

30. Emil Fromm: Zur Kenntniss der Disulfone.

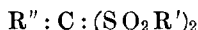
(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es giebt zwei Arten von Disulfonen:

1. solche, in denen die Radicale $-\text{SO}_2\text{R}'$ an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind und
2. solche, welche die zwei Radicale $-\text{SO}_2\text{R}'$ an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten.

Von den Ersteren haben Otto und seine Schüler, von den Letzteren Baumann eine grössere Anzahl dargestellt und beschrieben¹⁾.

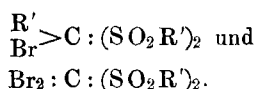
Die Disulfone, welche der allgemeinen Formel:



entsprechen, wurden von Baumann in drei Gruppen, und zwar nach den folgenden Typen eingetheilt:

1. $\text{R}'_2 : \text{C} : (\text{SO}_2\text{R}')_2$
2. $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SO}_2\text{R}')_2$
3. $\text{H}_2 : \text{C} : (\text{SO}_2\text{R}')_2$,

von denen sich die letzteren Beiden durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen. Es lassen sich nämlich in ihnen, wie schon Baumann zeigte, die Wasserstoffatome des Methanrestes mehr oder minder leicht durch Halogen ersetzen, wobei Verbindungen resultiren, die den folgenden Formeln entsprechen:



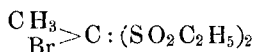
In den so gebildeten Substitutionsproducten werden die Halogene schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge wieder abgespalten.

Eben dieser Reactionsfähigkeit wegen unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baumann die nähere Untersuchung dieser Körper, insbesondere, um auf dem vorbezeichneten Wege zu Tri- und Tetrasulfonen zu gelangen.

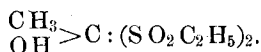
Dieser Zweck ist bisher noch nicht erreicht worden, ist aber, wie es scheint, auf einem anderen Wege zu erreichen.

¹⁾ s. Otto und Damköhler, Journ. f. prakt. Chemie XXX, 171 und 321, R. und W. Otto, Journ. für prakt. Chemie XXXVI, 401 ff., ferner Baumann, diese Berichte XIX, 2806, endlich R. Eskales und E. Baumann, diese Berichte XIX, 2815.

So oft nämlich die bromirten Disulfone mit Alkalien oder Alkalisalzen behandelt wurden, spaltete sich zwar Bromalkali ab, indessen trat niemals eine Substitution ein, vielmehr war in dem Reaktionsgemisch nur freies — d. i. nicht bromirtes — Disulfon zu finden. Bringt man z. B. Aethylidendiäthylsulfonbromid ¹⁾

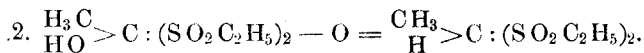
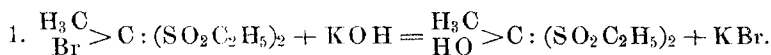


mit wässriger Kalilauge zusammen und erhitzt die Lösung einige Minuten zum Sieden, so erhält man zwar eine vollkommene Abspaltung des Broms, aber keineswegs den zu erwartenden Alkohol:



An Stelle dieses Körpers bildet sich vielmehr wider alle Erwartung das Diäthylsulfon zurück, das durch Ausschütteln mit Aether aus dem Reaktionsgemisch gewonnen wird.

Diese Reaction stellt eine seltene Art von Reductionerscheinung dar, sie ist nur dann verständlich, wenn gleichzeitig ein Oxydationsprocess verläuft. Dies ist thatsächlich der Fall; denn man erhält immer nur einen, allerdings erheblichen, Theil des ursprünglichen Disulfons zurück; ein anderer Theil wird oxydirt, nach Beendigung der Reaction ist stets Schwefelsäure in der Flüssigkeit enthalten. Das Bromid wirkt also als ziemlich starkes Oxydationsmittel und oxydirt in diesem Falle in Ermangelung eines anderen leichter oxydirbaren Körpers einen Theil der eigenen Substanz:

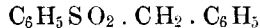


Auf einem anderen Wege bin ich indessen zu Substitutionen gelangt, über welche ich im Nachfolgenden vorläufig berichten möchte, veranlasst durch die Publication von Victor Meyer: »Ueber die negative Natur organischer Radicale ²⁾«. In derselben spricht Victor Meyer sein Befremden darüber aus, dass die sonst so ähnlichen Gruppen SO₂ und CO sich darin nicht ähnlich seien, dass die Erstere nicht im Stande sei, den an das benachbarte Kohlenstoffatom geketteten Wasserstoffatomen saure Eigenschaften zu ertheilen, wie dies die Gruppe CO in analogen Fällen thut.

