

50. E. Laves: Ueber die Bildung von Trisulfonen aus Disulfonen, und über Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen.

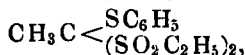
(Eingegangen am 27. Januar.)

Vor einiger Zeit hat E. Fromm¹⁾ gezeigt, dass Diäthylsulfon-dibrommethan durch Einwirkung von Natriumphenylmercaptid in wässriger Lösung Diäthylsulfonthiophenylmethan, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow (\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, bildet; ferner, dass dieses Disulfonsulfid durch Oxydation mit Permanganat und Natronlauge in ein Trisulfon übergeführt wird, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow (\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$. Beide Körper besitzen im Methanrest ein stark saures Wasserstoffatom, vermöge dessen sie sehr reactionsfähig sind.

Da hierüber eingehendere Untersuchungen bisher nicht angestellt sind, so habe ich es auf Anregung von Hrn. Prof. Baumann und im Einverständnisse mit Hrn. Dr. Fromm unternommen, im Anschluss an andere Arbeiten über Polysulfone die Versuche Fromm's weiterzuführen.

Zu dem Zwecke wurde das Disulfonsulfid nach Fromm's Vorschrift dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, wird es in glasglänzenden farblosen Tafeln vom Schmp. 86° erhalten, die in Wasser unlöslich sind, in Alkalien aber leicht sich lösen. Das Disulfonsulfid zersetzt beim Kochen kohlen-saure Alkalien, eine Eigenschaft, welche dem Diäthylsulfonmethan, $\text{CH}_2(\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$, nicht zukommt; demnach ist es stärker sauer als dieses²⁾. Der saure Charakter und die Reactionsfähigkeit des Disulfonsulfids ist bedingt durch das Wasserstoffatom im Methanrest. Dasselbe kann durch Halogene nicht ersetzt werden, wohl aber durch Alkyle.

Diäthylsulfonthiophenylmethylmethan,



wird in fast quantitativer Ausbeute gebildet dadurch, dass man das Disulfonsulfid in verdünnter, halbalkoholischer Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl zwei Tage lang in zugeschmolzenen Röhren auf circa 90° erhitzt; höhere Temperatur ist zu vermeiden. Das Reactionsgemisch wird nach dem Verdunsten des Alkohols mit zweiprocentiger wässriger Natronlauge digerirt zur Entfernung unveränderten Disulfonsulfids und des Jodnatriums. Das Methylproduct

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 166.

²⁾ Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 166.

bleibt ungelöst zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 113° erhalten; es ist in Wasser unlöslich, in Chloroform, Aether, Benzol und in heissem Alkohol ziemlich löslich.

Analyse:

0.2275 g Substanz gaben 0.1125 g Wasser = 5.5 pCt. Wasserstoff und 0.3702 g Kohlensäure = 44.4 pCt. Kohlenstoff.

0.1029 g Substanz gaben 0.2228 g Baryumsulfat = 29.75 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{(SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$		I.	II.
C	44.7	44.4	— pCt.
H	5.59	5.5	— „
S	29.8	—	29.75 „
O	19.91	—	— „
	<hr/> 100.00.		

Das saure Wasserstoffatom ist in diesem Körper durch Methyl ersetzt, wodurch eine neutrale Verbindung entstand. Durch Alkalien wird er dementsprechend nicht gelöst; anhaltendes Kochen mit solchen hat Zerfall des Moleküls zur Folge, wobei Essigsäure, Schwefelsäure, Aethylsulfosäure und Phenyldisulfid auftreten.

Die Oxydation des Diäthylsulfonphenylmethans hat Fromm in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ausgeführt und das entstandene Trisulfon durch Säuren gefällt.

Bessere Ausbeuten (gegen 70 pCt.) werden erzielt auf die Weise, dass man durch die alkalische Lösung des Disulfonsulfids beständig Kohlensäure leitet, während aus einem Scheidetrichter langsam das Oxydationsgemisch zufließt, bestehend aus gleichen Theilen einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung und dreiprocentigen Natronlauge. Schwaches Erwärmen befördert die Oxydation und führt sie in 1—2 Tagen zu Ende. Um das Trisulfon zu gewinnen, wird die entfärbte Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein getrennt, schwach angesäuert und zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand extrahirt man mit siedendem Alkohol das Trisulfon, welches behufs weiterer Reinigung nach dem Verjagen des Alkohols in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Aether gefällt wird.

Aus Alkohol umkrystallirt, bildet es schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 165° . Es löst sich bei 15° C. ungefähr in 50 Theilen Wasser oder Alkohol; in Natronlauge ist es sehr leicht löslich. Chloroform löst das Trisulfon fast zu gleichen Theilen; in Aether und Benzol löst es sich schwer. Das Diäthylsulfonphenylsulfonmethan hat stark saure Eigenschaften; es treibt Kohlensäure und Essigsäure aus; seine wässrige Lösung röthet Lakmuspapier.

