

29. E. Knoevenagel † und A. Römer:
Zur Kenntnis aromatischer Sulfinsäuren.

[Aus d. Chem. Univers.-Laborat. Heidelberg.]

(Eingegangen am 26. November 1922.)

Untersucht wurde die Einwirkung von Phosphortrichlorid, Thionylchlorid und Sulfurylchlorid auf benzol-sulfinsaures Natrium, die auf dem gelinde erwärmten Wasserbad in Äther zur Reaktion gebracht wurden.

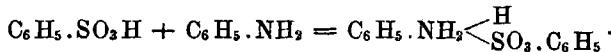
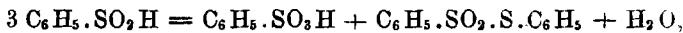
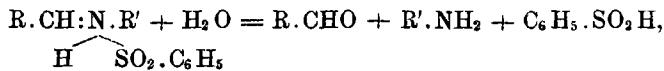
Bei der Einwirkung von 1 Mol oder weniger als 1 Mol Phosphortrichlorid auf 1 Mol benzol-sulfinsaures Natrium entsteht Benzol-thiosulfonsäure-phenylester, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_5$, vom Schmp. 45°, bei einem Überschuß von Phosphortrichlorid wird dieser Ester zu Diphenyldisulfid vom Schmp. 60° reduziert. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen etwa 90 %. Während dieser Reduktion im Verlauf der letztgenannten Reaktion bei etwa 40° eintritt, wird reiner Benzol-thiosulfonsäure-phenylester erst bei 150° im Bombenrohr durch Phosphortrichlorid zu Diphenyldisulfid reduziert.

Auch in Benzol lieferte benzol-sulfinsaures Eisenoxydul mit weniger als 1 Mol Phosphortrichlorid Benzol-thiosulfonsäure-phenylester vom Schmp. 45° in einer Ausbeute, die dem bekannten Zerfall der Benzol-sulfinsäure in Thiosulfinsäure-phenylester und Benzol-sulfinsäure entspricht.

Thionylchlorid ergab bei seiner Einwirkung auf benzol-sulfinsaures Natrium in Äther Benzol-sulfochlorid, das durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas als Benzol-sulfamid vom Schmp. 146° charakterisiert wurde. Außerdem bildete sich Benzol-thiosulfonsäure-phenylester vom Schmp. 45° und etwas roter Schwefelstickstoff. Das Benzol-sulfamid ist durch seine Unlöslichkeit in Petroläther von den beiden anderen Körpern trennbar.

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf benzol-sulfinsaures Natrium in Äther wurde bei der nachfolgenden Behandlung mit Ammoniak nur Benzol-sulfamid vom Schmp. 156° gefunden.

Die Einwirkung molarer Mengen von Benzol-sulfinsäure auf Anile in Äther bei Zimmertemperatur gab Salze der Formel I; beim Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther trat dann folgende Reaktion ein:



Das Anilin-Benzol-sulfonat wird durch den Äther als unlösliches Salz gefällt.

Die Einwirkung von Benzal-anilin auf Benzol-sulfinsäure gibt zunächst benzol-sulfinsaures Benzal-anilin vom Schmp. 82°, das sich sehr leicht in benzol-sulfinsaures Anilin verwandelt, wodurch der Schmelzpunkt steigt. Auch beim Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther geht benzol-sulfinsaures Benzal-anilin in Benzaldehyd, Benzol-thiosulfonsäure-phenylester und benzol-sulfinsaures Anilin (Zers.-Pkt. 200—230°) über.

Die Einwirkung von Benzoin-anil auf Benzol-sulfinsäure gibt ein bei 158—160° schmelzendes benzol-sulfinsaures Benzoin-anil, das bei der gleichen Behandlung wie oben ebenfalls äther-unlösliches benzol-sulfinsaures Anilin lieferte.

Acetophenon-anil und Benzol-sulfinsäure geben ein bei 136° schmelzendes benzol-sulfinsaures Acetophenon-anil, aus dem sich beim Umkristallisieren wie oben benzol-sulfinsaures Anilin bildet.

