

unwirksam zu machen. Nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds wird die rothbraun gefärbte Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure übersättigt, wobei sich eine Säure in gelblichen Flocken ausscheidet, die Henriques auch bei der Oxydation von Naphtol beobachtet hat. Ich habe sie nicht näher untersucht. Nach der Entfernung dieser Säure wird zu der nun hellgelb gefärbten Flüssigkeit ca. 40 g salzsaures Phenylhydrazin hinzugesetzt und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald beginnt die Abscheidung des Phtalazons in röthlich gelben Flocken, die sich sehr bald braun färben, wenn die Temperatur der Flüssigkeit fast 100° erreicht. Es ist daher zweckmässig, sie nur auf etwa 80° zu erwärmen. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die Verbindung in Flocken am Boden abgesetzt. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und dann wiederholt aus Toluol, worin sie ziemlich schwierig löslich ist. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in farblosen Nadeln ab, die bei 221—222° schmelzen. (Henriques fand 214 bis 215°.) Als Säure ist sie leicht in fixen und kohlensauren Alkalien löslich und fällt auf Zusatz von Mineralsäure wieder aus.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » » 67.73, » 3.94, » 10.65.

Die Carboxyphenylglyoxylsäure selbst kann aus der mit Salzsäure versetzten Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das allmählich im Exsiccator in Nadeln erstarrt.

224. E. Baumann und G. Walter: Ueber verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelactone.

(Eingegangen am 27. April.)

Nachdem durch neuere Untersuchungen von R. Otto¹⁾ der Beweis der Existenz derjenigen Sulfinsäureester, welche von einer Säure $R \cdot SO \cdot (OH)$ sich ableiten, geführt und die Eigenschaften dieser Körper und ihre Unterschiede von den isomeren Sulfonen genauer festgestellt wurden, sind die Bedenken²⁾, welche gegen die Existenz dieser Körper, so lange sie noch nicht genügend definirt und im reinem Zustande noch nicht dargestellt waren, geltend gemacht wurden,

¹⁾ R. Otto und Rössing, diese Berichte 25, 230; 26, 308. Otto und Zuschlag, diese Berichte 26, 430. Journ. f. prakt. Chem. 47, 152.

²⁾ E. Baumann, diese Berichte 24, 2272.

erledigt worden. Die Discussion dieser Frage ist seiner Zeit durch die Widersprüche und Bedenken veranlasst worden, welche R. Otto ¹⁾ gegen Ergebnisse der hier ausgeführten Arbeiten über verseifbare Sulfone (von Stuffer ²⁾, Autenrieth ³⁾ u. A. erhoben hat. Ein wesentliches Ergebniss dieser Untersuchungen war die Auf-
findung einer Gesetzmässigkeit, durch welche die Verseifbarkeit der Sulfone bedingt wird. Otto hat die Aufstellung dieser Gesetzmässigkeit für einen Irrthum erklärt ¹⁾. Neuerdings hat Otto ⁴⁾, ohne That-
sachen gegen sie vorzubringen, die Schlüsse, welche Stuffer und Bau-
mann aus den Arbeiten über die verseifbaren Sulfone gezogen haben,
als verfrüht bezeichnet.

Zweck der folgenden Mittheilungen ist, darzuthun, dass die von Otto vorgebrachten Bedenken unbegründet sind, und dass die von Stuffer zuerst formulirte Regel, welche der Verseifbarkeit der Sulfone zu Grunde liegt, bei Sulfonen von sehr ungleicher Zusammen-
setzung, bei Sulfonen mit offenen Kohlenstoffketten ebenso allgemein gilt wie bei Sulfonen mit ringförmiger Bindung.

Die Stuffer'sche Regel lautet: 1) Alle diejenigen Sulfone sind verseifbar, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen Sulfongruppen sich befinden. 2) Verseifbar sind ferner solche Sulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen an dem einen ein, beziehungsweise zwei Sulfonreste, an dem anderen eine stark negative Gruppe (Carboxyl oder Chlor) gebunden sind.

