

liess sich in Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin zerlegen. Ich hoffe indess, dass meine Zeilen Veranlassung für den Erfinder dieser interessanten Reaction sein werden, seine Erfahrungen über dieselbe und die daraus hervorgehenden Producte zu veröffentlichen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

### 537. Ernst Stuffer: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen.

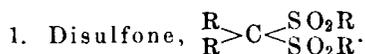
(Eingegangen am 10. November.)

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass es nicht wenige Sulfone giebt, welche, in scharfem Gegensatz zu den am längsten bekannten Sulfonen, durch Alkalien verseift werden.

Otto und Damköhler <sup>2)</sup> haben eine partielle Verseifbarkeit zuerst bei dem Aethylendiphenylsulfon kennen gelehrt. In neuerer Zeit sind im hiesigen Laboratorium leicht verseifbare Mono- und Disulfone (loc. cit.) dargestellt worden. Bei der Verseifung dieser Sulfone wird in allen Fällen Sulfinsäure abgespalten. Diese Körper verhalten sich somit wie Sulfinsäureester, stimmen aber nach Bildung und allen übrigen Eigenschaften mit den nicht verseifbaren Sulfonen überein.

Um einerseits zu ermitteln, ob die verseifbaren und die nicht verseifbaren Sulfone in der That als Körper von derselben Constitution anzusehen sind, und um andererseits Gesetzmässigkeiten aufzufinden, von welchen die Verseifbarkeit abhängig ist, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann eine grössere Zahl von Sulfonen von verschiedenartiger Constitution dargestellt und ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft.

#### I. Verhalten der Disulfone.



In seiner ersten Mittheilung über Körper dieser Constitution, von welchen das später als »Sulfonal« bezeichnete Diäthylsulfondimethylmethan genauer untersucht wurde, erwähnt Baumann <sup>3)</sup>, dass es zu den beständigsten organischen Verbindungen gehöre, die überhaupt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1408.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 30 [2], 171 und 321.

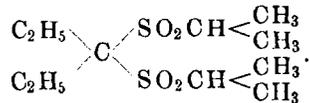
<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2806.

existiren. Weder der Substitution, noch der Oxydation zugänglich, kann es sowohl mit wässriger als auch mit alkoholischer Kalilauge erhitzt werden, ohne dass irgendwelche Einwirkung stattfände. Es war von Interesse festzustellen, ob durch eine grössere oder geringere Anzahl der mit der Sulfongruppe verbundenen Kohlenstoffatome diese ausserordentliche Beständigkeit eine Aenderung erfahren würde. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Sulfonen obengenannter Constitution hergestellt.

Die quantitativen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge Substanz mit einer gemessenen, überschüssigen Menge Normalkalilauge 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und die überschüssige Normalkalilauge darauf zurücktitrirt wurde. Die zum Versuche verwendete Substanz wurde dann durch Umkrystallisiren aus geeigneten Lösungsmitteln wieder gewonnen und durch Bestimmung des Gewichtes derselben der Versuch controlirt.

Bei qualitativen Versuchen gelangte 30procentige wässrige und ebenso starke alkoholische Kalilauge zur Anwendung.

Diisopropylsulfondiäthylmethan,



Reines Diäthylketon (1 Molekül) und Isopropylmercaptan (2 Moleküle) wurden durch Einleiten von Salzsäuregas condensirt; das dabei gebildete Mercaptol wurde mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Dabei bemerkte man bald die Abscheidung von Krystallblättchen, welche namentlich in dem beim Schütteln gebildeten Schaum sich sammelten. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich glänzende Krystallblättchen des gewünschten Disulfons aus, welche bei 97° schmelzen; sie sind unlöslich in kaltem Wasser und in kaltem Weingeist, lösen sich dagegen in der Hitze in Wasser und Weingeist, bei gewöhnlicher Temperatur in Aether, Chloroform und Benzol.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

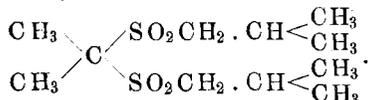
	Berechnet		Gefunden		
	für (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(SO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>		I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	46.47	45.90	—	— pCt.
H <sub>24</sub>	24	8.45	9.07	—	— »
S <sub>2</sub>	64	22.54	—	22.20	22.18 »
O <sub>4</sub>	64	22.54	—	—	— »
	284	100.00			

Die Ausbeute war sehr gering, es wurde dagegen eine ziemliche Menge isopropylsulfonsaures Kalium erhalten. Dieses Salz ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse. Kaliumbestimmungen zeigten, dass reines isopropylsulfonsaures Salz vorlag.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_3H_7SO_3K$	I.	II.
K	24.07	23.31	24.27 pCt.

Verseifungsversuche, welche wie oben geschildert, ausgeführt wurden, ergaben, dass das aus dem Isopropylmercaptan erhaltene Disulfon nicht minder beständig ist als das Sulfonal. Eine Verseifung desselben konnte auf keine Weise erzielt werden.

