

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung der Universität Glasgow

Grignardieren aromatischer SulfofluorideVon **D. T. Gibson**

(Eingegangen am 22. Dezember 1934)

W. Steinkopf¹⁾, der als erster das Grignardieren der Sulfofluoride studiert hat, hat als Nebenprodukte Substanzen bekommen, die später von Gibson und Cowie²⁾ als Methylendisulfone identifiziert worden sind ($C_6H_5SO_2CH_2SO_2C_6H_5$).

Obwohl die Entstehung eines solchen unerwarteten Produktes noch nicht völlig geklärt ist, macht das Erscheinen der III. Mitteilung Steinkopfs³⁾, eine kurze Notiz über den Reaktionsmechanismus wünschenswert, weil sie einige Unrichtigkeiten^{4, 5)} enthält, die später verwirrend wirken könnten.

1. Die Methylene-disulfoxyde sind nicht Nebenprodukte der Reaktion. Steinkopf (vgl. S. 194) bekam bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,3-Dimethylbenzol-2,4-disulfofluorid „außer dem 2,4-Di-[methylsulfon]-1,3-dimethylbenzol der Formel VI, zwei fluorhaltige Körper vom Schmp. 135° und 272° . . . die beide etwa auf die Formel $C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$ stimmende Analysenwerte gaben“ (vgl. folgende Formeln).

Für die Verbindung vom Schmp. 135° schreibt er (S. 198):

$C_{17}H_{18}O_6F_2S_4$	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 41,13	„ 4,52	„ 25,70

¹⁾ Dies. Journ. [2] 128, 63 (1930).

²⁾ Journ. chem. Soc., London 1934, 46.

³⁾ Dies. Journ. [2] 141, 193 (1934).

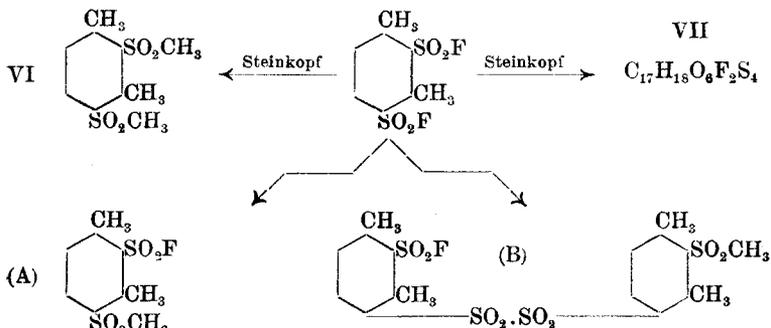
⁴⁾ Ebenda S. 193 heißt es: „dem beim Erscheinen der II. Mitteilung noch unbekanntes . . . Methylendiphenyldisulfon“. Diese Verbindung ist aber seit 40 Jahren bekannt (Beilstein, 4. Aufl. VI, 305).

⁵⁾ Ebenda S. 199: 4,428 mg Subst.: 4,168 mg $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}O_4S_2$ Gef. S 16,1; 4,168 mg $BaSO_4$ entspricht jedoch S 12,9.

Für die Verbindung vom Schmp. 272° (das sogenannte Polymere):

$C_{17}H_{18}O_8F_2S_4$	Ber. C 41,30	H 3,64	S 25,91
	Gef. „ 40,65	„ 3,75	„ 26,22



Die theoretischen Zahlen sind unrichtig. Steinkopf hat mit dem irrthümlichen Molekulargewicht 494 (statt 484) gerechnet.

Zu einer Formel $C_{17}H_{18}O_8F_2S_4$ gehören die Zahlen:

Ber. C 42,2	H 3,72	S 26,5
-------------	--------	--------

Die gefundenen Zahlen stimmen also nicht mit der Formel $C_{17}H_{18}O_8F_2S_4$ überein, sondern ließen sich für die Verbindung vom Schmp. 135° nach der Formel (A) $C_9H_{11}O_4FS_2$ auflösen. Der Schwefelgehalt ist allerdings etwas zu hoch.

