

und auf ganz anormale Weise. In dem obengenannten Polarisations-Apparat wurde die specifische Drehung dieser Substanz als $[\alpha]_D = 176.3^{\circ}$ bestimmt. Diese Substanz ist augenscheinlich eins von den Umwandlungsproducten zwischen Stärke und Dextrose. Die Drehung erinnert an diejenige des Maltodextrins ($[\alpha]_D = 174.5^{\circ}$) und die Jodreaction ist diejenige, welche die gewöhnlichen Dextrine zeigen. Jedenfalls ist die gefällte Substanz ein lösliches Umwandlungsproduct der Backhitze auf die Stärke.

Das Filtrat von diesem durch Alkohol gefällten Product gab nach dem Verdunsten einen gelben, süßen, Fehling'sche Lösung stark reducirenden Syrup. Trotz vieler Mühe und Anwendung der gewöhnlichen Mittel konnte dieser nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Die Phenylhydrazinverbindung zeigte die Eigenschaften des Phenylglucosazons und schmolz zwischen 200° und 204° . Die gebackenen Süßkartoffeln enthalten also Dextrose und Glycosen, welche von dem ursprünglichen Rohrzucker oder von der umgewandelten Stärke herkommen.

Schlüsse aus obiger Untersuchung:

In der Süßkartoffel kommt reducirender Zucker nicht vor, sondern Rohrzucker.

Die Quantität desselben beträgt $1\frac{1}{2}$ —2 pCt.

Das Backen wandelt einen beträchtlichen Theil der Stärke in eine lösliche Form um und zu gleicher Zeit wird der Rohrzucker zu Glucose hydrolysiert.

Chemisches Laboratorium, Purdue University, La Fayette,
Indiana, U. S. A.

210. Ernst Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Unter den in den letzten Jahren dargestellten Sulfonen verschiedener Constitution ist wiederholt eine Eigenschaft bestimmter Sulfone beobachtet worden, welche den am längsten bekannten Sulfonen nicht zukommt, nämlich die Verseifbarkeit. Man kennt bis jetzt Mono-, Di- und Trisulfone; bei den Di- und Trisulfonen sind zu unterscheiden diejenigen Körper, bei welchen die Sulfonylreste an einen oder an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Disulfone der letzteren

Art sind zuerst von Otto und seinen Schülern¹⁾ genau untersucht worden. Disulfone, in welchen die Sulfongruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sind, und Trisulfone von verschiedener Constitution sind im Laboratorium von Professor Baumann²⁾ dargestellt worden. Bei den Di- und Trisulfonen hat man nach anderer Richtung wieder zu unterscheiden zwischen solchen mit ringförmiger Bindung und solchen, die offene Ketten bilden. Bei allen diesen Körpern hat man einerseits die grosse Beständigkeit und Unverseifbarkeit der Sulfone beobachtet, andererseits sind Sulfone erhalten worden, welche durch Alkalien verseifbar sind. Bei dieser Verseifung werden ein oder mehrere Sulfongruppen in Form von Sulfinsäure abgespalten. Das erste Beispiel von verseifbaren Sulfonen haben Otto und Damköhler³⁾ genauer kennen gelehrt in dem Aethylendiphenylsulfon, welches beim Erhitzen mit Alkalien zerlegt wird in Phenylsulfonäthylalkohol und Benzolsulfinsäure. Bei den Monosulfonen zeigte sich das erste Beispiel der Verseifbarkeit in den von Baumann⁴⁾ dargestellten Oxydationsproducten der Mercaptursäuren, welche von König⁵⁾ genauer untersucht worden und als die α -Phenylsulfonderivate der α -Amidopropionsäure erkannt worden sind. Bei Disulfonen ist die Abspaltung der Sulfongruppen bei dem β -Diäthylsulfonbuttersäureester von Baumann⁶⁾ und Autenrieth⁷⁾ beobachtet worden. Bei den ringförmig gebundenen Disulfonen, welche Fasbender⁸⁾ aus Aethylenmercaptan und Aldehyden bezw. Ketonen dargestellt hat, wird unter Einwirkung von Alkalien gleichfalls eine Verseifung hervorgerufen. Im Gegensatz hierzu sind die ringförmig gebundenen Trisulfone, welche durch Oxydation von Trithioaldehyden⁹⁾ und Trithioketon¹⁰⁾ dargestellt werden, von allergrösster Beständigkeit, sie werden durch Alkalien auch beim Erhitzen auf hohe Tempera-

