

Aus dem früher Mitgetheilten erhellt, dass man zur Darstellung grösserer Mengen des hier geschilderten Disulfons zweckmässiger vom Methylchlorid oder -jodid ausgehen wird.

Einige Repräsentanten der dritten hierher gehörigen Art von Disulfonen werden in der folgenden Abhandlung beschrieben.

587. R. Escales und E. Baumann: Ueber einige Disulfone.

(Eingegangen am 26. October.)

3. Disulfone,  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C}(\text{SO}_2\text{R})_2$  <sup>1)</sup>.

Diese Disulfone erhält man durch Oxydation entweder der aus den Aldehyden und Mercaptanen gebildeten Körper, oder der Mercaptan-derivate der Brenztraubensäure und anderer  $\alpha$ -Ketonsäuren.

Aethylidendiäthylsulfon,  $(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Dieses Disulfon wurde zuerst aus der  $\alpha$ -Dithioäthylpropionsäure (aus Brenztraubensäure und Aethylmercaptan) gewonnen. Letztere, ein in Wasser wenig lösliches Oel, wird in der früher beschriebenen Weise, aber ohne Zusatz einer Säure, mit Permanganatlösung geschüttelt, bis letztere nicht mehr entfärbt wurde. Das gebildete Disulfon ist in Wasser leicht löslich und wird der Lösung durch Aether völlig entzogen.

Man schüttelt das Oxydationsgemisch mit Aether aus und löst das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende gelbe Oel in wenig heissem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt das Aethylidendiäthylsulfon in langgestreckten, farblosen Tafeln und Blättchen, welche ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und in Aether löslich sind. Das Disulfon schmilzt bei  $60^\circ$  und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt. Es ist gegen Säuren und Alkalien beständig wie die übrigen Disulfone. — Analyse:

		Berechnet	Gefunden			
		für $(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$	I.	II.	III.	pCt.
C <sub>8</sub>	72	33.64	33.52	33.40	—	>
H <sub>14</sub>	14	6.54	6.55	6.60	—	>
S <sub>2</sub>	64	29.91	—	—	30.20	>
O <sub>4</sub>	64	29.91	—	—	—	>
	214	100.00				

<sup>1)</sup> Vergl. die vorstehende Abhandlung.

Lässt man die concentrirte wässrige Lösung des Disulfons mit Bromwasser einige Zeit stehen, so bildet sich eine schwerer lösliche Bromverbindung, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Prismen rein gewonnen wird. Sie stellt das Monobromid des Aethylidendisulfons dar:  $(\text{CH}_3)\text{CBr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Br	27.30	27.40 pCt.

Das Bromid schmilzt bei 115°. Das Brom wird schon durch Kochen mit Natronlauge leicht abgespalten. Einige durch Ersetzung des Broms durch einwerthige Reste gebildete Verbindungen sollen später beschrieben werden. Das Aethylidendiäthylsulfon erhält man leicht auch bei der Oxydation des Aethylidendithioäthyls (Aethylmercaptal des Aldehyds),  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ .

#### Aethylidendiphenylsulfon, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Die Gewinnung dieses Körpers, welcher durch Oxydation des Aethylidendithiophenyls (Phenylmercaptal des Aldehyds,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ) oder leichter aus der Phenylmercaptolbrenztraubensäure ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$ ) dargestellt werden kann, ist umständlicher als die Bereitung der früher beschriebenen Disulfone, jedenfalls aber nur deshalb, weil das Oxydationsproduct in Wasser so gut wie unlöslich ist, und weil ferner Zwischenproducte der Oxydation, welche ein in Wasser ganz unlösliches Oel darstellen, die Beendigung der Reaction verhindern können.

Diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man die Oxydation bei grosser Verdünnung und unter beständigem Einleiten eines langsamen Stromes von Kohlensäure ausführt; ihre Beendigung beansprucht allerdings immer mehrere Tage.

4 g der Dithiophenylpropionsäure<sup>1)</sup> werden in der berechneten Menge Kalilauge gelöst, mit 1 L Wasser verdünnt und allmählich mit 600 ccm 1 procentiger Permanganatlösung versetzt. Durch die Flüssigkeit ging beständig ein schwacher Strom Kohlensäure, wodurch einerseits die Bewegung in der Flüssigkeit constant erhalten, andererseits die Oxydation selbst wesentlich gefördert wurde. Nach Beendigung der Oxydation schwimmen in der Flüssigkeit eine Menge glänzender Krystallfitter, welche durch Extrahiren des abfiltrirten Braunsteins mit Alkohol von letzterem getrennt werden. Beim Verdunsten der Alkohollösung oder nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser zu derselben krystallisirt das Diphenylsulfon des Aethylidens in stark glänzenden flachen Nadeln oder dünnen Lamellen. Die Krystalle müssen durch wiederholtes Umkrystallisiren von einer anhaftenden niedriger schmelzenden Bei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1787.