Diisobutylsulfondimethylmethan,



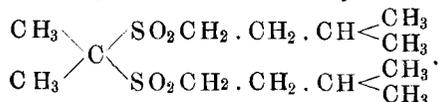
Dasselbe wurde durch Oxydation des Isobutylmercaptols des Acetons erhalten und stellt farblose, in kaltem Wasser nicht, in heissem schwer lösliche Krystalle dar, die bei  $64^\circ$  schmelzen. In Alkohol ist dieses Disulfon ziemlich leicht, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol löslich. Dem Körper haftet hartnäckig der Geruch nach Isobutylmercaptan an, und es gelang auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht, diesen Geruch völlig zu entfernen. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt:

	Berechnet		Gefunden		
	für $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$		I.	II.	III.
$C_{11}$	132	46.47	45.59	—	— pCt.
$H_{24}$	24	8.45	8.23	—	— »
$S_2$	64	22.54	—	22.28	22.32 »
$O_4$	64	22.54	—	—	— »
	284	100.00			

Bei der Darstellung dieses Sulfons wurden ebenfalls reichliche Mengen von sulfosaurem Salz erhalten, weshalb die Ausbeute an Disulfon zu wünschen übrig liess.

Auch dieses Sulfon ist ganz unverseifbar.

Diisoamylsulfondimethylmethan,



Dieses Disulfon wurde aus Isoamylmercaptan (Schmp.  $120^\circ$ ) und Aceton in der früher beschriebenen Weise erhalten; es bildet farblose,

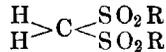
glänzende Krystalschuppen, die bei 72° schmelzen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen wie das Diisobutylsulfondimethylmethan sich verhalten.

	Berechnet		Gefunden		
	für (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(SO <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>		I.	II.	III.
C <sub>13</sub>	156	50.00	49.73	—	— pCt.
H <sub>28</sub>	28	8.97	9.18	—	— »
S <sub>2</sub>	64	20.51	—	19.98	20.25 »
O <sub>4</sub>	64	20.51	—	—	— »
	312	99.99			

Wie die beiden vorher beschriebenen Disulfone, so wurde auch dieses beim Erhitzen mit Alkalien nicht im geringsten verändert.

Aus den Versuchen, welche mit diesen drei Disulfonen angestellt worden sind, geht somit hervor, dass die Zahl der mit einer Sulfongruppe in Verbindung stehenden Kohlenstoffatome ganz ohne Einfluss ist auf die Spaltbarkeit dieser Körper durch Alkalien.

## 2. Methylendisulfone,



Die Untersuchung des Verhaltens der Methylendisulfone gegen Alkalien schien besonders von Bedeutung, weil diese Körper sich mit Alkalien verbinden. Von dem Diäthylsulfonmethan hat Fromm<sup>1)</sup> angegeben, dass es zwar durch wässriges Alkali nicht angegriffen, aber durch Natriumäthylat beim Erhitzen zum grössten Theile zersetzt werde.

Eine Anzahl qualitativer Versuche, bei welchen wässrige Kalilauge in verschiedener Stärke zur Anwendung gelangte, ergab zunächst eine Bestätigung der Angabe Fromm's über die Beständigkeit dieses Disulfons Alkalien gegenüber. Da es für die vorliegende Untersuchung von grösstem Interesse war zu ermitteln, ob in einzelnen Fällen nicht eine unvollständige Zersetzung des Sulfons durch Alkalien statt hat, wurden die Spaltungsversuche auch bei dem Diäthylsulfonmethan quantitativ durchgeführt. Da dieser Körper selbst in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so musste eine Verbindung desselben für die quantitative Bestimmung benutzt werden. Am meisten geeignet hierfür erschien das zuerst von Baumann<sup>2)</sup> und Fromm<sup>3)</sup> beschriebene Dibromid, CBr<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung durchaus.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 135.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2811.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Ein Gramm reines Diäthylsulfonmethan wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle der Bromverbindung wurden bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten 1.718 g der Bromverbindung, von welcher durch die Analyse festgestellt wurde, dass es das reine Diäthylsulfondibrommethan darstellte:

	Berechnet		Gefunden		
	für $\text{CBr}_2(\text{S O}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$		I.	II.	
$\text{C}_5$	60	16.75	16.46	—	pCt.
$\text{H}_{10}$	10	2.79	3.08	—	»
$\text{S}_2$	64	17.88	—	—	»
$\text{O}_4$	64	17.88	—	—	»
$\text{Br}_2$	160	44.69	—	44.00	»
	358	99.99			

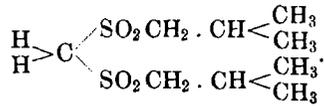
Die Ausbeute an Dibromid betrug somit fast genau 96 pCt. der Theorie.