¹⁾ R. Otto, diese Berichte XIII, 1272; XVIII, 154.

R. Otto und H. Damköhler, Journ. für prakt. Chem. 30 [2] 171 und 321.

²⁾ R. Otto und A. Rössing, diese Berichte XX, 185.

³⁾ E. Baumann, diese Berichte XIX, 2806.

R. Escales und E. Baumann, diese Berichte XIX, 2814.

⁴⁾ R. Otto und H. Damköhler, Journ. für prakt. Chem. 30 [2] 171 und 321.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 892.

⁶⁾ Die Oxydationsproducte der Mercaptursäuren, Inaug.-Dissert. Erlangen, 1887.

⁷⁾ Diese Berichte XIX, 2810.

⁸⁾ Zur Kenntniss der substituirten Crotonsäuren, Inaug.-Dissert. Erlangen, 1888, S. 42.

⁹⁾ Diese Berichte XXI, 1473.

¹⁰⁾ E. Baumann und R. Camps, diese Berichte XXIII, 69.

¹¹⁾ E. Baumann und E. Fromm, diese Berichte XXII, 2592 und 2600.

turen nicht verändert. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann habe ich eine grössere Zahl von Sulfonen verschiedener Constitution dargestellt, um an der Hand eines grösseren Beobachtungsmateriales Gesetzmässigkeiten aufzusuchen, von welchen die Spaltbarkeit der Sulfone beeinflusst wird.

Zunächst wurde eine grössere Zahl von Disulfonen, die zum Theil von Baumann und Fromm¹⁾ schon beschrieben worden sind, von der Formel $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{R})_2$ und $\text{CHR}'(\text{SO}_2\text{R})_2$ hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Alkalien untersucht. Dabei ergaben quantitative Versuche, dass durch wässriges Alkali beim Kochen keine merkbare Verseifung bewirkt wird. Um den Einfluss festzustellen, welchen die Beschaffenheit der an Schwefel gebundenen Seitenkette auf die Spaltbarkeit ausübt, habe ich eine Reihe von Disulfonen dargestellt, welche aus Propyl-, Butyl- und Amylmercaptan durch Condensation mit Aceton und Oxydation der dabei gebildeten Mercaptole gewonnen wurden. Es zeigte sich, dass die Zahl der Kohlenstoffatome, die mit dem Schwefel bzw. der Sulfongruppe verbunden sind, auf die Spaltbarkeit derselben ohne Einfluss war, indem alle letztgenannten Körper bei der Behandlung mit Alkalien nicht verseift wurden. Ebenso verhalten sich die Disulfone, welche aus dem Trimethylenbromid dargestellt wurden. Von diesen gelangten zur Untersuchung das Trimethylenäthylsulfon (Schmp. 183°) und das Trimethylen-diphenylsulfon (Schmp. $125-126^\circ$). Beide Körper sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, sie werden von Alkalien auch bei tagelangem Erhitzen nicht verändert.

