

schmilzt bei 158°. Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

C	50.76	50.95 pCt.
H	4.53	4.48 „
N	6.20	6.28 „

Wir hoffen bald eine vollständigere Mittheilung über diese Verbindungen liefern zu können, glauben aber mit der Veröffentlichung dieser Notizen nicht länger zögern zu sollen, da Prof. Schmidt kürzlich in der pharmaceutischen Section bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung ähnlich fragmentarische Beobachtungen über diesen Gegenstand mitgetheilt hat, und wir das Recht nicht aufgeben wollten, eine Untersuchung weiter zu führen, welche hinsichtlich der Herbeischaffung von Material schon viel Zeit und Mühe gekostet hat.

### 385. E. Baumann: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen.

(Eingegangen am 26. October.)

Die Darstellung der Verbindungen, welche durch Zusammentritt von 2 Molekülen eines Mercaptans mit 1 Molekül eines Aldehyds oder Ketons unter Austritt von Wasser erfolgt, gelingt wie früher gezeigt wurde in den meisten Fällen leicht und glatt<sup>1)</sup>, wenn man in das Gemenge des Mercaptans und des Aldehyds bez. Ketons trockenes Salzsäuregas einleitet. Dabei erwärmt sich meist die Mischung beträchtlich, wodurch die Reaction schnell zu Ende geführt wird. Die bei dieser Reaction in Betracht kommenden Körper verbinden sich aber nicht alle gleich leicht mit den Mercaptanen, sondern es ergeben sich hierbei folgende graduelle Unterschiede:

Am heftigsten ist die Reaction der Furfurols und der Mercaptane, bei welcher durch die starke Erwärmung noch eine weitere Zersetzung herbeigeführt wird.

Bei den Aldehyden und den Ketonen der Fettreihe ebenso bei den aromatischen Aldehyden verläuft die Einwirkung unter Erwärmung und ist in kurzer Zeit beendigt.

Bei gemischten Ketonen, welche einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten, ist es erforderlich, während des Einleitens der Salzsäure zu erwärmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 258 und 883; XIX, 1787.

Das Benzophenon endlich vereinigt sich mit den Mercaptanen nur, wenn man stärker Wasser entziehende Mittel wie Chlorzink in der Wärme einwirken lässt, und zugleich Salzsäure einleitet.

Mit Benzil, Phtalsäureanhydrid, Anthrachinon gelang es auch unter den letztgenannten Umständen noch nicht, die entsprechenden Verbindungen mit Mercaptanen zu erzielen.

Ein abschliessendes Urtheil darüber, ob die in Rede stehende Reaction für Aldehyde und bestimmte Ketone ausschliesslich charakteristisch ist, und in wie weit sie mit der von V. Meyer entdeckten Hydroxylaminreaction dieser Körperklassen in Parallele gestellt werden kann, möchte ich einer späteren Mittheilung vorbehalten, bei welcher auch über die aus mehrwerthigen Mercaptanen (Aethylenmercaptan, Thioresorcin u. a.) dargestellten Verbindungen berichtet werden soll. Die letzteren nehmen einiges Interesse desshalb in Anspruch, weil sie nach ihrer Constitution geschlossene Ringe darstellen, welche gewisse Beziehungen zum Thiophen erkennen lassen.

Bei der Darstellung der bisher untersuchten Körper haben sich noch einige Erfahrungen ergeben, deren Beobachtung in bestimmten Fällen von grösster Wichtigkeit ist. Bei der Vereinigung von Aldehyden oder Ketonen mit einem Mercaptan steigt die Temperatur, wenn nicht sehr kleine Mengen von Substanz angewendet werden, nachdem die Reaction eingeleitet ist, auf über 100°, wodurch die Einwirkung schnell beendet wird. In den meisten Fällen ist diese Temperaturerhöhung ohne allen Einfluss auf das Product; in einigen aber ist es nothwendig dieselbe zu vermeiden, und darauf zu achten, dass sich das Reactionsgemisch nicht über 60—70° erwärme.

Ueber einen solchen Fall ist bei der Beschreibung des  $\beta$ -Dithiophenylbuttersäureesters berichtet worden<sup>1)</sup>. Lässt man bei der Bereitung dieses Körpers aus Phenylmercaptan und Acetessigester die Erwärmung bis 100° oder höher sich steigern, so erhält man als Product ein Oel, welches zwar genau die Zusammensetzung des Dithiophenylbuttersäureesters zeigt, aber unter keinen Umständen erstarrt, während der bei niedriger Temperatur (nicht über 60—70°) dargestellte Körper ein ganz ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt<sup>2)</sup>. Ganz ähnlich verhält sich das Dithiophenyl-dimethyl-Methan  $[(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2]$ , Phenylmercaptol des Acetons. Dieser Körper wurde bei der früheren Darstellung als ein schweres nicht unzersetztes siedendes Oel gewonnen, welches auch bei starker Abkühlung nicht erstarrte. Vermeidet man indessen bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Aceton jede stärkere Erwärmung, so vollzieht sich die Reaction langsam, — es ist desshalb zweckmässig, nach dem Einleiten der Salzsäure über Nacht

<sup>1)</sup> R. Escalés und E. Baumann. Diese Berichte XIX, 1790.

stehen zu lassen — und das Reactionsproduct stellt in diesem Falle einen festen Körper dar.

