

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.

trat beim Umschütteln Reaction ein unter merkbarer Erwärmung; es schied sich alsdann auf der Salzsäure schwimmend ein gelbbraunliches Oel ab, das durch gelindes Erhitzen von beigemengtem Mercaptan befreit wurde. Nachdem es mit Wasser gewaschen und übers Chlorcalcium getrocknet war, wurde versucht, es durch Destillation im Vacuum zu reinigen. Bei einem Druck von 21 mm ging etwa die Hälfte dieses Oeles bei 100—185° über, wobei sich sehr unangenehm riechende Producte bildeten. Eine Reinigung konnte somit auf diesem Wege nicht erzielt werden. Mit Wasserdämpfen ging von dem frisch bereiteten Oele so gut wie gar nichts über. Aus diesen Gründen wurde hier, wie in früheren Fällen, alsbald zur Oxydation des Sulfides geschritten. Es wurden dabei sehr grosse Mengen von Kaliumpermanganat verbraucht und durch dieselben beträchtliche Mengen von äthylsulfosaurem Kalium gebildet, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde.

In manchen Fällen wurde gar kein Sulfon erhalten. In anderen, namentlich dann, wenn bei der Condensation von Glyoxal und Aethylmercaptan etwas stärker erhitzt wurde, fand sich in der wässrigen, vom Braunstein abfiltrirten Lösung eine geringe Menge eines in Wasser leicht löslichen Sulfones, das der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Dieses Sulfon wurde durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt und in durchsichtigen Krystallen erhalten, die bei 104° schmolzen. Die Lösung dieses Sulfones gab mit Bromwasser eine allmählich sich abscheidende, krystallinische Fällung einer Bromverbindung, die in kaltem Wasser völlig unlöslich ist und durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 134° erhalten wurde. Diese Eigenschaften und eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergaben, dass dieses Bromproduct nichts anderes ist als das früher schon mehrfach erwähnte Dibromid des Diäthylsulfonmethans, was auch die Analyse des Dibromides bestätigte.

Es wurden dabei erhalten aus:

0.1831 g Substanz 0.1107 g Kohlensäure und 0.0513 g Wasser gleich 16.48 pCt. Kohlenstoff und 3.11 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $\text{CBr}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Gefunden
C	16.75	16.48 pCt.
H	2.79	3.11 »

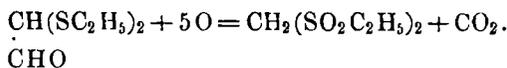
Es war somit durch die Oxydation, wenn auch in geringer Ausbeute, das Diäthylsulfonmethan gebildet worden. Die Entstehung dieses Körpers ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass neben dem Tetrasulfid bei der Einwirkung von Glyoxal auf Mercaptan auch

das Disulfid von der Formel  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$  entsteht. Nach den von

Escales<sup>1)</sup> bei der Oxydation der Dithiophenylpropionsäure gemachten Beobachtungen, dass dieser Körper bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung das Aethylidendiphenylsulfon liefert:



ist von vornherein zu erwarten, dass das aus Glyoxal und Aethylmercaptan gebildete Disulfid in gleicher Weise bei der Oxydation das Diäthylsulfonmethan bildet:



Es ist auch möglich, dass bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf die Glyoxalverbindung ein Theil des Glyoxals in Glyoxylsäure und Glycolsäure verwandelt wird, und dass erstere mit dem Mercaptan condensirt bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung das Diäthylsulfonmethan liefert.

#### b. Glyoxal und Phenylmercaptan.

Da die Thiophenyl- von den Thioäthylderivaten durch Krystallisationsfähigkeit und auch durch grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, unternahm ich auch Versuche, wie Tetrasulfid aus Glyoxal und Phenylmercaptan zu bilden.

Phenylmercaptan wurde in der zehnfachen Menge alkoholischer Salzsäure gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Glyoxalnatriumbisulfid, das gleichfalls mit alkoholischer Salzsäure angerieben war, in der Kälte gemischt. Das Eintreten der Reaction machte sich durch geringe Erwärmung bemerklich, um die Reaction zu beendigen, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht bei Seite gestellt. Das Reactionsproduct wurde mit siedendem Weingeist extrahirt; nach einigen Tagen bildeten sich blättrige, durchsichtige Krystalle in dem alkoholischen Filtrat, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Chloroform, worin sie sehr leicht löslich sind, gereinigt wurden. Die Reinigung dieser Substanz wird am leichtesten bewirkt, wenn man sie in Chloroform löst und aus dieser Lösung durch die zwanzigfache Menge kalten Alkohols ausfällt; die so gewonnene, pulverige Substanz bildet farblose, bei 115<sup>o</sup> schmelzende Krystalle, die weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich sind; sie lösen sich in etwa 80 Theilen siedenden Alkohols. Ausser in Chloroform sind sie auch sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Benzol.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben zunächst Werthe, die unter sich ziemlich nahe übereinstimmten, aber doch eine

<sup>1)</sup> R. Escales und E. Baumann, diese Berichte, XIX, 2814.

