

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 wässerigen 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 wässerigen 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 erhalten<sup>1)</sup>. Es ist also eine Sulfidgruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt auf Kosten eines Theiles des Esters.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 95.

Fro mm<sup>1)</sup> hat die letztgenannten Versuche Baumann's mit sorgfältig gereinigtem Trithioameisensäureester wiederholt und hat alle bei der Oxydation gebildeten Producte untersucht, ohne die Bildung eines Trisulfons — auch nur in Spuren — nachweisen zu können. Als einzige Oxydationsproducte des Trithioameisensäureesters erhielt Fro mm das obengenannte Disulfon und Aethylsulfosäure.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann bin ich seit einiger Zeit mit der Darstellung von Tri- und Tetrasulfonen beschäftigt und habe dabei auch die Oxydation des Trithioameisensäurephenylesters untersucht, nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass der Phenylester sich ganz anders bei der Oxydation verhält wie der Aethylester.

Gabriel erwähnt bei der Beschreibung des von ihm entdeckten Körpers, dass dieser Ester durch Oxydationsmittel Phenyldisulfid bilde<sup>2)</sup>. Ein derartiges Verhalten würde schon im Widerspruche zu dem Resultate der Oxydation des analog constituirten, oben erwähnten Aethylesters stehen. Sollte aber in der That eine so weitgehende Spaltung des Moleküls durch Kalipermanganat eintreten, so wäre eher die Bildung von Sulfonsäure als von Disulfid zu erwarten.

Der Trithioameisensäurephenylester wurde nach Vorschrift Gabriel's dargestellt<sup>3)</sup>; er bildet wasserhelle, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 39,5°. Die Darstellung solcher Krystalle gelingt nur bei Winterkälte mit befriedigender Ausbeute.

Da dieser Ester gegen Natronlauge sehr beständig ist, so versuchte man, denselben, in Benzol gelöst, mit Permanganatlösung unter Zusatz von Natronlauge zu oxydiren. Hierbei erwärmte sich die Flüssigkeit sehr stark; als Reactionsproduct fand sich Benzolsulfonsäure, aber kein Sulfon.

Besseren Erfolg hatte der Versuch vermitteltst Permanganat und Schwefelsäure zu oxydiren. Es wurden 5,0—10,0 g des reinen Esters, in Benzol gelöst, nach und nach unter beständigem Schütteln mit Permanganatlösung und soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit beständig schwach sauer war.

Nach circa zweistündiger Einwirkung wurde die Reaction durch Erhitzen auf dem Dampfbade zu Ende geführt, und überschüssiges Permanganat mit schwefliger Säure entfernt. In dem wässrigen Filtrat fanden sich bedeutende Mengen Benzolsulfonsäure; dieselbe wurde als solche sicher erkannt durch Ueberführen in Benzolsulfchlorid und weiter in Benzolsulfamid vom Schmelzpunkt 149°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 185.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst.

Aus dem gewaschenen und getrockneten Braunsteinrückstande gewann man durch Extrahiren mit siedendem Alkohol einen weissen, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der beim Erkalten der alkoholischen Lösung abgeschieden wurde. Die Ausbeute betrug ca. 27 pCt. des angewandten Esters. Um einerseits anorganische Salze, andererseits anhaftende harzige Producte daraus zu entfernen, wurden die Krystalle in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether wieder ausgefällt.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant 174—175°; die Analysen ergaben folgende auf Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} (\text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5)_2 \\ \text{S C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right.$		I.	II.
C	56.32	56.29	55.92 pCt.
H	4.04	4.2	4.05 »
S	23.86	24.05	24.04 »
O	15.78	—	— »

Das Disulfonsulfid ist in Chloroform und siedendem Alkohol ziemlich löslich; in kaltem Alkohol, Wasser, Benzol, Aether und Petroläther fast unlöslich. Vermöge der zwei an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sulfongruppen zeigt es stark saure Eigenschaften. Es treibt, mit Natriumcarbonatlösung gekocht, aus dieser Kohlensäure aus unter Bildung des in Wasser löslichen Natriumsalzes. Aus dieser Lösung wird durch Mineralsäuren das Disulfonsulfid unverändert wieder ausgeschieden. Alkoholische Natronlauge löst es schon in der Kälte; durch anhaltendes Kochen bewirkt sie theilweise Zersetzung.

Der Methenylwasserstoff kann ausser durch Metalle auch durch Alkyle leicht ersetzt werden, nicht aber durch Brom.

In allen seinen Eigenschaften zeigt der vorliegende Körper grosse Aehnlichkeit mit den von Fromm näher beschriebenen Sulfonen der Formel:  $\text{RCH}(\text{SO}_2 \text{R})_2$ . Derselbe ist das Analogon des von Fromm zuerst dargestellten gemischten Disulfonsulfids, des Methylendiäthylsulfonphenylsulfids:  $\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \\ \text{S C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right.$ <sup>1)</sup>, dessen weitere Untersuchung ich gleichfalls übernommen habe.

Der Ersatz des Wasserstoffatoms im Methanreste durch eine Methylgruppe wurde in der Weise ausgeführt, dass man 2 g des Disulfonsulfids in sehr verdünnter alkoholischer Natronlauge löste und einen Tag lang mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzte. (Ein anderer Versuch, die Methylgruppe einzuführen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253.

durch Kochen des Reaktionsgemisches am Rückflusskühler, hatte keinen Erfolg.)

Nachdem dann der Alkohol des Rohrinhaltes verdampft war, entfernte man aus dem Rückstande Jodkalium, Benzolsulfonsäure, Spuren unveränderten Disulfonsulfids, sowie etwas ausgeschiedenes Jod durch Digestion mit verdünnter Natronlauge. Der neue Körper ist ebenfalls leicht in Chloroform löslich und wird durch Zusatz von Aether wieder ausgeschieden.

Nachdem er auf diese Weise gereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt war, zeigte er den Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ ; indessen fand schon einige Grade tiefer ein Zusammensintern statt.

Die Schwefelbestimmung ergab den für das Aethenyldiphenylsulfonphenylsulfid stimmenden Werth:

Berechnet		Gefunden
für	$\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{(SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{SC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	
S	22.97	23.11 pCt.

Das neue Disulfonsulfid besitzt, wie zu erwarten war, keine sauren Eigenschaften mehr.

Da das Methenyldiphenylsulfonphenylsulfid sehr beständig ist, so unterliegt es keinem Zweifel, dass man durch eine geeignete Oxydationsmethode zu einem einfachen Trisulfon gelangen kann. Ich habe in der That das entsprechende Trisulfon in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt  $215^{\circ}$  erhalten. Die damit begonnenen Versuche muss ich leider bis zum nächsten Winter verschieben, da es mir an reinem Ausgangsmaterial, dessen Darstellung nur bei Winter-Kälte gut gelingt, fehlt.

Mehrfach ausgeführte Oxydationsversuche mit nicht krystallisiertem Trithioameisensäurephenylester ergaben nur minimale Ausbeuten an Sulfon. Soweit bis jetzt zu ersehen ist, kann man bestimmt erwarten, aus dem Trisulfon auch ein einfaches Tetrasulfon darzustellen, worüber ich im Zusammenhang mit den andern in Angriff genommenen Versuchen über Polysulfone später berichten werde.

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