Dieser Körper ist das Dithiophenyl-dimethyl-Methan, das früher erhaltene Oel ist ein weiteres Umwandlungsproduct desselben. Die krystallisirte Substanz ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, etwas weniger leicht in Petroläther löslich, in Wasser löst sie sich nicht; aus der Lösung in Petroläther krystallisirt sie in sehr grossen, meist vollkommen ausgebildeten, wasserklaren Krystallen, welche bei  $56^{\circ}$  schmelzen. Erhitzt man die geschmolzene Substanz auf wenig über  $100^{\circ}$ , so bleibt sie auch nach dem Erkalten vollkommen flüssig und stellt dann ein Gemenge mehrerer Körper dar. Um die Natur dieser Producte genauer festzustellen, wurden 15 g des krystallisirten Dithiophenyl-dimethyl-Methans 5 Stunden lang in geschlossenem Rohr auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Rohres ein bräunliches Oel.

Bei der Destillation entwich eine Spur von Schwefelwasserstoff und von Phenylmercaptan. Das Oel begann bei  $190^{\circ}$  zu sieden und konnte bis auf wenige Tropfen destillirt werden. Das Destillat wurde in 3 ziemlich gleichen Fractionen aufgefangen: I) beim Siedepunkt  $190\text{--}210^{\circ}$ , II) bei  $210\text{--}220^{\circ}$ , III) bei  $220\text{--}275^{\circ}$ .

Die Analysen aller 3 Fractionen ergeben aber fast genau dieselbe Zusammensetzung, welche die ursprüngliche Substanz besitzt. Aus der folgenden Zusammenstellung dieser Analysen ist nur eine geringe Abnahme des Wasserstoffes und eine kleine Steigerung des Schwefelgehaltes mit dem Steigen des Siedepunktes erkennbar:

	Gefunden				Berechnet für $(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2$
	Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.		
C	68.44	69.35	68.61	68.9	69.23 pCt.
H	6.37	6.25	5.65	5.4	6.15 „
S	—	24.14	25.70	25.5	24.62 „
		99.74	99.96	99.8	100.00 „

Die Analyse ergibt somit keinen directen Aufschluss über die durch Erhitzen aus dem Dithiophenyl-Dimethyl-Methan gebildeten Producte. Dass aber in dem Oele ein Gemenge mehrer Körper vorliegt, zeigt ferner der Umstand, dass dasselbe mit Wasserdampf zu einem Theile flüchtig ist, während von der ursprünglichen Substanz bei der Destillation mit Wasserdampf so gut wie Nichts übergeht.

Bei der Darstellung der Mercaptanderivate von Ketonen ist es ferner wichtig, zu beachten, dass die letzteren allein bei der Einwirkung von wasserfreier Salzsäure Condensationsproducte liefern, welche ihrerseits wieder mit den Mercaptanen sich verbinden können; man erhält deshalb leicht Gemenge mehrerer Körper. Stellen die Pro-

ducte der ersten Reaction feste Körper dar, so kann man sie durch Krystallisation leicht reinigen. Anderenfalls ist es am besten die Einwirkung des Mercaptans auf das Keton bei niederer Temperatur allmählich, und bei Gegenwart von überschüssigem Mercaptan stattfinden zu lassen. Der Ueberschuss des Mercaptans kann nach beendeter Reaction durch Schütteln mit Natronlauge wieder entfernt werden.

Unter Beobachtung dieser Verhältnisse gelang es neuerdings das Dithioethyl-Dimethyl-Methan  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$  von constantem Siedepunkt zu gewinnen. Dasselbe stellt eine stark lichtbrechende in Wasser unlösliche leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche zwischen 190 und 191° vollkommen überdestillirt.<sup>1)</sup>

Das Dithioethyl-Dimethyl-Methan verbindet sich wie die Sulfide mit Jodmethyl direct und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallisirten Sulfidverbindung. Mit Brom giebt es keine Additionsverbindung; dieses wirkt vielmehr, wie bei allen hierher gehörenden Körpern, energisch substituierend ein.

### 586. E. Baumann: Ueber Disulfone.

(Eingegangen am 26. October.)

Disulfone hat R. Otto diejenigen Körper genannt, welche 2 mal die einwerthige Gruppe —  $\text{SO}_2\text{X}$ . an Kohlenstoff gebunden, enthalten. Bei diesen Verbindungen hat man zu unterscheiden:

- 1) solche, in welchen die 2 Sulfonreste mit einem und demselben Kohlenstoffatom vereinigt sind,
- 2) solche, deren Sulfongruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome geknüpft sind.

Bis jetzt sind nur Verbindungen der letzteren Art bekannt, welche von Otto und seinen Schülern auf verschiedenen Wegen erhalten worden sind.

Versuche, zu den Disulfonen der 1. Kategorie zu gelangen, sind früher von Michael und Palmer<sup>2)</sup> mit negativem Erfolge unternommen worden. Die Darstellung dieser Körper gelingt leicht durch Oxydation der aus den Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren gebildeten Mercaptanderivate.

Als Oxydationsmittel hat sich bis jetzt nur eine wässrige Lösung von Permanganat bewährt. Die Oxydation vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur, meist unter schwacher Erwärmung, wenn man die

<sup>1)</sup> Vergl. E. Baumann. Diese Berichte XVIII, 883.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 1884, 253.