Bei den Spaltungsversuchen des Diäthylsulfonmethans wurde in folgender Weise verfahren: 2 g des Disulfons wurden mit 10 g Aetzkali in alkoholischer Lösung zwei Tage lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, sodann der Alkohol durch Abdunsten entfernt und der Rückstand mit Salzsäure neutralisirt. Aus dieser Lösung wurde das Dibromid durch Zusatz von Bromwasser abgeschieden. Dabei wurden 3.459 g Diäthylsulfondibrommethan erhalten, während die Theorie 3.58 verlangen würde.

Hieraus geht hervor, dass bei Wasserbadtemperatur eine Verseifung des Diäthylsulfonmethans auch durch alkoholisches Kali nicht stattfindet. Einen ähnlichen quantitativen Versuch habe ich unter Anwendung von Natriumäthylat und absolutem Alkohol mit demselben Sulfon angestellt, um zugleich die von Fromm<sup>1)</sup> gemachte Angabe über die unter dieser Bedingung eintretende Zersetzung des Disulfons genauer festzustellen. 2 g Diäthylsulfonmethan wurden mit Natriumäthylat und absolutem Alkohol einen Tag lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde das Disulfon in derselben Weise, wie oben angegeben, in das Dibromid übergeführt, wobei 3.1872 g Dibromid erhalten wurden, was einer Ausbeute von 89 pCt. der Theorie entspricht. Aus diesem Versuche geht hervor, dass auch unter diesen Bedingungen nur eine sehr geringfügige Einwirkung des Alkalis statt hat. Diese Zersetzung tritt erst deutlicher ein, wenn man, wie Fromm das Disulfon mit dem Natriumäthylat in geschlossener Röhre auf 100° und darüber erhitzt.

<sup>1)</sup> loc. cit.

## Diisobutylsulfonmethan,



Formaldehyd (1 Molekül) wurde mit Isobutylmercaptan (2 Moleküle) mittelst Salzsäure condensirt; aus dem abgeschiedenen und durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigten Mercaptale wurde das Sulfon durch Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat erhalten.

Die Krystalle sind farblos und zeigen den Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ ; sie lösen sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser, ferner in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol. Auch hier wurde durch Bromwasser in der heissen, wässrigen Lösung zunächst eine Trübung bewirkt, aus welcher sich nach und nach Krystalle des Körpers  $\text{CBr}_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$  abschieden, die bei  $77-78^{\circ}$  schmolzen.

Die Analyse des Disulfons lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden		
	für $\text{C}_8\text{H}_{20}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$		I.	II.	
$\text{C}_9$	108	42.18	42.02	—	pCt.
$\text{H}_{20}$	20	7.81	8.11	—	»
$\text{S}_2$	64	25.00	—	24.67	»
$\text{O}_4$	64	25.00	—	—	»
	256	99.99			

Versuche mit wässriger und weingeistiger Kalilauge wurden mit dem Diisobutylsulfonmethan in gleicher Weise wie mit dem Diäthylsulfonmethan angestellt; die dabei erhaltenen Resultate stimmten vollständig mit denen überein, die das Diäthylsulfonmethan lieferte. Die Beständigkeit dieser Sulfone ist um so wichtiger, als ihre Bromsubstitutionsproducte leicht durch Kalilauge gespalten werden, wobei ein Theil des Sulfons vollständige Zersetzung erleidet <sup>1)</sup>).

## 3. Alkylendisulfone.

Bei allen im Vorhergehenden geschilderten Versuchen bewirkten wässrige oder weingeistige Lösungen von Alkalien keine oder keine nennenswerthe Zersetzungen. In scharfem Gegensatz zu diesen Disulfonen steht das Verhalten der Aethylendisulfone, welche, wie Otto und Damköhler <sup>2)</sup> gezeigt haben, leicht eine der Sulfongruppen bei Einwirkung von Alkalien als sulfinsaures Salz abspalten. Um festzustellen, ob die homologen Körper diese Eigenschaft gleichfalls zeigen, versuchte ich zunächst Propylendisulfone darzustellen.

<sup>1)</sup> Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 159.

<sup>2)</sup> R. Otto und H. Damköhler, Journ. für prakt. Chem. 30 [2] 171 und 321.

Als Propylenbromid und Aethylmercaptan mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wurden, trat beim Umschütteln unter spontaner Erwärmung Reaction ein, durch welche das Propylendiäthylsulfid als ein leicht bewegliches Oel erhalten wurde. Dieses Oel kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden; es wurde deshalb, nachdem es mit Wasser gewaschen worden war, alsbald der Oxydation unterworfen. Diese ging unter starker Erwärmung von Statten; ein Disulfon konnte jedoch hierbei nicht gewonnen werden; die Oxydation führt immer zu einer völligen Zersetzung des Sulfides. Obwohl die Darstellung des Sulfides und die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, blieb das Resultat immer dasselbe. Auch auf anderem Wege, beim Erhitzen von Propylenbromid mit äthylsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung wurde das Propylendiäthylsulfon nicht erhalten.

