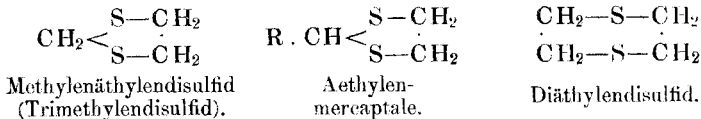


258. Heinrich Fasbender: Ueber Aethylenendisulfide
und Aethylenendisulfone ¹⁾.

(Eingegangen am 12. April.)

Die Aethylenmercaptale sind Substitutionsproducte des Methyleneäthylendisulfids; in näherer Beziehung stehen dieselben zum Diäthylendisulfid, von welchem sie durch das Fehlen einer Methylengruppe verschieden sind. Diese Beziehungen lassen die nachstehenden Formeln ohne Weiteres erkennen:



Die Aethylenmercaptale zeigen gegen Säuren und Alkalien dieselbe Beständigkeit wie die schon bekannten Mercaptale.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sind sie aber weniger beständig als die letzteren, während ihre Constitution eher auf eine grössere Stabilität hinweisen würde.

Die meisten Aethylenmercaptale der Fettreihe lassen sich zwar zu Disulfonen oxydiren, allein die Ausbeute an letzteren ist wesentlich geringer als bei den entsprechenden Derivaten einwerthiger Mercaptane. Das Aethylenmercaptal des Glyoxals liefert bei der Oxydation gar kein entsprechendes Sulfon, sondern nur Aethylendisulfosäure.

Ganz ähnlich verhalten sich die Aethylenmercaptale der aromatischen Reihe; es ist bisher nicht gelungen, diese Körper in die entsprechenden Disulfone überzuführen.

Diese Verbindungen, deren einfachster Repräsentant das Benzylidenäthylendisulfid ist, zeigen auch ein sehr bemerkenswerthes Verhalten bei der Einwirkung von Brom, bei welcher regelmässig eine

Abspaltung des Restes: $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{S}- \\ \text{CH}_2-\text{S}- \end{array}$ eintritt. Hierdurch sind diese

Körper verschieden von den Aethylenmercaptalen der Fettaldehyde, welche durch Brom nicht in gleicher Weise gespalten werden.

Durch Salpetersäure werden die Aethylenmercaptale stürmisch zersetzt, dabei entstehen keine Disulfone.

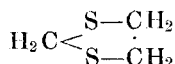
Wo letztere überhaupt gewonnen werden können, erhält man sie aus den Mercaptalen durch Oxydation mit Permanganat.

In dieser Hinsicht zeigen die hier vorliegenden Körper auch geringere Beständigkeit, als das ihnen verwandte Diäthylendisulfid,

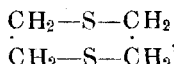
¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Verf.: »Zur Kenntniss des Ketonmercaptans und Thioresorcins und ihrer Verbindungen mit Aldehyden, Aethylen- und Ketonsäuren.« Erlangen 1887.

welches, wie Crafft's ¹⁾ beobachtet hat, durch Salpetersäure zu dem Disulfon oxydirt wird.

Aus diesem Verhalten und der leichten Spaltbarkeit der aromatischen Aethylenmercaptale durch Brom kann man wohl den Schluss ziehen, dass der fünfgliedrige Ring:

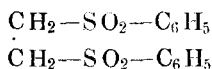


weniger stabil ist, als der sechsgliedrige Ring des Diäthylendisulfids:



obwohl auch dieser, wie V. Meyer bei der Bildung der Sulfurane gezeigt hat, unter Umständen gesprengt werden kann.

R. Otto ²⁾ hat gezeigt, dass das Aethylen-diphenyldisulfon,



beim Kochen mit Alkalien glatt verseift wird, so zwar, dass Benzolsulfinsäure und Phenylsulfonäthylalkohol gebildet werden. Hierzu steht im scharfen Gegensatze das Verhalten der von E. Baumann dargestellten Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

Letztere werden weder durch Säuren noch durch Alkalien verseift.

Die von mir dargestellten Disulfone, welche nach ihrer Constitution mehr den Disulfonen von E. Baumann ähnlich sind, sind gegen Säuren so beständig wie alle Sulfone; man kann sie in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure auflösen, ohne dass sie Veränderung erleiden.

