sulfinsäuren rasch und glatt; als Beweis möge noch der folgende Reaktionsverlauf mitgeteilt werden.

Eine Auflösung von 2.8 g Hydrol und 3 g β -anthrachinonsulfinsäurem Natrium¹⁾ in warmer Essigsäure wird unter Zusatz von einigen ccm konzentrierter Salzsäure während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Zum Schluß wird rasch zum Sieden erhitzt. Die essigsäure Lösung wird nun mit Wasser und verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Der dabei ausfallende grünbraune Niederschlag wird zunächst aus Chloroform umkrystallisiert, dann wird nochmals in warmem Chloroform gelöst und mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Volumen Methylalkohol versetzt. Das Sulfon fällt in braunroten, glänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute ist sehr befriedigend und dürfte nahezu der theoretischen entsprechen.

Die neue Verbindung löst sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe. In Chloroform ist sie mit brauner Farbe löslich; auf Zusatz von Alkohol, in welchem die Substanz schwer löslich ist, wird die Lösungsfarbe blau, während sich die braunen Blättchen des festen Sulfons abscheiden. In Salzsäure löst es sich unter Salzbildung vollkommen farblos auf und wird durch Laugen unverändert wieder ausgefällt. Schmp. 220°.

0.1865 g Sbst.: 7.05 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{31}H_{28}SO_4N_2$. Ber. N 5.34. Gef. N 5.54.

α -Naphthylsulfon-diphenyl-methan, $C_{16}H_7.SO_2.CH(C_6H_5)_2$.

Die Vereinigung von Benzhydrol mit α -Naphthalinsulfinsäure²⁾ erfolgt rasch, wenn man äquivalente Gewichtsmengen beider Substanzen in Eisessig löst, wenig konzentrierte Salzsäure zufügt und dann während einiger Minuten zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten der Lösung krystallisiert das entstandene Sulfon zum größten Teil aus. Es kann durch Umkrystallisieren aus starker Essigsäure gereinigt werden. Farblose Nadelchen vom Schmp. 183°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Methylalkohol. Durch Kochen mit 10% Natronlauge bei Gegenwart von Methylalkohol wird die Verbindung nicht verändert; ebenso wenig wenn man sie mit Zinkstaub,

¹⁾ Ich bin den Farbwerken in Höchst für Überlassung schöner Präparate von α - und β -anthrachinonsulfinsäurem Natrium, sowie von Michlers Hydrol zu Dank verpflichtet.

²⁾ Der Schmelzpunkt der α -Naphthalinsulfinsäure wurde bei 104°, also beträchtlich höher wie Beilstein (Bd. II, 200) ihn angibt, gefunden.

Eisessig und Salzsäure während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Sie zeigt also, darin der um zwei Dimethylaminogruppen reicheren Verbindung unähnlich, die Beständigkeit eines echten Sulfons.

Es sei noch erwähnt, daß das Sulfon sich mit konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün färbt und daß es durch Bichromat und Schwefelsäure nicht verändert wird.

20.01 mg Subst.: 56.25 mg CO₂, 9.305 mg H₂O. — 30.49 mg Subst., 18.145 mg BaSO₄.

C₂₃H₁₈SO₂. Ber. C 77.09, H 5.03, S 8.9.

Gef. » 76.66, » 5.16, » 8.2.

Phenylsulfon-diphenyl-methan, C₆H₅.SO₂.CH(C₆H₅)₂.

Die Verbindung entsteht in guter Ausbeute, wenn man 3 g Benzolsulfinsäure gemeinsam mit 4 g Benzhydrol in Eisessig löst, einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zufügt und dann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 187°; in Methylalkohol schwer löslich, in Eisessig und Aceton mäßig löslich. Wird von alkoholischer Natronlauge in der Wärme nicht verändert. Konzentrierte Schwefelsäure färbt in der Kälte gelb, in der Wärme gelbrot.

Triphenyl-carbinol und α-Naphthalin-sulfinsäure.

1.3 g Triphenylcarbinol und 1 g α-Naphthalinsulfinsäure werden in Eisessig, der mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt ist, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Wasser ausgefällt und mehrfach aus Methylalkohol und starker Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält es aus ersterem Lösungsmittel in der Wärme in wetzsteinförmigen Krystallen, in der Kälte in durchsichtigen Prismen, die beim Verweilen im Exsiccator trübe werden und dann bei 162° schmelzen. Die Verbindung ist schwefelfrei, sie färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure gelb. Von warmer Natronlauge wird sie nicht verändert, wohl aber durch Zink, Eisessig und Salzsäure in der Wärme unter Bildung von Triphenylmethan. Eine nähere Untersuchung des eigenartigen Körpers steht noch aus.

Freiburg i. B.