Zu einem besseren Ergebniss gelangte ich, als an Stelle des Aethylmercaptans das Phenylmercaptan angewandt wurde. Das Propylendiphenylsulfid bildet sich leicht, wenn man die äquivalenten Mengen von Propylenbromid, Phenylmercaptan und Natriumalkoholat in weingeistiger Lösung zusammenbringt. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Man setzt dann Wasser zu dem Reactionsproduct, wodurch das Propylendiphenylsulfid als schweres Oel abgeschieden wird, dessen Reinigung durch Destillation nicht möglich war. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte dieses Oel das gewünschte Disulfon, allein stets in so geringen Mengen, dass nach einer Verbesserung der Darstellungsmethode gesucht werden musste. Diese wurde gefunden, als man das Propylenbromid und das Phenylmercaptan mit einem geringen Ueberschuss von 10procentiger, wässriger Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler kochte. Die Reaction ging glatt vor sich, und das hierbei gewonnene Sulfid lieferte wesentlich höhere Ausbeuten von dem Oxydationsproducte.

Sehr wahrscheinlich wird durch die bei Gegenwart von Alkohol bewirkte Reaction, unter Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Propylenbromid, ein ungesättigtes Sulfid gebildet, welches ein Substitutionsproduct des Propylens darstellt. Es ist schon anderweitig <sup>1)</sup> festgestellt worden, dass aus ungesättigten Sulfiden durch Oxydation überhaupt nie Sulfone erzielt werden können.

Das Sulfon stellt farblose, glänzende, blättrige Krystalle dar, die bei 113° schmelzen. In Wasser sind sie in der Kälte nicht, jedoch in der Hitze löslich; ebenso sind sie in kaltem Weingeist, in Aether und Schwefelkohlenstoff nicht oder nur schwer, leichter in heissem Weingeist und Benzol, sehr leicht in Chloroform löslich.

<sup>1)</sup> W. Authenrieth, Zur Kenntniss der substituirtten Crotonsäuren. Inaugural-Dissert. Erlangen 1888, S. 40.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2$		I.	II.	
$C_{15}$	180	55.55	55.78	—	pCt.
$H_{16}$	16	4.94	5.28	—	»
$S_2$	64	19.75	—	19.54	»
$O_4$	64	19.75	—	—	»
	324	99.99			

Das Propylendiphenylsulfon ist in Natronlauge nicht löslich; beim Erhitzen scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nur bei starker Verdünnung sich löst, zuerst farblos ist, dann aber bei längerem Erhitzen sich rothbraun färbt, wobei gleichzeitig der Geruch nach Aldehydharz auftritt, der auf eine weitergehende Zersetzung hinweist.

Um die Verseifbarkeit dieses Sulfons zu prüfen, wurden 2 g desselben mit 100 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde das noch vorhandene freie Alkali mit  $\frac{1}{10}$  Normaloxalsäure zurücktitirt. Von letzterer wurden bloß 38.5 ccm verbraucht; es waren somit 61.5 ccm Normalkalilauge durch die Verseifungsproducte des Propylendiphenylsulfones neutralisirt worden. Würde die Abspaltung einer Sulfongruppe aus dem Disulfone erfolgt sein, so wären 61.7 ccm Normalkalilauge neutralisirt worden. Das Propylendiphenylsulfon zeigt somit ein Verhalten, welches genau übereinstimmt mit dem Aethylendisulfon. Die Verseifung erfolgt auch hier unter Abspaltung von Benzolsulfinsäure, welche durch die Bildung von Phenylmercaptan bei Behandlung mit Zink und Salzsäure nachgewiesen wurde.

Das andere Product der Verseifung wurde aus der Flüssigkeit, die bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge sich kaum gefärbt hatte, durch Ausschütteln mit Aether erhalten, welches letzterer nach dem Abdunsten eine farblose, dicke Flüssigkeit hinterließ, welche Phenylsulfonpropyl- oder Phenylsulfonisopropylalkohol oder aber ein Gemenge beider sein dürfte. Da diese Frage für die vorliegende Untersuchung nicht von Belang ist, wurde ihr nicht näher getreten.

Es war von nicht geringem Interesse, auch die höheren homologen Verbindungen des Propylendisulfones in Beziehung auf ihre Verseifbarkeit zu prüfen. Ich versuchte zu diesem Zwecke, aus Isobutylbromid und aus Isoamylbromid entsprechend zusammengesetzte Disulfone zu gewinnen. Indessen scheiterten alle Versuche, diese Körper darzustellen. Als diese Bromide mit Phenylmercaptan und Alkali in wässriger oder in weingeistiger Lösung erhitzt wurden, fand immer, wenn die Reaction überhaupt eintrat, die Abspaltung von Brom unter gleichzeitiger Bildung von Phenyldisulfid statt und die Sulfide, durch deren Oxydation die Disulfone gebildet werden sollten, waren somit nicht erhältlich.