Das Kaliumsalz wird erhalten durch Titration des Trisulfons mit Kalilauge und Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol; es bildet kleine, säulenförmige Prismen.

0.2325 Substanz gaben 0.0523 g Kaliumsulfat = 10.1 pCt. Kalium.

Ber. für $\text{CK} < \begin{matrix} (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \\ \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden
K 10.32	10.1 pCt.

Das Baryumsalz, gewonnen durch Kochen der wässerigen Trisulfonlösung mit Baryumcarbonat, Filtriren und Eindampfen, krystallisirt in rhombischen Täfelchen.

0.3585 g Substanz gaben 0.1013 g Baryumsulfat = 16.62 pCt. Baryum.

Ber. für $\text{Ba} \left[\text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \end{matrix} \right]_2$	Gefunden
Ba 16.8	16.62 pCt.

Das Silbersalz bildet sich durch anhaltendes Kochen von Trisulfonlösung mit frisch gefälltem Silberoxyd; es konnte weder krystallisirt noch absolut frei von Trisulfon erhalten werden.

0.215 g Substanz gaben 0.0501 g Silber = 23.3 pCt.

Ber. für $\text{CAg} < \begin{matrix} (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \\ \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden
Ag 24.15	23.3 pCt.

Der Methenylwasserstoff des Trisulfons ist ferner ersetzbar durch Chlor und Brom, nicht aber durch Jod.

Halogenproducte.

Leitet man durch wässrige, kalte Lösung von Trisulfon Chlorgas, so entsteht sogleich ein weisser amorpher Niederschlag, der aus heissem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 130° krystallisirt. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0.2595 g Substanz gaben 0.0954 g Wasser = 4.1 pCt. Wasserstoff und 0.3336 g Kohlensäure = 35.06 pCt. Kohlenstoff.

0.124 g Substanz gaben 0.2334 g Baryumsulfat = 25.85 pCt. Schwefel und 0.0465 g Chlorsilber = 9.28 pCt. Chlor.

	Berechnet für $\text{CCl} < \begin{matrix} (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \\ \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden	
		I.	II.
C	35.27	35.06	— pCt.
H	4.00	4.1	— »
S	25.63	—	25.85 »
O	25.63	—	— »
Cl	9.47	—	9.28 »
	<u>100.00.</u>		

Das Diäthylsulfonphenylsulfonmethanchlorid ist in heissem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform und heissem Alkohol. Von kalter Natronlauge wird es weder gelöst noch zersetzt; kochende Natronlauge führt sogleich Zersetzung herbei in Trisulfon, Diäthylsulfonmethan (durch Lösen in Aether von ersterem getrennt und durch Schmelzpunkt identificirt), sowie in einen in Natronlauge unlöslichen Körper vom Schmelzpunkt 91° , der aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte.

Das Bromid entsteht durch Zusatz von Bromwasser zu einer kalten wässrigen Lösung von Trisulfon. Im directen Sonnenlicht ist die Reaction bald beendet; ein grosser Ueberschuss an Brom muss vermieden werden. Das Bromid verhält sich dem Chlorid durchaus analog. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 135° , aus siedendem Wasser dagegen in Form feiner Nadeln; durch langsames Verdunsten einer Benzollösung in dicken Tafeln.

Analyse:

0.2659 g Substanz gaben 0.0942 g Wasser = 3.93 pCt. Wasserstoff und 0.3075 g Kohlensäure = 31.54 pCt. Kohlenstoff.

0.155 g Substanz gaben 0.0679 g Bromsilber = 18.65 pCt. Brom und 0.261 g Baryumsulfat = 23.12 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{CBr} \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$		I.	II.
C	31.5	31.54	— pCt.
H	3.6	3.93	— „
S	22.95	—	23.12 „
O	22.95	—	— „
Br	19.00	—	18.65 „
	<hr/> 100.00.		

Das Methylproduct des Trisulfons konnte durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz und auf das Silbersalz des Trisulfons nicht erhalten werden. Es wurde dargestellt durch partielle Oxydation des Diäthylsulfonthiophenylmethylmethans, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \searrow (\text{SC}_6\text{H}_5) \end{array}$, unter Zusatz von etwas Benzol. (Bei vollständiger Oxydation zu Trisulfon wird der grösste Theil der Substanz durch Permanganat zerstört).

Um noch beigemengtes Disulfonsulfid zu entfernen, löst man, nachdem das Benzol verjagt und der ausgeschiedene Braunstein in schwefliger Säure gelöst ist, das zurückbleibende Reactionsproduct in wenig Chloroform und fügt viel Aether hinzu. Hierdurch wird das Trisulfon gefällt, Disulfonsulfid bleibt in Lösung. Durch Umkrystal-

lisiren aus kochendem Wasser wird das Diäthylsulfonphenylsulfonmethylmethan rein erhalten in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 109°.