Durch Alkalien aber werden sie sämmtlich verseift, wobei tiefgehende Zersetzungen stattfinden. Unter den Verseifungsproducten findet man in mehr oder weniger reichlicher Menge Schwefelsäure; es geht also dieser Process zugleich mit einer Oxydation vor sich. Aus diesem Grunde hat der Verlauf dieses bemerkenswerthen Verseifungsprocesses von mir noch nicht genügend aufgeklärt werden können.

Mit den Ketonen vereinigt sich das Aethylenmercaptan weniger energisch als mit den Aldehyden, doch auch bei diesen ist sein Vereinigungsbestreben weit stärker, als das der einwerthigen Mercaptane und der Thioglycolsäure.

Während die letzteren sich beim Zusammenbringen mit Aceton nicht erwärmen und somit keine Additionsproducte bilden, vereinigt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 124.

²⁾ Diese Berichte XVIII. Ref. 66.

sich das Aethylenmercaptan mit dem genannten Keton unter starker Erwärmung.

Benzophenon und Aethylenmercaptan bleiben ohne Einwirkung aufeinander, selbst wenn man das Benzophenon durch schwaches Erwärmen löst; analoges Verhalten zeigen die einwerthigen Mercaptane und die Thioglycolsäure.

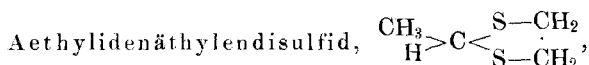
Während indessen bei diesen letzteren zur Darstellung der Benzophenonmercaptole unter Anwendung von Condensationsmitteln ein mehr oder weniger starkes Erhitzen, bei der Thioglycolsäure sogar bis auf 150° erforderlich ist, vereinigt sich das Aethylenmercaptan mit dem Benzophenon bei Gegenwart von Chlorzink schon bei 50°.

Auch hier zeigt sich die ringförmige Bindung im Allgemeinen sehr unbeständig; das Aethylenmercaptol des Acetons lässt sich zwar leicht durch Permanganat oxydiren und giebt hierbei sehr gute Ausbeuten an Disulfon, dagegen werden die sämmtlichen hierher gehörenden Disulfide durch Salpetersäure leicht zersetzt.

Brom wirkt auf die in Chloroform gelösten Aethylenmercaptole in analoger Weise wie auf die Aethylenmercaptale der aromatischen Aldehyde, indem es aus denselben Diäthylentetrasulfid abspaltet.

Das Verhalten des Aethylenmercaptans zu den Ketonensäuren zeigt im Vergleich mit den einwerthigen Mercaptanen und der Thioglycolsäure keine stärker hervortretenden Abweichungen.

Von diesen Verbindungen des Aethylenmercaptans ¹⁾ mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren, über deren Bildungsweise ich schon früher ²⁾ berichtete, seien hier nur folgende kurz aufgeführt:



ein farbloses, bei 172—173° unzersetzt siedendes Oel: das ent-

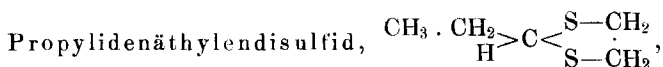
¹⁾ Aus meinen Arbeiten über Aethylenmercaptan möchte ich noch erwähnen, dass bei der Darstellung desselben die Bleifällung, wengleich zeitraubender, doch weniger Verluste bringt, als die Aether-Extraction (vergl. V. Meyer, diese Berichte XIX. 3263), aus welchem Grunde ich die erstere beibehalten habe.

Mit starken organischen Säuren bildet das Aethylenmercaptan leicht Ester, meist feste Körper, von welchen der Phtalsäurethioäthylener, grössere bei 168° schmelzende Krystalle, genauer untersucht wurde.

Beim Erhitzen über den Siedepunkt, besonders im eingeschlossenen Rohr, sowie beim Behandeln mit Condensationsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur spaltet das Aethylenmercaptan reichlich Schwefelwasserstoff ab, indem Diäthylendisulfid gebildet wird: einwerthige Mercaptane, sowie Thioresorcin verhalten sich zwar genau ebenso, jedoch gehen bei diesen die genannten Reactionen schwieriger vor sich, als beim Aethylenmercaptan.