Als nach dem Verfahren von Otto<sup>1)</sup> versucht wurde, durch Erhitzen der Alkylenbromide mit benzolsulfinsaurem Natrium jene Disulfone zu gewinnen, zeigte sich, dass diese Körper nur sehr schwer auf einander einwirkten. Zu einem ähnlichen Resultat ist Otto<sup>2)</sup> gekommen, als er dieselben Körper darzustellen versuchte. Es wurde deshalb zur Darstellung von anderen Disulfonen geschritten, von Wichtigkeit war es zunächst, das Verhalten der dem Propylendisulfon isomeren Körper kennen zu lernen, welche aus dem Trimethylenbromid gebildet werden konnten.

#### 4. Disulfone, deren Sulfongruppen an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Viel leichter als die Propylendisulfone lassen sich die Trimethylen-disulfone darstellen.

##### Trimethylen-diäthylsulfon,



Das Trimethylen-diäthylsulfon wurde glatt und in befriedigender Menge aus dem durch Condensation von Trimethylenbromid, Aethylmercaptan und Natriumäthylat bereiteten Trimethylen-diäthylsulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erhalten. Es bildet farblose, stark glänzende, fettig sich anfühlende Blättchen, die in kaltem Wasser nur wenig, leicht in heissem Wasser sich lösen. Es ist ferner löslich in siedendem Alkohol; von Aether, Chloroform und Benzol, sowie von kaltem Alkohol wird es nur in Spuren aufgenommen. Aus verdünnter, wässriger Lösung krystallisirt es bei ruhigem Stehen in feinen Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 183°. In Natronlauge löst sich das Trimethylen-diäthylsulfon beim Erhitzen auf, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder unverändert ab.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		
	für C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		I.	II.	
C <sub>7</sub>	84	36.84	36.63	—	pCt.
H <sub>16</sub>	16	7.01	7.22	—	»
S <sub>2</sub>	64	28.07	—	27.89	»
O <sub>4</sub>	64	28.07	—	—	»
	228	99.99			

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1272.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1051.

Das Trimethylendiäthylsulfon ist gegen die Einwirkung von Brom und gegen Oxydationsmittel durchaus beständig.

Trimethylendiphenylsulfon,



Dieser Körper wird leicht nach dem Otto'schen Verfahren zur Darstellung von Sulfonen gewonnen. 20.0 g Trimethylenbromid werden mit der weingeistigen Lösung von 32.8 g benzolsulfinsaurem Natrium einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und darauf mit Wasser versetzt. Es erfolgt eine krystallinische Ausscheidung, welche beim Umkrystallisiren würfelförmige Krystalle giebt, die bei 125—126° schmelzen. In Wasser und kaltem Weingeist ist diese Substanz fast gar nicht, dagegen ziemlich leicht in heissem Weingeist, in Benzol, Aether und besonders in Chloroform löslich, nicht jedoch in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute war befriedigend. Von Natronlauge wird der Körper nicht aufgenommen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Trimethylendiphenylsulfones.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
	für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		I.	II.	III.	
C <sub>15</sub>	180	55.55	54.68	54.98	—	
H <sub>16</sub>	16	4.94	5.60	5.38	—	»
S <sub>2</sub>	64	19.75	—	—	20.02	»
O <sub>4</sub>	64	19.75	—	—	—	»
	324	99.99				

Die beiden Trimethylendisulfone waren gegen Reduktionsmittel beständig. Behufs Prüfung ihres Verhaltens gegen Alkali wurden je 4 g mit je 40 g Normalkalilauge einen Tag lang erhitzt, ohne dass die geringste Einwirkung dabei stattfand. Die angewendeten Mengen der beiden Sulfone wurden quantitativ und unverändert wieder gewonnen. Auch concentrirte Kalilauge wirkte nicht auf dieselben ein. Das Trimethylendiäthylsulfon wurde ausserdem auch einen Tag lang mit 30 procentiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade gekocht; es blieb dabei unverändert, so dass die in Arbeit genommene Menge Substanz (3 g) durch Umkrystallisiren vollständig wieder erhalten wurde.

Die beiden Trimethylendisulfone stehen ihrer Zusammensetzung nach in einer nahen Beziehung zu den von Otto<sup>1)</sup> dargestellten Disulfonketonen,  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{R} \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{R} \end{array}$ . Letztere können indessen aus den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1641.

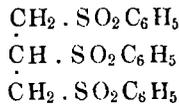
Trimethylenendisulfonen durch Oxydation nicht gewonnen werden, weil diese letzteren von Oxydationsmitteln in wässriger Lösung so gut wie garnicht angegriffen werden.

Die Versuche mit den Disulfonen ergaben somit, dass nur diejenigen Sulfone, welche zwei Sulfogruppen an zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, verseift werden können, und dass hierbei immer nur eine der beiden Sulfogruppen abgespalten wird.

Es ist ferner sehr bemerkenswerth, dass die Disulfone von der allgemeinen Formel  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_2 R'' \\ SO_2 R'' \end{matrix}$  unverseifbar sind, wenn R und R' Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, dagegen leicht verseift werden, wenn wie in den aus Acetessigester gebildeten Sulfonen, R oder R' durch den Essigsäurerest ( $-CH_2COOR$ ) repräsentirt wird<sup>1)</sup>.