Analyse:

I. 0.311 Substanz gaben 0.154 Wasser = 5.52 pCt. Wasserstoff.

0.311 Substanz gaben 0.4607 Kohlensäure = 40.4 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.1355 Substanz gaben 0.2695 Baryumsulfat = 27.3 pCt. Schwefel.

	Berechnet für	Gefunden	
	$(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	I.	II.
CH_3C	$\begin{array}{l} \diagup (\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$		
C	40.67	40.4	— pCt.
H	5.1	5.52	— »
S	27.12	—	27,3 »
O	27.11	—	— »
	100.00.		

Das methylirte Trisulfon ist in kaltem Wasser, in Benzol und in Aether so gut wie unlöslich; in Chloroform, Alkohol und heissem Wasser löst es sich leicht. Analog dem methylirten Disulfonsulfid besitzt es saure Eigenschaften nicht mehr; gegen Alkalien ist es sehr beständig, ebenso gegen Säuren, selbst gegen concentrirte Schwefelsäure.

Die grosse Reactionsfähigkeit des sauren Wasserstoffatoms im Disulfonsulfid¹⁾ und Trisulfon liess vermuthen, dass noch ein Mercaptanrest oder Sulfonrest eingeführt werden könnte. Dieses gelang jedoch nicht; im Gegentheil wurde bei einem der Versuche mit dem Silbersalze des Trisulfons Rückbildung zu Diäthylsulfon beobachtet, als man jenes mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge erhitze.

Es seien hier noch kurz einige erfolglose Versuche erwähnt, welche bezweckten, Verbindungen mit vier Sulfon- resp. Sulfidgruppen an einem Kohlenstoffatom darzustellen.

Aehnliche Versuche sind von Fromm²⁾, welcher von Disulfonen ausging, und von Gabriel³⁾, welcher Natriumphenylmercaptid auf Chlorpikrin einwirken liess, mit gleichfalls negativem Resultate angestellt worden; Claëssen⁴⁾ hat allerdings ein Kohlenstofftetraäthylmercaptid beschrieben, ohne aber den Beweis zu erbringen, dass er diesen Körper wirklich in Händen hatte.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1416.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. 253, 166.

³⁾ Diese Berichte X, 185.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 212.

Da möglicherweise bei Gabriel's Versuchen die Gegenwart von Wasser störend auf die Reaction eingewirkt haben konnte, so wiederholte ich dieselben bei Ausschluss von Wasser, und zwar in alkoholischer Lösung, in Benzol und in ätherischer Lösung, schliesslich ohne Lösungsmittel.

Ferner liess ich auf Halogentrisulfon Natrium einwirken, sowie Benzolsulfochlorid auf Trisulfonsalze.

Schliesslich wurde noch versucht, durch Einwirkung des Silbersalzes vom Triphenylsulfonmethan auf das Chlorid desselben Hexaphenylsulfonäthan darzustellen; indessen trat selbst nach stundenlangem Kochen der wässrigen Lösung des Silbersalzes durchaus keine Reaction ein.

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

51. J. W. Brühl: Zur Kenntniss des Acetessigäthers.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Vor Kurzem ist unter obigem Titel eine interessante und an neuen Beobachtungen reiche Abhandlung von Nef erschienen¹⁾. In derselben plädirt der Verfasser dafür, dass dem Acetessigäther im freien Zustande die Oxycrotonsäureform $\text{CH}_3\text{—COH} = \text{CH—CO}_2\text{R}$ zukomme und er spricht ferner die Ansicht aus, »dass die Begriffe Tautomerie und Desmotropie, sowie der Begriff der labilen oder Pseudofornen, welche so allgemein in der organischen Chemie angenommen worden sind, keineswegs berechtigt sind.«²⁾

Unter den Argumenten für die Oxycrotonsäureform des freien Acetessigäthers wird von Nef der Umstand angeführt, »dass es gelingt den Acetessigäther und die monalkylirten Derivate desselben in absolut ätherischer Lösung mit Natrium in Natriumsalze überzuführen, ohne dass Reduction stattfindet. Wären diese Substanzen Ketone, so würde dies unmöglich sein, denn bei Gegenwart von Diäthylacetessigäther, einem wirklichen Keton, tritt Reduction desselben ein«³⁾.

Dass der Diäthylacetessigäther, welchen auch Nef als $\text{CH}_3\text{—CO—C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—CO}_2\text{R}$ auffasst, leichter reducirt ist als Acetessigäther, dürfte doch wohl kein entscheidender Beweis dafür sein, dass

¹⁾ J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 52 (1891).

²⁾ loc. cit., S. 137.

³⁾ a. a. O., S. 66.