Dass diejenigen Sulfone, in welchen 2 oder 3 Sulfongruppen mit demselben Kohlenstoffatome verknüpft sind, unverseifbar sind, haben Fromm ⁵⁾ und Laves ⁶⁾ gezeigt.

Thatsachen, welche mit der Stuffer'schen Regel nicht im Einklange stünden, sind zur Zeit nicht bekannt. Ob Ausnahmen bei derselben vorkommen, muss die Zukunft lehren.

Nachdem die Giltigkeit der Stuffer'schen Regel für mehrere Reihen von Sulfonen mit offenen Ketten an einer hinreichend grossen Zahl von Beispielen in den früher genannten Arbeiten festgestellt war, war es von besonderer Bedeutung, zu ermitteln, ob diese Regel bei den ringförmig gebundenen Sulfonen eine ebenso allgemeine Geltung besitzt wie bei den früher untersuchten Körpern. Dass diejenigen ringförmig gebundenen Sulfone, bei welchen je 2 Sulfongruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, ebenso wenig verseifbar sind, als die Di- und Trisulfone ähnlicher Constitution mit

1) Diese Berichte 24, 1832. 2) Diese Berichte 23, 1408 u. 3226.

3) Diese Berichte 24, 166 u. 1512; Ann. d. Chem, 259, 332.

4) Journ. f. prakt. Chem. (2) 47, 156.

5) Ann. d. Chem. 253, 135.

6) Arch. Pharm. 2^a, Heft 6. Diese Berichte 25, 347 u. 361.

offenen Ketten, haben die Untersuchungen von Baumann, Fromm und Camps¹⁾ schon gezeigt,

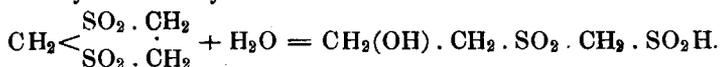
Als Ausgangsmaterial bei den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen dienten: das bisher nicht bekannte Trimethylendisulfon,

$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$, und Abkömmlinge desselben, und das schon lange

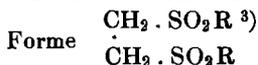
bekannte Diäthylendisulfon, $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$. Beiderlei Körper müssen

nach der Stuffer'schen Regel verseifbar sein, was der Versuch bestätigte.

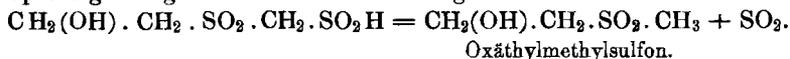
Aus dem Trimethylendisulfon entsteht bei der Verseifung zunächst die Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure:



In dieser Säure ist die zweite Sulfonbindung, entsprechend der Stuffer'schen Regel, unverseifbar, wie es auch der Fall ist bei den von Otto untersuchten verseifbaren Sulfonen von der allgemeinen



Nach einer anderen Richtung zeigt die Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure ein sehr bemerkenswerthes Verhalten. Erhitzt man die freie Säure in wässriger Lösung, so wird Schwefeldioxyd, welches in Strömen entweicht, abgespalten. Die gleiche Zersetzung erfolgt beim Kochen der Salze mit wässrigem Alkali. In beiden Fällen entsteht ein neutrales, unverseifbares Sulfon, das Oxäthylmethylsulfon. Die Spaltung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Diese Zersetzung ist ganz analog der von Lovén⁴⁾ beobachteten Spaltung der Sulfondiessigsäure, welche beim Erhitzen ganz glatt in Dimethylsulfon und Kohlendioxyd zerfällt:



Ein gleiches Verhalten haben R. und W. Otto⁵⁾ bei der Phenyl- und Aethylsulfon-Essigsäure gefunden, welche gleichfalls sehr leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Sulfone übergehen.

Dass das Diäthylendisulfon durch Alkalien leicht gespalten wird, hat Crafts schon vor längerer Zeit gefunden⁶⁾; Otto⁷⁾ hat diese

¹⁾ Baumann und Fromm, diese Berichte **22**, 1041, 2598 u. 2607.

²⁾ Baumann und Camps, diese Berichte **23**, 69; Camps, diese Berichte **25**, 233.