## II. Verhalten der Trisulfone.

Allyltriphenylsulfon (Triphenylsulfonpropau),



Wenn der aus den früheren Versuchen gezogene Schluss, dass diejenigen Sulfone, welche an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zwei Sulfogruppen enthalten, verseifbar sind, richtig ist, so musste das Allyltrisulfon zu den verseifbaren Sulfonen gehören. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Nach den bisherigen Erfahrungen blieb es aber ungewiss, ob hierbei alle drei Sulfogruppen oder aber nur ein Theil derselben zur Abspaltung gelangen würden.

Das Allyltriphenylsulfon wurde aus Tribromallyl und benzolsulfinsaurem Natrium in der früher geschilderten Weise gewonnen<sup>2)</sup>. Dasselbe ist in der Kälte in wässrigen Alkalien nicht löslich; in der Wärme findet schnell, ohne dass jedoch vollständige Lösung erfolgt, eine Zersetzung statt, die auch äusserlich durch Gelb- bis Braunfärbung erkennbar war, und wobei Benzolsulfinsäure abgespalten wurde. Es liess sich nun erwarten, dass eine der drei Sulfogruppen (vielleicht die mittlere) zur Abspaltung gelange. Ein quantitativer Versuch lehrte indessen, dass bei längerem Erhitzen die Spaltung jedenfalls weiter geht. Als ein Gramm der Substanz mit 4procentiger Natronlauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde,

<sup>1)</sup> Baumann, diese Berichte XIX, 2810. Autenrieth, Ann. Chem. Pharm. 259, 332.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1413.

blieben 0.28 g ungelöste Substanz zurück, welche durch Schmelzpunkt-Bestimmung und Analyse als unverändertes Trisulfon erkannt wurden. Der wässrigen Lösung, in welcher Benzolsulfinsäure nach Reduction mit Zink und Salzsäure als Thiophenol nachgewiesen wurde, konnte durch Schütteln mit Aether ein Oel entzogen werden, das ein Gemenge von Sulfonen darzustellen scheint. Es wurde dieses Oel nicht weiter untersucht, weil es nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten wurde und seine Reinigung mit Schwierigkeiten verknüpft war.

Das Allyltriphenylsulfon gehört somit ebenfalls zu den durch Alkalien verseifbaren Sulfonen.

Diese Eigenschaft ist um so bemerkenswerther, als die Trimethylendisulfone, wie gezeigt wurde, vollständig unverseifbar sind. Die Sulfongruppen der Trimethylendisulfone können aber nicht anders constituirt sein als die Sulfongruppen in dem Allyltriphenylsulfon, denn beide Körper können durch ein und dieselbe Reaction dargestellt werden. Die Verseifbarkeit des Allyltrisulfons muss vielmehr ausschliesslich dadurch bedingt sein, dass alle Phenylsulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Bei Versuchen zur Gewinnung des Allyltriäthylsulfons wurde zunächst das Allyltriäthylsulfid dargestellt, indem Tribromallyl mit der berechneten Menge von Natriummercaptid in weingeistiger Lösung zusammengebracht wurde. Dabei findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Einwirkung statt; die Reaction wurde durch Erwärmen beendet. Durch Zusatz von Wasser wurde ein dunkel gefärbtes Oel abgeschieden, in welchem das Allyltriäthylsulfid enthalten sein musste. Dieses Oel konnte weder durch Erhitzen mit Wasserdampf noch im Vacuum unzersetzt destillirt werden; es wurde deshalb zur Reinigung nur mit Wasser gut gewaschen. Bei der Oxydation desselben wurde jedoch nie ein Trisulfon erhalten, weil dabei stets eine weitergehende Zersetzung eintrat.

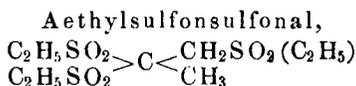
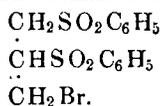
#### Bromallyldiphenylsulfon (Diphenylsulfonmonobrompropan), $C_3H_5Br(SO_2C_6H_5)_2$ .

Man erhält diesen Körper, wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, wenn man das Reactionsproduct von Tribromallyl und Natriumphenylmercaptid der Oxydation unterwirft. Es bildet farblose, bei 160° schmelzende Nadeln, welche in Wasser und Aether sehr schwer, etwas leichter in heissem Weingeist und in Benzol löslich sind. Es ist mir leider nicht gelungen, die Ausbeuten bei der Darstellung dieser Substanz, welche sehr zu wünschen übrig lassen, durch Aenderung bei der Oxydation zu verbessern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1412.