Ganz anders verhält sich das dem Trimethylen-diphenylsulfon isomere Propylen-diphenylsulfon, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, welcher Körper farblose, glänzende, bei $113-114^\circ$ schmelzende Krystalle bildet. Das Propylen-diphenylsulfon erwies sich in seinem Verhalten gegen Alkalien als das Analogon des Aethylen-diphenylsulfons, indem es wie dieses beim Erhitzen mit Alkalien mit Leichtigkeit eine Phenylsulfongruppe in Gestalt von Benzolsulfinsäure abspaltet. Die Abspaltung einer Sulfongruppe erfolgt hier völlig quantitativ. Das andere, bei der Spaltung gebildete Product, welches entweder Phenylsulfon-propyl- oder Phenylsulfonisopropylalkohol oder ein Gemenge beider sein muss, ist, da diese Frage für die gegenwärtige Untersuchung nicht von Belang ist, nicht näher untersucht worden.

Ich habe mich auch mit der Darstellung anderer Disulfone, welche Homologe des Aethylen- und Propylen-diphenylsulfons sind, beschäftigt, wobei ich vom Isobutylenbromid und Amylenbromid ausging, bin aber bei diesen Versuchen zu demselben Resultat gelangt, welches Otto in einer vorläufigen Mittheilung im letzten Hefte der Berichte mit-

1) E. Fromm und E. Baumann, diese Berichte XXII, 1035.

theilt, dass nämlich diese Körper bei der Einwirkung von Phenylmercaptan in alkalischer Lösung keine Substitution durch den Mercaptanrest bewirken lassen, sondern unter Bildung von Phenyldisulfid und Brom-Abspaltung Alkylene liefern. Auch bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf die Dibromide erhielt ich so gut wie gar keine Ausbeuten an dem entsprechenden Disulfon. Da Otto in der genannten Mittheilung die Darstellung von Disulfonen der Alkylene sich vorbehalten hat, habe ich meine in dieser Richtung unternommenen Versuche aufgegeben.

Man könnte aus dem Verhalten von Aethylen- und Propylen-disulfon gegenüber Alkalien denken, dass je eine der beiden Sulfongruppen anders gebunden sei wie die zweite (Benzolsulfinsäureester). Allein das Verhalten anderer Körper zeigt, dass eine solche Auffassung nicht gerechtfertigt wäre, denn es giebt Disulfone, welche durch Alkalien in der Art zerlegt werden, dass die beiden Sulfongruppen der Reihe nach hintereinander in Form von Sulfinsäure abgespalten werden. Als wichtigstes Beispiel für dieses Verhalten ist der β -Diäthylsulfonbuttersäureester¹⁾ zu nennen, der durch Alkalien in der Kälte unter Abspaltung von Aethylsulfinsäure und Bildung von β -Aethylsulfonisocrotonsäure gespalten wird, welche letztere schon bei schwachem Erhitzen mit Alkalien unter erneuter Abscheidung von Aethylsulfinsäure in Tetrolsäure verwandelt wird²⁾:

Die Disulfone, welche von Acetessigester sich ableiten, machen somit eine Ausnahme in ihrem Verhalten gegen Alkalien von sämtlichen anderen Disulfonen. Da die vom Aceton abgeleiteten Sulfone z. B. Sulfonal u. A. gegen Alkalien durchaus beständig sind, so muss die leichte Veränderlichkeit der sonst den letzteren ganz ähnlichen Disulfone, welche vom Acetessigester deriviren, durch das Vorhandensein der Carboxylgruppe in denselben bedingt sein.

Dagegen zeigen von den Disulfonen, in welchen die Sulfongruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen sich befinden, nur diejenigen Verseifbarkeit, in welchen die Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Diphenylsulfonmonobrompropan und Triphenylsulfonpropan.

Man kennt bis jetzt zwei Arten von Trisulfonen: 1. die von Baumann, Fromm und Camps³⁾ dargestellten Oxydationsproducte der Trithioaldehyde und des Trithioketons, welche als Substitutions-

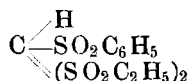
¹⁾ Baumann, diese Berichte XIX, 2810.

²⁾ Autenrieth, loc. cit.

³⁾ E. Baumann und E. Fromm, diese Berichte XXII, 2592 und 2600.