²⁾ Diese Berichte XX, 460.

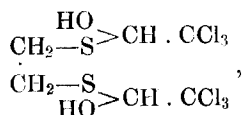
sprechende Disulfon wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in zolllangen Nadeln erhalten, welche bei 198° schmelzen und bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Das



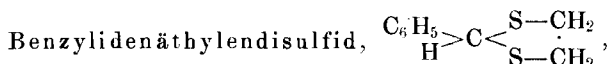
siedet bei $191-192^{\circ}$; der Schmelzpunkt des Propylidenäthylendisulfons liegt bei 124° .

Valeraldehyd reagirt mit Aethylenmercaptan in der gleichen Weise, indem beim Mischen beider Körper sofort das Condensationsproduct gebildet wird.

Mit Chloral giebt das Aethylenmercaptan nur ein Additionsproduct von der Formel:

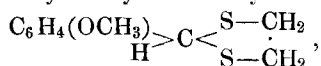


welches aus Aether in seidenglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 116° schmilzt.

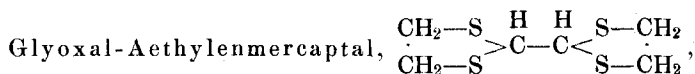


ausgezeichnet krystallisationsfähig, bei 29° (uncorr.) schmelzend, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe löslich.

p-Methoxybenzylidenäthylendisulfid,



aus Anisaldehyd und Aethylenmercaptan, farblose, zu Büscheln vereinigte, bei $64-65^{\circ}$ schmelzende, lange Nadeln.

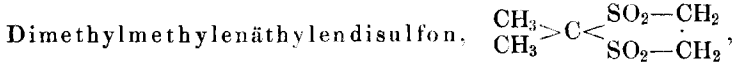


flache, federfahnähnliche Blätter, bei 133° schmelzend; bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirend; unlöslich in Wasser, leicht in Aether, etwas schwieriger in Alkohol.

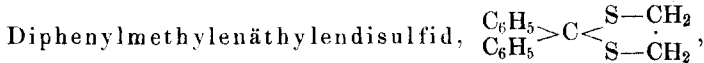
Durch vorsichtige Oxydation mit mässig concentrirter, mit Eisessig verdünnter Salpetersäure gelingt es leicht, dasselbe in Aethylen-disulfosäure überzuführen.

Dimethylmethylenäthylendisulfid, aus Aceton und Mercaptan durch Behandeln mit Chlorwasserstoffgas, bildet ein farbloses, schwach lichtbrechendes, bei 171° siedendes Oel.

Durch Oxydation desselben mittelst Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man das



dicke, bei 232° schmelzende Nadeln, welche sich unzersetzt destilliren lassen.

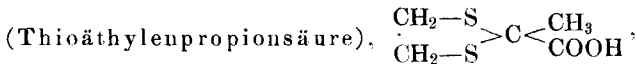


ein durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneter Körper, aus absolutem Alkohol in langen, breiten Tafeln anschliessend, welche aus fächerförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzt sind; Schmelzpunkt 106°.

Die Aethylenmercaptandibrenztraubensäure¹⁾ bildet sich beim Vermischen der beiden Componenten unter starker Erhitzung; aus Benzol umkrystallisirt, stellt dieselbe ein weisses, fein krystallinisches, bei 96° schmelzendes Pulver dar, welches schon durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird.

Durch Condensation erhält man aus derselben die

Aethylenmercaptolbrenztraubensäure



aus Alkohol, Aether oder Chloroform in zu Büscheln vereinigten, bei 102° schmelzenden, stumpfen Krystallen sich abscheidend; ihr Silbersalz stellt farblose, verfilzte Nadelchen dar, welche sich am Lichte alsbald violettroth färben.

Bei der Oxydation erhält man aus derselben, unter Abspaltung von Kohlensäure, das bei 198° schmelzende Aethylidenäthylendisulfon.

Laboratorium des Prof. Baumann, Freiburg i. B.

¹⁾ Das entsprechende Additionsproduct des Thioresorcins, die Thioresorcindibrenztraubensäure, stellt, aus Chloroform ausgeschieden, ein weisses, lockeres, feinkrystallinisches Pulver dar, welches bei 99° sintert und bei 107° schmilzt.