Wenn man das Bromallyldiphenylsulfon mit Alkalien zusammenbringt und erwärmt, so wird bald Brom und gleichzeitig auch Benzolsulfinsäure abgespalten, welch' letztere wie in den früheren Fällen durch Ueberführung in das Thiophenol nachgewiesen wurde. Das andere Zersetzungsproduct ist ein roth gefärbtes Oel, das krystallinisch erstarrt, von welchem jedoch nicht genügende Mengen erhalten wurden, um eine genaue Untersuchung anstellen zu können.

Da in den Disulfonen, welche bisher durch Alkalien verseift werden konnten, immer die beiden Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden waren, so ist der Schluss berechtigt, dass diese Stellung der Sulfongruppen auch in dem Bromallyldiphenylsulfon vorhanden ist, welches demnach folgende Constitution besitzt:



Für die ganze Frage der Spaltbarkeit der Sulfone erschien es von höchster Bedeutung, Körper in dieser Beziehung zu untersuchen, die von den stabilsten Sulfonen sich dadurch ableiten, dass zu den schon vorhandenen Sulfongruppen noch eine weitere hinzutritt und zwar in derjenigen Bindung oder Stellung, welche durch die bisherigen Versuche als bedingend für die Spaltbarkeit schon erwiesen worden ist. Eine besonders geeignete Substanz hierfür musste das Sulfonal sein. Gelang es, in diesen Körper in eine der beiden Methylgruppen eine weitere Sulfongruppe einzuführen, so war die oben genannte Bedingung vorhanden, und wenn die aus den bisherigen Versuchen über Spaltbarkeit der Sulfone gezogenen Schlüsse richtig waren, so musste ein Körper der Constitution  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 > \text{C} < \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}_3 \end{array}$  beim Erhitzen mit Alkalien mindestens eine Sulfongruppe abspalten lassen.

Da indessen im Sulfonal selbst eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Halogen nicht erzielt werden kann, so musste zur Gewinnung eines solchen Körpers von einem Substitutionsproduct des Acetons ausgegangen werden. Hierzu erschien das Monochloraceton geeignet, und einige Versuche, bei deren Ausführung ich von Hrn. Dr. W. Autenrieth freundlich unterstützt wurde, ergaben, dass, wenn man Monochloraceton mit überschüssigem Aethylmercaptan und concentrirter Salzsäure heftig schüttelt, so dass unter starker Erwärmung die Reaction eintritt, nicht blos das Ketonsauerstoffatom durch zwei Sulfidreste ersetzt wird, sondern dass auch an Stelle des Chloratoms eine Sulfidgruppe tritt.

Das Reactionsproduct stellt ein gelb gefärbtes Oel dar von eigenartig gewürzigem Geruch, das auf der Salzsäure schwimmt. Die Oxydation dieses Oeles, die wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgeführt und schliesslich durch Erwärmen beendet wurde, lieferte das in kaltem Wasser schwer lösliche Trisulfon. Dieser Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser abgeplattete Nadeln, die in Alkohol in der Kälte wenig, leicht beim Erwärmen löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

für $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>9</sub>	108	33.75	33.42	— pCt.
H <sub>20</sub>	20	6.25	6.84	— »
S <sub>3</sub>	96	30.00	—	29.34 »
O <sub>6</sub>	96	30.00	—	— »
	320	100.00		

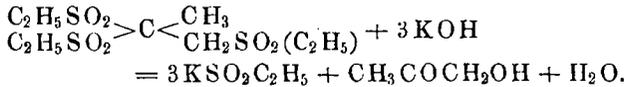
Dieses Trisulfon zeigt bei der Einwirkung von Alkalien ein sehr bemerkenswerthes Verhalten. Es löst sich in kalter Natronlauge nicht auf, wohl aber beim Erwärmen, wobei unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und unter Entwicklung des Geruches, welcher bei Einwirkung von Kalilauge auf Aldehyd bemerkt, vollständige Zersetzung eintritt.

Um zu ermitteln, wie weit diese Zersetzung geht, wurden zwei Gramm des Trisulfons mit 30 ccm Normalkalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dabei färbte sich die Flüssigkeit braun. Beim Zurücktitriren der Kalilauge wurden nur noch 12.5 ccm Normaloxalsäure verbraucht. Es waren somit durch die Zersetzungsproducte aus 2 g des Trisulfons 17.5 ccm Normalkalilauge neutralisirt worden. In der Flüssigkeit war die Gegenwart der Aethylsulfinsäure durch die Bildung von Aethylmercaptan bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) sofort erkennbar. Berechnet man diejenigen Mengen von Normalkalilauge, welche erforderlich wären, wenn bei der Spaltung des Trisulfons drei Moleküle Sulfinsäure gebildet würden, so ergibt sich, dass in diesem Falle zur Neutralisation 18.75 ccm Normalkalilauge für zwei Gramm des Trisulfons gebraucht würden.