mengung befreit werden. Das Disulfon schmilzt bei 101—102° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

Die Ausbeute betrug aus 4 g Säure, 2.5 g des reinen Disulfons. Letzteres ist in Wasser, in Säuren und in Alkalien völlig unlöslich. Alkohol und Aether lösen die Substanz schwer, leichter Benzol oder Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst das Disulfon auch beim Erwärmen ohne Farbenänderung auf.

Aus dem Aethyliden-Dithiophenyl erhält man dasselbe Disulfon, wenn man wie bei der oben geschilderten Oxydation verfährt; doch dauert die Oxydation hierbei 6—8 Tage und die Ausbeute an dem Disulfon ist geringer, als wenn man von dem Brenztraubensäurederivat ausgeht. Der Grund dieser Erscheinung ist nur in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen zu suchen; das Aldehyderivat ist ganz unlöslich, während der aus der Brenztraubensäure gebildete Körper in der löslichen Form eines Salzes der Oxydation zugeführt werden kann.

Versucht man die Oxydation durch Anwendung concentrirter Lösungen von Permanganat und Zusatz von Schwefelsäure zu beschleunigen, so wird die Ausbeute an dem Disulfon sehr gering. Das Hauptprodukt der Oxydation ist in diesem Falle ein gelbes, in Aether und Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches Oel, welches, wie die Mercaptanderivate der aromatischen Reihe mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen blaue bis violette Färbung giebt.

Bei Versuchen mit Chromsäure oder mit Salpetersäure zu oxydiren wurde kein Disulfon erhalten.

Die Analyse des Oxydationsproductes ergab Folgendes:

Ber. für $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{14}$	168	54.19	54.34	54.55	—	—
$\text{U}_{14}$	14	4.52	4.59	4.74	—	—
$\text{S}_2$	64	20.64	—	—	20.87	20.48
$\text{O}_4$	64	20.64	—	—	—	—
	310	99.99				

Das Aethylidendiphenylsulfon (Schmp. 101—102°) ist isomer mit dem Aethylendiphenylsulfon Schmp. 180—181°. Letzteres ist zuerst von Blomstrand und Ewerloff<sup>1)</sup> aus dem Thiophenyläthylenäther dargestellt, von Otto<sup>2)</sup> aus Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium bereitet worden. Otto hat dieses Disulfon in neuerer Zeit eingehend untersucht und im Verein mit Damköhler eine grosse Zahl von interessanten Körpern aus demselben dargestellt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 716.

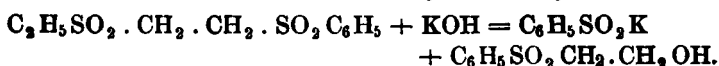
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1280.

<sup>3)</sup> Otto und Damköhler, Journal für Pharm. Chem. XXX, 171 u. 321.

Es lag nahe, die Eigenschaften der beiden isomeren Körper mit einander zu vergleichen. Wir stellten uns zu diesem Zweck eine Quantität des Aethylendisulfons nach Otto's Vorschrift dar.

Die bemerkenswerthe Eigenschaft des Aethylendisulfons besteht in seinem Verhalten gegen Alkalien.

Wässrige Kalilauge zersetzt es beim Kochen, wie Otto gezeigt hat, in benzolsulfinsaures Kalium und Phenylsulfoäthylalkohol:



Eine Abspaltung der zweiten Sulfongruppe ist nicht zu erzielen.

Man konnte von vornherein erwarten, dass die beiden an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonreste leichter angegriffen werden, als bei dem symmetrischen Aethylenderivat.

Allein dieses ist nicht der Fall: das Aethylendisulfon wird beim Kochen mit verdünnter oder concentrirter, wässriger oder alkoholischer Kalilauge gar nicht verändert. Sogar Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130—140° liess das Disulfon unzersetzt. In keinem Falle werden auch nur Spuren von Benzolsulfinsäure abgespalten. Sehr geringe Mengen dieser Substanz kann man durch die von Escales<sup>1)</sup> beschriebenen Phenylhydrazinreaction leicht nachweisen; dieselben wären in unserem Falle nicht übersehen worden.

<sup>1)</sup> Escales. Diese Berichte XVIII, 893.

Freiburg i/Br., im October 1886.