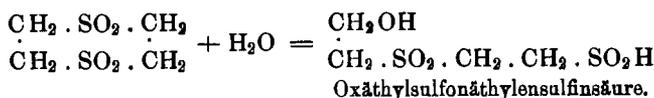
³⁾ Otto und Damköhler, Journ. für prakt. Chem. (2) **30**, 171 u. 321.

⁴⁾ Diese Berichte **17**, 2819. ⁵⁾ Diese Berichte **21**, 993.

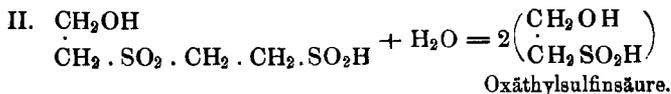
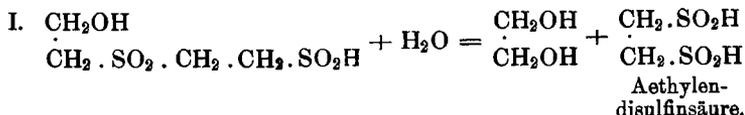
⁶⁾ Ann. d. Chem. **125**, 123. ⁷⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) **36**, 444.

Beobachtung bestätigt. Die dabei gebildeten Producte sind aber noch nicht genauer untersucht worden.

Löst man Diäthylendisulfon in Natronlauge oder in Barytwasser unter Erwärmen auf, so wird zunächst eine Sprengung des Ringes bewirkt wie beim Trimethylendisulfon:



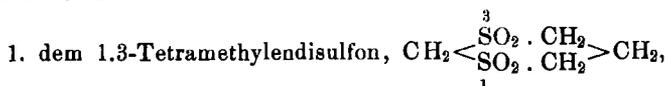
Die hierbei gebildete Sulfonsulfinsäure enthält eine Sulfongruppe und einen Sulfinsäurerest an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. Nach der Stuffer'schen Regel muss also auch die zweite Sulfongruppe verseifbar sein. Dieser Schluss wird durch den Versuch völlig bestätigt. Die weitere Verseifung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:



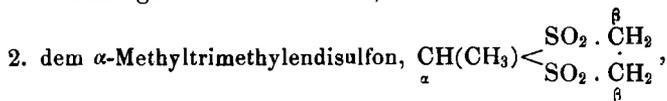
Beide Spaltungen erfolgen neben einander, vorwiegend aber die erstere.

Im ersten Stadium der Verseifung verhalten sich somit das Trimethylendisulfon und das Diäthylendisulfon gleich. Die Producte dieses Processes zeigen aber weiterhin ein ungleiches Verhalten und zwar genau in der Art, wie sich aus der Stuffer'schen Regel ergeben muss, wenn dieselbe eine allgemeinere Bedeutung besitzt.

Wir haben die Richtigkeit dieser Regel noch an folgenden Körpern erprobt gefunden, welche sämmtlich isomere des Diäthylendisulfons sind:



welches ganz unverseifbar ist,



Die beiden letzteren Sulfone sind wieder im Einklange mit der Stuffer'schen Regel leicht verseifbar. Ueber die Versuche mit diesen drei zuletzt genannten Sulfonen wird in einer folgenden Mittheilung berichtet werden.

Die beiden Oxysulfonsulfinsäuren, welche als die ersten Producte der Verseifung des Trimethylendisulfons und des Diäthylendisulfons erhalten werden, zeigen, wie gewisse Oxycarbonsäuren, die Eigenschaft, unter Wasserabspaltung in Lactone überzugehen.

Aus der Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure entsteht dabei ein Lacton, welches nicht identisch, sondern isomer mit dem Trimethylendisulfon ist und von diesem besonders durch seine leichte Oxydirbarkeit sich unterscheidet.

Aus der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure wird in gleicher Weise oder noch leichter ein mit dem Diäthylendisulfon isomeres Lacton gebildet.

Beide Sulfinsäurelactone können leicht zu Sulfosäurelactonen oxydirt werden.