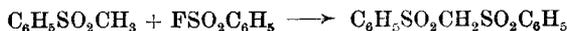
Ber.	C 40,6	H 4,1	S 24,0
Gef. (Steinkopf)	„ 41,13	„ 4,52	„ 25,7

und für die Verbindung vom Schmp. 272° nach der Formel (B) $C_{17}H_{19}O_8FS_4$:

Ber.	C 41,0	H 3,6	S 25,7
Gef. (Steinkopf)	„ 40,65	„ 3,75	„ 26,22

Die Formel B wird durch die Entstehung von Di-p-tolyl-disulfon bei der von uns ausgeführten Grignardierung des p-Toluol-sulfofluorides gestützt.

2. Steinkopf schlägt folgenden Reaktionsmechanismus vor (S. 194, Fußnote):



Wir glauben, daß dies nicht der Fall ist, so wahrscheinlich das auch aussehen mag, weil bei 35° Methylmagnesiumjodid

nicht mit Methylphenylsulfon reagiert (keine Gasentwicklung) und bei höherer Temperatur daraus durch Reduktion Thio-phenol entsteht.

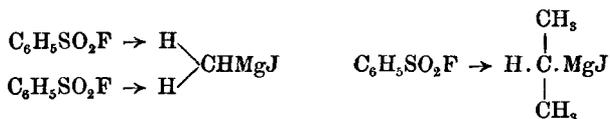
Auch das reaktionsfähigere Isomere, das Methylbenzolsulfinat, gab beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid und Benzolsulfofluorid kein alkalilösliches Produkt.

Dem gegen diese Argumente vorgebrachten Einwand, Methylphenylsulfon reagiere „in statu nascendi“, . . . eben anders als die einmal fertig gebildete Substanz, ist damit zu begegnen, daß ein solches nascierendes Methylphenylsulfon eben nicht der Stoff ist, den man als Methylphenylsulfon bezeichnet und dessen Konstitution man durch eine Formel wiedergeben kann.¹⁾

3. Insofern stimmen wir mit Steinkopf überein, als auch wir feststellten, daß nur Sulfofluoride Methylendisulfone geben. Wir glauben aber, daß es mindestens zwei Erklärungsmöglichkeiten gibt:

a) daß Sulfochloride sich mit Methylmagnesiumjodid umsetzen und das so entstehende Sulfojodid so leicht reduziert wird, daß kein Methylendisulfon entsteht. Dies ist jedoch deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil Sulfochlorid mit Methylmagnesiumbromid oder Äthylmagnesiumchlorid kein Methylendisulfon gibt;

b) daß es eine Zwischenverbindung gibt, deren Bildung durch die spezifische Koordinationskapazität des Fluors ermöglicht wird.



Eine solche Annahme läßt sich weder leicht beweisen noch widerlegen. Es ist aber bezeichnend, daß Methyl- und Äthylmagnesiumjodid Disulfone geben, Isopropylmagnesiumjodid jedoch nicht. In keinem Fall wurde Triphenylsulfonylmethan beobachtet; auch schlugen alle Versuche fehl, dergleichen Reaktionen mit Benzylfluorid, Benzoylfluorid oder Fluorbenzol zu verwirklichen; obwohl Bisäthylsulfonylmethan sich leicht aus Äthansulfofluorid und Methylmagnesiumbromid bereiten läßt.

¹⁾ Vgl. Hückel, „Theoretische Grundlagen“ II. Aufl., Bd. I, S. 256.

Vor vielen Jahren hat Otto¹⁾ auf folgendem Weg



versucht, Methylendisulfonderivate darzustellen, aber ergebnislos.