E. Baumann und R. Camps, diese Berichte XXIII, 69.

producte des Trimethylentrisulfones anzusehen sind. In ihnen ist je ein Kohlenstoffatom mit je zwei Sulfongruppen in Verbindung. Diesem Umstande und der ringförmigen Bindung dieser Körper ist es wohl zuzuschreiben, dass dieselben zu den beständigsten Sulfonen gehören und völlig unverseifbar sind. Von der zweiten Art von Trisulfonen, in welcher alle drei Sulfongruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, ist bis jetzt nur ein Repräsentant bekannt, das von Fromm ¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellte Phenylsulfondiäthylsulfonmethan:



Auch dieser Körper ist durch Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet. Für die mir vorliegende Frage war es nun von höchster Wichtigkeit, Trisulfone kennen zu lernen, in welchen die drei Sulfongruppen auf zwei oder drei Kohlenstoffatome vertheilt sind.

Um Körper der letzteren Art zu gewinnen, versuchte ich zunächst aus Allyltribromid durch Behandlung mit Natriumphenylmercaptid ein Trisulfid herzustellen und dieses durch Oxydation in das entsprechende Trisulfon zu verwandeln. Bringt man Allyltribromid (1 Molekül) mit Natriumphenylmercaptid (3 Moleküle) in weingeistiger Lösung zusammen, so tritt nach kurzer Zeit unter merklicher Erwärmung die Reaction ein, bei welcher sich Massen von Bromnatrium abscheiden. Die Reaction wurde schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Giesst man nun das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein schweres, gelb gefärbtes Oel aus, das durch Waschen mit Wasser weiter gereinigt wurde. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig und kann auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden. In demselben war stets Brom nachweisbar, es lag aber jedenfalls das erwartete Trisulfid nicht in reinem Zustande vor, was auch durch die Oxydationsversuche bestätigt wurde. Zum Zwecke der Oxydation wurde das Oel in der zehnfachen Menge Benzol gelöst und mit Kaliumpermanganat unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Dabei entstand nach einiger Zeit in der Benzollösung eine krystallinische Ausscheidung eines Körpers, der sich sofort als Sulfon zu erkennen gab. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol farblose Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C | 43.81 | 44.51 | — | — | — | pCt. |
| H | 4.08 | 3.89 | — | — | — | » |
| S | — | — | 15.19 | 15.31 | — | » |
| Br | — | — | — | — | 19.74 | » |

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, S. 167.

Diese Zahlen stimmen genau für die Formel eines bromhaltigen Disulfons von der Zusammensetzung $C_3H_5Br(SO_2C_6H_5)_2$, für welches folgende Werthe sich berechnen:

| | | |
|----------|-----|------------|
| C_{15} | 180 | 44.66 pCt. |
| H_{15} | 15 | 3.72 » |
| S_2 | 64 | 15.88 » |
| O_4 | 64 | 15.88 » |
| Br | 80 | 19.85 » |
| | 403 | 99.99 pCt. |

Das Diphenylsulfonmonobrompropan ist in Wasser und Aether unlöslich, es löst sich schwer in Benzol, etwas leichter in siedendem Weingeist, aus welchem es beim Erkalten fast völlig auskrystallisirt. Leider sind die Ausbeuten an diesem Körper so unbefriedigende, dass die Untersuchung seines Verhaltens gegen Alkalien noch nicht völlig klargestellt werden konnte.

So viel wurde indessen ermittelt, dass dieses Disulfon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien äusserst leicht nicht nur Brom, sondern auch Benzolsulfinsäure abspaltet, indem ein roth gefärbtes, schweres Oel am Boden sich abscheidet, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ich hoffe, über diesen Körper später, nachdem seine Constitution ermittelt ist, weiter berichten zu können.