Das Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton kann leicht in das isomere Diäthylendisulfon verwandelt werden, wenn es mit verdünnter Sodalösung erwärmt wird. Die Salze der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure zeigen beim Kochen ihrer Lösungen gleichfalls die Neigung, sich zu condensiren. Das Product ist aber in diesem Falle kein Sulfinsäurelacton, sondern das ursprüngliche Diäthylendisulfon. Man kann also hier das Sulfinsäurelacton leicht aus dem isomeren Sulfon erhalten und kann es umgekehrt wieder in das Sulfon zurückverwandeln, wodurch die Beziehungen der beiden Körper zu einander ersichtlich werden.

Die Bildung von Sulfinsäurelactonen führt also, wenn aus der freien Säure Wasser abgespalten wird, zu dem Sulfinsäureester, während die Salze unter Abspaltung von Metallhydroxyd in das mit dem Lacton isomere Sulfon übergeführt werden.

Die Bildung der Sulfinsäurelactone steht im Einklange mit der von Otto über die Constitution der Sulfinsäuren aufgestellten Theorie, nach welcher die freien Säuren die Constitution $R \cdot SO \cdot OH$ besitzen.

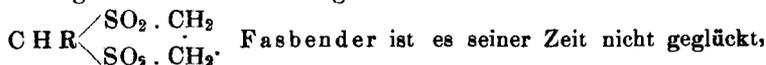
Die Reactionen der Salze der Sulfinsäuren, die Verwandlung des sulfinsauren Salzes in das Sulfon, sprechen dagegen dafür, dass die Salze der Sulfinsäuren sich von einer Säure $R \cdot SO_2 \cdot H$ ableiten. Mit dieser Annahme steht im Einklange die Otto'sche Methode der Synthese von Sulfonen aus sulfinsauren Salzen und Halogenalkylen, und ferner die grosse Beständigkeit¹⁾ der sulfinsauren Salze gegenüber der Unbeständigkeit der freien Sulfinsäuren.

¹⁾ Vergl. Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 362.

Die Darstellung von Sulbinsäurelactonen liefert endlich eine Bestätigung der Existenz der von Otto entdeckten Sulbinsäureester, gegen welche E. Baumann früher (l. c.), bevor sie durch die Reindarstellung der Körper erwiesen war, Bedenken geäußert hat.



Dieser Körper ist die Stammsubstanz der von Fasbender¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellten Disulfone von der Formel



ihn durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Aethylenmercaptan und Oxydation des hierbei gebildeten Mercaptales zu gewinnen. Man erhält ihn leicht, wenn man nicht völlig gereinigtes Aethylenmercaptan, wie es nach der Methode von V. Meyer²⁾ gewonnen wird, mit Formaldehyd und alkoholischer Salzsäure condensirt, und das hierbei gebildete Condensationsproduct, welches aus dem Aethylenmercaptal des Formaldehyds besteht, mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation erhitzt man die Flüssigkeit und filtrirt vom Braunstein ab. Beim Erkalten krystallisirt das neue Sulfon. Es schmilzt bei 204—205°, ist in kaltem Wasser, Weingeist und Aether schwer löslich; in heissem Wasser löst es sich leicht; die Krystalle bilden rhombische Tafeln, welche abgeschnittene Ecken zeigen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen farblos auf, beim Verdünnen mit Wasser wird es unverändert gefällt. In saurer Flüssigkeit wird es von Permanganat nicht verändert.

Analyse: Ber. Procente: C 21.17, H 3.53, S 37.65;

Gef. » » 21.57, » 3.58, » 37.28.

Es enthält zwei leicht bewegliche Wasserstoffatome in der Methylengruppe, welche an beide Sulfonreste gebunden ist³⁾. Diese können leicht durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Beim Einleiten von Chlor in die erwärmte wässrige Lösung scheiden sich bald farblose, breite, spiessige Krystalle der Verbindung: $\text{C Cl}_2 \begin{cases} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{cases}$ ab, welche in Wasser unlöslich sind und bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist die Chlorverbindung besonders in der Wärme leicht löslich. In Aether, Benzol und Chloroform löst sie sich gleichfalls.