Da wir vermuteten, daß das Zwischenprodukt beim Grignardieren von Sulfofluoriden vielleicht $\text{FCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ wäre, haben wir die entsprechende Chlorverbindung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{MgJ}$ (aus Äthylmagnesiumjodid und Benzolsulfofluorid bereitet) behandelt.

Auffallenderweise bekamen wir dadurch eine Chlorverbindung vom Schmp. 138°, die sich mit alkalischem Sulfit leicht zu Bisphenylsulfonylmethan (Mischprobe 121°) reduzieren läßt.

Mit dieser Reaktion haben wir schließlich geglaubt, den Mechanismus erklären zu können, weil bei Steinkopfs Versuchsordnung der Überschuß von Methylmagnesiumjodid Reduktionsmittel sein könnte.

Diese Erklärung erwies sich aber als unwahrscheinlich, weil wir dann feststellten, daß die Ausbeute von Bisphenylsulfonylmethan besser ist, wenn man keinen Überschuß von Methylmagnesiumjodid anwendet.

Beschreibung der Versuche

Bei allen Versuchen, bei denen die Entstehung von Methylendisulfon beim Grignardieren der Sulfofluoride zu erwarten war, wurde das Produkt folgenderweise gesucht. Nach Zersetzen und Ausäthern der Grignardlösung wurde die Ätherlösung wiederholt mit Alkali extrahiert, der alkalische Auszug durch Erwärmung von Äther befreit, gekühlt und filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Bei Anwesenheit von Methylendisulfon entsteht ein weißer Niederschlag, der sich aus Alkohol oder Wasser gut krystallisieren läßt.

Methylphenylsulfon und Methylmagnesiumjodid

Als das trockne Sulfon zu der Grignardlösung hinzugefügt wurde, war keine Gasentwicklung zu beobachten. In siedender Xylollösung entstand aber Thiophenol, das durch seinen Geruch und den Schmelzpunkt des Diphenyldisulfids (61° Mischprobe) identifiziert wurde.

¹⁾ Ber. 21, 654 (1888).

Chlormethylphenylsulfon

Zu der Grignardlösung (aus 1,3 g Äthyljodid) fügt man zuerst Benzolsulfofluorid (2 g) und nach einigen Minuten (Chlormethylphenylsulfon (1,2 g) hinzu. Heftige Gasentwicklung und Abscheidung eines weißen Niederschlages. Der alkalische Auszug der ätherischen Schicht enthält eine Chlorverbindung Schmp. 138°, die sich leicht mit alkalischem Sulfit zu Bisphenylsulfonmethan (Mischprobe 121°) reduzieren läßt.

Benzolsulfofluorid und Äthylmagnesiumjodid

Nach Zersetzung der Grignardlösung gab die ätherische Lösung nach kurzem Stehen Krystalle Schmp. 100° (Mischprobe mit Bisphenylsulfonyläthan).

p-Toluolsulfofluorid und Isopropylmagnesiumjodid. Das einzige faßbare Produkt war Di-p-tolyl- α -disulfon, Schmp. 220—224°.

p-Toluolsulfofluorid und Methylmagnesiumjodid ergaben Bis-p-tolylsulfonmethan¹⁾, Schmp. 136°.

Benzolsulfonfluorid und Überschuß von Methylmagnesiumjodid

In zwei Parallelversuchen wurde Benzolsulfofluorid (3 Mol.) mit a) fünf, b) 30 Mol. Methylmagnesiumjodid behandelt.

Bei a) war die Ausbeute 10% d. Th., bei b) weniger als 1%.

Äthansulfofluorid und Methylmagnesiumbromid wurden im molaren Verhältnis angewandt. Nach dem Zersetzen und Extrahieren mit Alkali gab der Auszug beim Ansäuern mit Essigsäure einen Niederschlag von feinen Krystallen, die sich leicht aus heißem Wasser umkrystallisieren ließen und mit einem anderen Präparat von Bisäthylsulfonmethan keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

¹⁾ Ann. Chem. 394, 348 (1912).