Bei einem zweiten Versuche wurden zwei Gramm des Aethylsulfonsulfonals mit 100 ccm Normalkalilauge einen Tag lang erhitzt und auf 10 ccm eingedampft. Dabei wurden zur Neutralisation der Zersetzungsproducte 19 ccm der Normalkalilauge verbraucht. Die neutralisirte Flüssigkeit wurde in diesem Falle mit Aether ausgeschüttelt, wobei sich ergab, dass der Aether keine Spur eines Sulfons aufnahm.

Auch in diesem Falle gab die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure eine sehr reichliche Mercaptan-Entwicklung. Schwefelsäure wurde bei

der Verseifung nicht erhalten. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Verseifung des Aethylsulfonsulfonals durch Kalilauge nach folgender Reaktionsgleichung vor sich geht:



Die Möglichkeit, dass die in dem aus dem Chloraceton gebildeten Trisulfon enthaltenen Sulfongruppen eine andere Constitution besitzen könnten als im Sulfonal, erscheint von vornherein gänzlich ausgeschlossen. Die Verseifbarkeit muss vielmehr ausschließlich durch die Bindung von zwei Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome bedingt sein, und diese Erfahrung steht im Einklang mit den Beobachtungen von Otto und Damköhler (l. c.) bei den Aethylen-disulfonen und den von mir gewonnenen Erfahrungen über das Verhalten des Propylendiphenylsulfones sowie des Allyltriphenylsulfones. Nur tritt hier zum ersten Male der Fall ein, dass aus einem Trisulfon sämtliche darin enthaltenen Sulfongruppen leicht und völlig abgespalten werden. Auffällig und eine immerhin seltenere Erscheinung ist das Verhalten dieses Trisulfones in jedem Fall, wenn man erwägt, dass das so äusserst beständige Molekül des Sulfonals lediglich durch den Eintritt einer Gruppe, welche in demselben Molekül schon vorher zweimal enthalten ist, eine so wesentliche Aenderung in seinem ganzen Verhalten erfahren hat.

#### Schlüsse.

1. Die Disulfone von der Zusammensetzung  $\text{RR}'\text{C}(\text{SO}_2\text{R}'')_2$  sind nicht verseifbar, wenn R und R' Wasserstoffatome oder Alkyle sind, und es hat sich gezeigt, dass für die Beständigkeit der Körper die Zahl der in den Sulfongruppen vorhandenen Kohlenstoffatome ohne Einfluss ist.

2. Die Disulfone von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{R})_2$  sind wässriger wie weingeistiger Kalilauge gegenüber beständig. Auch bei längerem Erhitzen mit Natriumäthylat erleiden diese Körper nur eine geringfügige Zersetzung.

3. Von denjenigen Disulfonen, bei welchen die beiden Sulfongruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, haben sich bis jetzt nur die von Acetessigester abgeleiteten Disulfone als verseifbar erwiesen, wobei zuerst die eine und dann auch die andere Sulfongruppe in Form von Sulfinssäure abgespalten wird <sup>1)</sup>.

4. Aus den von mir ausgeführten Versuchen geht hervor, dass alle diejenigen Di- und Trisulfone, in denen zwei Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, verseift werden können.

<sup>1)</sup> W. Autenrieth, loc. cit.

Die hierher gehörigen Alkylendisulfone verlieren bei der Verseifung nur eine Sulfongruppe, wie Otto und Damköhler <sup>1)</sup> bei den Aethylen-disulfonen zuerst gezeigt haben.

Das Aethylsulfonsulfonal, in welchem drei Aethylsulfon-Gruppen auf zwei benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt sind, erfährt bei der Verseifung eine vollständige Zersetzung, bei welcher drei Moleküle Sulfinssäure abgespalten werden.

5. Aus allen Versuchen über die Verseifbarkeit von Sulfonen geht hervor, dass diese Eigenschaft der Sulfone nicht durch eine verschiedene Constitution der Sulfongruppe ( $\text{SO}_2$ ), sondern

- I. von der Stellung der Sulfongruppen im Moleküle,
- II. von dem Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. Baumann.

### 538. Ernst Stuffer: Ueber Condensationsproducte des Glyoxals und einiger Mercaptane.

(Eingegangen am 10. November.)

#### a. Glyoxal und Aethylmercaptan.

Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen über die Spaltbarkeit von Polysulfonen war es von einigem Interesse, in gleicher Richtung das Verhalten von Tetrasulfonen zu prüfen. Ich versuchte deshalb, solche Körper darzustellen, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass das Glyoxal mit vier Molekülen eines einwerthigen Mercaptans zu einem Tetrasulfid sich condensiren lasse. Durch Oxydation dieses Condensationsproductes konnte ein Tetrasulfon erhalten werden, in welchem vier Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden waren.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche stellte ich mir eine grössere Quantität der Natriumbisulfidverbindung des Glyoxals dar. Eine abgewogene Menge (20.0 g) dieser Glyoxalverbindung wurde zunächst mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit lang erhitzt; nach dem Erkalten wurde etwas weniger als die berechnete Menge Aethylmercaptan hinzugefügt. Schon in der Kälte

<sup>1)</sup> loc. cit.