Zu einem günstigeren Resultate gelangte ich, als nach dem Verfahren von Otto¹⁾ Tribromallyl mit benzolsulfinsaurem Natrium in weingeistiger Lösung einen Tag lang erhitzt wurde. Dabei vollzog sich die Bildung des gesuchten Trisulfons, zwar nicht glatt, aber doch mit einer Ausbeute, die beinahe die Hälfte der theoretischen erreichte. Das Sulfon wurde in farblosen Nadeln erhalten, als nach Beendigung der Einwirkung das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen wurde. Diese Krystalle, durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt, zeigten den Schmelzpunkt 226^0 , sind in kaltem Weingeist und in Wasser fast unlöslich, in heissem Weingeist, in Chloroform und Benzol ziemlich löslich. Die Analyse ergab folgende Werthe:

| | Gefunden | | | | Ber. für $C_3H_5(SO_2C_6H_5)_3$ | | |
|---|----------|-------|-------|-------|---------------------------------|-----|------------|
| | I. | II. | III. | IV. | | | |
| C | 53.62 | — | — | — | C_{21} | 252 | 54.31 pCt. |
| H | 4.61 | — | — | — | H_{21} | 20 | 4.32 » |
| S | — | 19.60 | 19.93 | 20.50 | S_3 | 96 | 20.68 » |
| | | | | | O_6 | 96 | 20.68 » |
| | | | | | | 464 | 99.99 pCt. |

Otto²⁾ hat vor einigen Jahren die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Alkali auf Benzotrichlorid, Chloroform und ähnlich con-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1272.

²⁾ R. Otto und W. Otto, diese Berichte XXI, 1691.

stituirte Körper versucht, dabei aber keinen Ersatz der drei Halogenatome durch Sulfonreste erzielt, sondern es trat entweder gar keine Einwirkung ein wie beim Chloroform, oder es entstand ein Disulfon wie beim Benzotrichlorid oder endlich ein Disulfon wie bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylchloroform. In letzterem Falle war mit der Reaction eine merkwürdige Umlagerung verknüpft.

Das Allyltriphenylsulfon ist in wässrigen Alkalien in der Kälte unlöslich. In der Wärme findet aber schnell, ohne dass vollständige Lösung eintritt, eine Zersetzung statt, wobei Benzolsulfinsäure abgespalten wird. Man konnte erwarten, dass in diesem Falle vielleicht eine der drei Sulfongruppen (die mittlere) zur Abspaltung gelange. Ein quantitativer Versuch lehrte indessen, dass die Spaltung bei längerem Erhitzen jedenfalls weiter geht. Als ein Gramm der Substanz mit 0.4prozentiger Natronlauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, blieben 0.2 g ungelöste Substanz zurück, welche durch Schmelzpunkt und Analyse als unverändertes Trisulfon erkannt wurde. Der wässrigen Flüssigkeit konnte durch Schütteln mit Aether ein Oel entzogen werden, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Sulfonen darstellt. Es gehört somit auch das Allyltriphenylsulfon zu den durch Alkalien verseifbaren Sulfonen, bei welchen eine unvollständige Abspaltung der Sulfongruppen eintritt.

Ich beabsichtige, die Spaltbarkeit der Sulfone auch bei solchen Trisulfonen zu untersuchen, bei welchen die Sulfongruppen nicht an drei, sondern an zwei Kohlenstoffatomen sich befinden, und werde im Zusammenhang mit den dabei erzielten Resultaten auch über die im Vorstehenden skizzirten Versuche ausführlicher berichten.

Universitätslaboratorium Freiburg i. Br. (Prof. Baumann.)

211. E. Laves: Ueber die Oxydation der Trithioameisensäureester.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei seinen Versuchen über Sulfone hat E. Baumann ausser einer Reihe von Mercaptalen und Mercaptolen auch den Orthothioameisensäureäthylester mit Permanganatlösung oxydirt, aber anstatt des erwarteten Trisulfons Methylendiäthylsulfon erhalten¹⁾. Es ist also eine Sulfidgruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt auf Kosten eines Theiles des Esters.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 95.