¹⁾ Diese Berichte 20, 460 und 21, 1473.

²⁾ Diese Berichte 19, 3263.

³⁾ Vgl. Fromm, Ueber Di- und Trisulfone. Ann. 253, 135.

Analyse: Ber. Procente: Cl 29.71, S 26.78;
 Gef. » » 29.85, » 26.71

Die Bromverbindung $CBr_2 \begin{matrix} SO_2 \cdot CH_2 \\ SO_2 \cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$ scheidet sich als voluminöse krystallinische Fällung ab, wenn man zur wässrigen Lösung des Disulfons Bromwasser hinzufügt. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind wie die der Chlorverbindung. Sie schmilzt bei 271° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: Br 48.78, S 19.51;
 Gef. » » 49.05, » 19.49.

Oxäthylsulfonmethylsulfinsäure,
 $CH_2 OH \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 H$.

Das Baryumsalz dieser Säure erhält man durch Auflösen des Trimethylendisulfons in überschüssigem Barytwasser bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade. Nach einstündiger Digestion ist die Verseifung beendet. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure entfernt, die abfiltrirte Lösung des Barytsalzes wird bei ca. 40° eingengt und mit absolutem Alkohol gefällt. Der syrupöse Niederschlag wird bald krystallinisch. An feuchter Luft zerfließt es unter Wasseraufnahme. Bei der Analyse wurden 26.30 pCt. Baryum gefunden. Die Formel $(C_3 H_7 S_2 O_5) 2 Ba$ verlangt 26.81 pCt. Baryum.

Das Kaliumsalz $C_3 H_7 S_2 O_5 K$ wurde durch Sättigen der wässrigen Lösung der freien Sulfinsäure, welche durch Zersetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, gewonnen. Aus der vorsichtig eingedampften Lösung wurde es als sehr leicht lösliche Krystallmasse erhalten, welche in absolutem Alkohol unlöslich ist. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet für: $C_3 H_7 S_2 O_5 K$.

Procente: C 15.93, H 3.10, K 17.25;

Gef. » » 15.40, » 3.21, » 17.14.

Die freie Säure wurde aus dem Baryumsalz durch verdünnte Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung bei ca. 40° in Form eines Syrups erhalten. Wird diese oder die wässrige Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt alsbald eine reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd ein. Dieselbe Zersetzung erleidet das Barytsalz beim Kochen der Lösung für sich oder mit überschüssigem Baryt. Dabei wird Baryumsulfit reichlich abgeschieden. Kocht man das Barytsalz mit Aetzbaryt etwa 3 Stunden lang, so ist die Zersetzung beendet, und in der Lösung ist dann kein Barytsalz mehr enthalten, sondern das Oxäthylmethylsulfon, welches beim Verdunsten der durch Kohlensäure vom Baryt befreiten Lösung als ein Syrup erhalten wird, welcher bei niederer Temperatur zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Zur Abscheidung von Spuren von unverändertem Barytsalz wird der syrupöse Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, in welchem nur das Sulfon sich löst.

Oxäthylmethylsulfon, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Das Oxäthylsulfon wird in der geschilderten Weise als kaum gefärbter Syrup erhalten, welcher in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse sich löst. In der Kälte erstarrt es zu einer farblosen strahligen Krystallmasse, welche auch in Aether und Chloroform sich löst. Es schmilzt bei 20.5° . Die Lösung besitzt einen scharfen Geschmack. Es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Analyse: Ber. Procente: C 29.03, H 6.45, S 25.81.
Gef. » » 29.04, » 6.49, » 25.75.

Die Constitution dieses Körpers wurde auf folgendem Wege festgestellt.

Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung liefert das Sulfon die in Wasser sehr leicht lösliche Methylsulfoessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche dem eingedampften Oxydationsgemisch mit Aether entzogen werden kann. Das Baryumsalz dieser Säure ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Es krystallisirt in kleinen Prismen oder flachen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ba 33.33.
Gef. » » 33.27.