Aus Dypnon-anil und Benzol-sulfinsäure erhält man ein bei 130° schmelzendes Salz, das neben benzol-sulfinsaurem Dypnon-anil wenig benzol-sulfinsaures Anilin enthält.

Anders verläuft die Einwirkung von Aceton-anil auf Benzol-sulfinsäure: Bei der Einwirkung molarer Mengen bilden sich erst nach 2-tägigem Stehen gelbgrüne, durch Harz unreinigte Krystalle in einer Ausbeute von 30%, deren Schmp. man bis auf 112° bringen konnte, ohne sie jedoch analysenrein zu bekommen. Durch Soda wird dieser Körper nicht gespalten.

Bei der Einwirkung molarer Mengen von *N*-Isopropenyl-*N*-methyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$, auf Benzol-sulfinsäure in Äther entsteht ein Öl, welches erst nach einer Woche zu einer gelbgrünen Masse erstarrt, deren Schmp. je nach dem Grade der Verharzung zwischen 80—100° liegt. Die Gesamtausbeute an diesem und aus der Mutterlauge ausfallenden Produkt beträgt 15%. Durch Äther lässt sich das erstarrte Reaktionsprodukt in einen löslichen gelbgrünen Körper vom Schmp. 92° und einen äther-unlöslichen weißen Körper vom Schmp. 105° trennen.

Beim Umkristallisieren des Körpers vom Schmp. 92° wird zum Teil der bei 105° schmelzende äther-unlösliche Körper erhalten. Dieser geht seinerseits beim Umkristallisieren aus Essigester und anderen Lösungsmitteln zu 90% in ein zersetzungsfähiges, sich rasch verfärbendes Öl und zu 10% in einen bei 118° schmelzenden Körper über.

Die Misch-Schmelzpunkte bei etwa gleichen Mengen sind:

$$92^\circ + 105^\circ = 98^\circ; \quad 92^\circ + 118^\circ = 106^\circ; \quad 105^\circ + 118^\circ = 107^\circ.$$

Durch Soda wird keiner der erhaltenen Körper gespalten.

Die Analysenresultate geben mangels Einheitlichkeit keinen Aufschluß. Ein einfaches Anlagerungsprodukt war nicht erhalten worden.

Die Löslichkeits-Verhältnisse einiger benzolsulfinsaurer Salze

wurden in der Weise festgestellt, daß je 1 g Salz in 10 ccm Wasser 20 Min. am Rückflußkühlrohr erhitzt wurde.

Praktisch unlöslich, auch in der Wärme, sind die Salze von II- und III-wertigem Eisen. In siedendem Wasser haben eine Löslichkeit von 10—15% die Salze von Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium. Benzolsulfinsaures Mangan löst sich zu 20%, das entsprechende Blei- und Silbersalz zu 40%. Zinnchlorür liefert Thio-phenol.

Aluminium- und Chromsalze geben mit Benzolsulfinsäure keine Fällungen.

In verd. Essigsäure lösen sich die Salze von Mangan, Kupfer und Blei. In Eisessig löst sich das Cadmiumsalz; erst in verd. Mineralsäuren lösen sich Nickel-, Kobalt- und Eisensalz.

30. H. van Erp: Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate, I. Mitteilung: Nitro-phenetole und Nitro-anisole.

(Eingegangen am 23. November 1922.)

Als inmitten des Weltkrieges der kürzeste Weg, Nitro-4-phenetol als Arbeitsmaterial zu erhalten — aus der Industrie¹⁾ —, sich völlig gesperrt fand, mußte ich bemüht sein, das eine oder andere der zu dessen Darstellung im Laboratorium vorgeschlagenen Verfahren zu verbessern. Es gelang mir dies gut mit der Methode von Kolbe-Willgerodt und Ferkó²⁾: Reaktion zwischen Kalium-nitrophenolaten und Kalium-alkylsulfaten; diese Methode hat sich zur Anwendung in offenen Gefäßen sehr brauchbar gezeigt, wenn einfach der Alkohol, als Lösungsmittel,

¹⁾ vergl. z. B. B. 23, 1738 [1890]; 30, 1173 [1897].

²⁾ J. pr. [2] 28, 62 [1883]; 33, 152 [1886].