einfache Formel nicht berechnen liessen. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergaben beispielsweise bei vier Analysen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	65.18	65.30	65.27	65.45 pCt.
H	6.11	5.65	6.16	5.85 »

während das nach der Darstellung zu erwartende Tetrasulfid folgende, um mehrere Procente von den gefundenen abweichende Zahlen erfordert:

C	67.55	H	4.76 pCt.
---	-------	---	-----------

Auch die Schwefelbestimmungen, die nach der Methode von Carius ausgeführt wurden, lieferten bei vier Analysen die Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
S	25.87	25.32	25.76	26.16 pCt.

während das Tetrathiophenylglyoxal 27.7 pCt. Schwefel enthalten würde. Dadurch wurde der Gedanke nahe gelegt, dass eine complicirt zusammengesetzte Sauerstoffverbindung vorliege. Allein alle Versuche, den Sauerstoff, sei es in Form einer Hydroxyl- oder einer Aldehydgruppe (durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Bromwasserstoff und Phenylhydrazin) in der analysirten Substanz nachzuweisen, schlugen fehl, so dass der Schluss, dass ein sauerstoffhaltiger Körper vorliege, in dem chemischen Verhalten dieser Substanz keine Bestätigung fand. Es wurden deshalb von Neuem Verbrennungen und Schwefelbestimmungen ausgeführt, wobei möglichst lange und hoch erhitzt wurde. Bei den Verbrennungen mit Bleichromat wurde die Röhre, nachdem die Verbrennung beendigt zu sein schien, noch eine halbe Stunde in heller Rothglühhitze gehalten. Die Röhren, in welchen die Carius'schen Schwefelbestimmungen ausgeführt wurden, blieben zwei Tage lang erhitzt. Die unter solchen Kautelen ausgeführten Analysen gaben schliesslich die Werthe, welche dem Tetrasulfid des Glyoxals entsprechen:

- I. 0.1691 g Substanz gaben 0.4144 g Kohlensäure und 0.0743 g Wasser gleich 66.83 pCt. Kohlenstoff und 4.88 pCt. Wasserstoff.
  - II. 0.2352 g Substanz lieferten 0.5800 g Kohlensäure und 0.1027 g Wasser gleich 67.25 pCt. Kohlenstoff und 4.85 pCt. Wasserstoff.
  - III. 0.188 g Substanz gaben 0.4660 g Kohlensäure und 0.086 g Wasser gleich 67.60 pCt. Kohlenstoff und 5.08 pCt. Wasserstoff.
- Bei den Schwefelbestimmungen wurden erhalten:
- IV. aus 0.1825 g Substanz 0.3645 g Baryumsulfat entsprechend 27.39 pCt. Schwefel.
  - V. aus 0.1055 g Substanz 0.2125 g Baryumsulfat gleich 27.66 pCt. Schwefel.

	Ber. für		Gefunden				
		$\begin{array}{l} \text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{C}_{26}$	312	67.53	66.83	67.25	67.60	—	—
$\text{H}_{22}$	22	4.76	4.88	4.85	5.08	—	—
$\text{S}_4$	128	27.70	—	—	—	27.39	27.66pCt.
	462	99.99					

Das Tetrasulfid löst sich bei schwachem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Färbung wie alle Thiophenyl-derivate. In Alkalien ist der Körper eben so wenig löslich als in Wasser.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure findet eine lebhaftere Einwirkung statt; als Endproducte dieser Reaction wurden Schwefelsäure, Oxalsäure und Benzolsulfosäure bezw. Nitrobenzolsulfosäure nachgewiesen. Das Auftreten der Oxalsäure konnte immer erst dann nachgewiesen werden, wenn die Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur einige Zeit lang eingewirkt hatte.

In Brom löst sich das Tetrasulfid unter Wärmeentwicklung auf; beim Stehen entweicht reichlich Bromwasserstoff. Verjagt man diesen und das überschüssige Brom, so hinterbleibt ein gelbes Oel, welches zu weiteren Untersuchungen wenig geeignet schien.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure bis  $120^{\circ}$  wurden nur Spuren von Phenylmercaptan abgespalten, während der grössere Theil der Substanz unverändert wieder gewonnen wurde.

Bei Versuchen zur Darstellung eines Sulfones aus dem Tetrasulfid liess ich Kaliumpermanganat unter den verschiedensten Bedingungen einwirken. Es war aber hierbei nicht möglich, auch nur eine Spur von einem Sulfon zu erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung trat stets vollkommene Verbrennung des Körpers ein. Versucht man mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu oxydiren oder leitet man, — was in anderen Fällen sich als besonders vortheilhaft erwies, — Kohlensäure in die Lösung des Sulfides ein, so wird nur der kleinste Theil des letzteren von dem Oxydationsmittel angegriffen und auch hierbei entsteht kein Sulfon.

Da die mit dem Glyoxal angestellten Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen gar kein positives Ergebniss lieferten, so wurde von Versuchen zur Gewinnung von Tetrasulfonen aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Diketonen Abstand genommen, da wohl angenommen werden darf, dass diese Körper sich nicht wesentlich anders verhalten.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. Baumann.