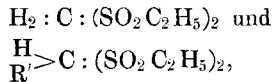
¹⁾ R. Eskales und E. Baumann, diese Berichte XIX, 2815.

²⁾ Diese Berichte XX, 2947.

Diese sauren Eigenschaften, welche Victor Meyer beim Phenylsulfonphenylmethan

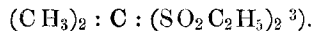


vergeblich suchte, zeigen nach meiner Erfahrung die Disulfone der Formeln:



zeigt auch, wie schon Michael und Comey fanden, die Phenylsulfonessigsäure¹⁾.

Das Aethylidendiäthylsulfon vom Schmp. 75—78⁰²⁾ z. B. giebt in Wasser- und Alkohol- freiem Aether oder besser Benzol gelöst, eine reichliche Wasserstoffentwicklung, sobald man Natriummetall in diese Lösung bringt. Das entstehende Salz zersetzt sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft, ist auch von den Natriumstücken, welche es inkrustirt, nicht wohl zu trennen. Daher nahm ich von einer Analyse dieses Salzes vorläufig Abstand und änderte den Versuch dahin ab, dass ich die Benzollösung des Disulfons zunächst mit Jodmethyl und dann mit Natrium versetzte. Die Wasserstoffentwicklung wurde durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler beschleunigt, dann die Benzollösung vom ausgeschiedenen Jodnatrium und überschüssigen Natrium abfiltrirt und zur Verjagung des Benzols und des unveränderten Jodmethyls eingedunstet. Der Rückstand, aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildete sternförmige Aggregate, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, ihr Verhalten gegen Brom, ihre Destillirbarkeit, endlich durch die Analyse als identisch erwiesen mit dem von Baumann aus Dithioäthylidimethylmethan dargestellten Diäthylsulfondimethylmethan:



Dieselbe Reaction tritt ein, wenn man eine alkoholische Lösung des Disulfons mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge kocht. Das bei diesen Reactionen entstehende Diäthylsulfondimethylmethan giebt, in reinem Benzol gelöst, mit Natrium keine Wasserstoffentwicklung mehr.

Während also nach Victor Meyer der Sulfonrest einerseits und der Phenylrest andererseits dem Wasserstoff der sie verbindenden

¹⁾ American chemical Journal 5, 118.

²⁾ Der Schmelzpunkt ist von R. Eskales und E. Baumann in diesen Berichten XIX, 2814 irrtümlich auf 60⁰ angegeben.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2808.

Methylengruppe saure Eigenschaften nicht verleiht, sind, wie ich ausführte, zwei Sulfonylreste, und wie Michael und Comey zeigten, ein Sulfonylrest und ein Carboxyl dazu fähig.

Ueber weitere Versuche in dieser Richtung hoffe ich nächstens berichten zu können.

Freiburg i/Br., im Laboratorium des Prof. Baumann.
Januar 1888.

31. Oswald Tschacher: Ueber die Condensation des *m*-Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machte Hr. Professor v. Baeyer die Beobachtung, dass der *m*-Nitrobenzaldehyd sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach seiner Methode durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur condensiren lässt, was bekanntlich bei dem Benzaldehyd nicht der Fall ist. Auf seine Veranlassung stellte ich eine ausführlichere Untersuchung dieses Gegenstandes an, deren Resultate ich im folgenden der Oeffentlichkeit übergebe, nachdem ich schon früher eine vorläufige Mittheilung¹⁾ darüber gemacht habe.

m-Nitrotriphenylmethan.

Lässt man eine Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd in Benzol mit etwa dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, so findet eine vollständige Condensation des Aldehydes mit dem Benzol statt, wobei sich das Benzol gelb und die Schwefelsäure dunkelbraun färbt. Zur Isolirung des Nitrotriphenylmethans wäscht man die von der Schwefelsäure getrennte Benzolschicht erst mit Sodalösung und dann zur Entfernung etwa noch vorhandenen Aldehydes mit Natriumbisulfit, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt das Benzol ab. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach einiger Zeit zu Krystallen, welche durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt werden können. Das so dargestellte *m*-Nitrotriphenylmethan bildet schöne farblose Krystalle vom

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2463.