Beim Erhitzen der freien Säure oder des Salzes erhält man das in grossen Tafeln krystallisirende Methylsulfon $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, welches, wie Kanonnikow angab, bei 109° schmolz und den Siedepunkt von 235° (statt 238°) zeigte.

Oxäthylsulfonmethylsulfinsäurelacton, $\text{CH} \begin{matrix} \text{SO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \text{O}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$.

Lässt man die Lösung der Sulfonsulfinsäure, wobei eine Temperatur von über 40° zu vermeiden ist, an der Luft weiter verdunsten, so beginnt allmählich nach Tagen oder Wochen aus der zum Syrup eingeengten Flüssigkeit eine Abscheidung wohlausgebildeter Krystalle, welche beim längeren Stehen sich vermehrt. Die Krystalle sind in Wasser, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht löslich.

Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wird diese Substanz gereinigt.

Die Krystalle bilden 4seitige Prismen, welche der Würfelform ziemlich nahekommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 164° . Sie lösen sich in Wasser viel leichter als das Trimethylendisulfon. Aus heissem Alkohol, in welchem der Körper schwerer löslich ist, krystallisirt er beim Erkalten in feinen Nadeln. In Aether ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung reagirt neutral, zeigt aber nach längerem Kochen wieder saure Reaction. Ein ähnliches Verhalten hat Otto bei den Sulfinsäureestern beobachtet.

In conc. Schwefelsäure löst es sich leicht, beim schwachen Erwärmen färbt sich diese Lösung smaragdgrün, bei stärkerem Erhitzen braun unter Zersetzung.

Durch Sodalösung oder Aetzalkalien wird es sehr leicht verseift, wobei dieselben Producte entstehen, welche bei der Verseifung des Trimethylendisulfons gebildet werden. Die Analyse ergab, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das Trimethylendisulfon besitzt:

Analyse: Ber. Procente: C 21.17, H 3.53, S 37.65.
Gef. » » 21.20, » 3.62, » 37.62.

Diesem Körper kommt nach den von Otto über die Sulfinsäureester ermittelten Thatsachen die Constitution: $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S O}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ zu. Als Sulfinsäureester wird es durch Permanganat in saurer Lösung leicht zum Sulfonsäurelacton oxydirt.

Oxäthylsulfonmethylensulfosäurelacton, $\text{C H}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S O}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$.

Man versetzt die verdünnte wässrige Lösung des Sulfinsäurelactons mit wenig Schwefelsäure und oxydirt unter starker Abkühlung mit Permanganat, welches sofort entfärbt wird.

Wenn die Oxydation beendet ist, wird das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen schwefliger Säure beseitigt und das Filtrat eingedampft. Dabei erhält man eine Krystallisation sechseckiger Prismen mit schräg abgestutzten oder pyramidalen Enden. Die Krystalle bräunen sich bei 170° und schmelzen bei 206—207° unter Schwärzung. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem.

In Alkohol sind sie leicht, in Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich. Die Analyse ergab folgende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 19.35, H 3.23, S 34.41.
Gef. » » 19.40, » 3.21, » 34.07.

Auch dieses Lacton wird durch Alkalien leicht und sofort verseift.

Die Ausbeuten an dem Sulfosäurelacton bleiben wegen der leichten Zersetzlichkeit des Sulfinsäurelactons hinter den theoretischen Mengen erheblich zurück.

Verseifung des Diäthylendisulfons.

Das Diäthylendisulfon wird aus dem Diäthylendisulfid am besten durch Oxydation der mit verdünnter Schwefelsäure zerriebenen Substanz mit Permanganatlösung erhalten¹⁾.

¹⁾ Das Diäthylendisulfid wurde nach der Methode von V. Meyer bereitet, diese Berichte 20, 3263.

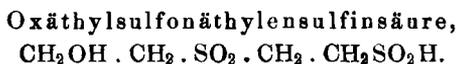
Nach Beendigung der Oxydation wird wässrige schweflige Säure bis zur Lösung des Braunsteins hinzugefügt und das noch etwas unreinigte Sulfon abfiltrirt. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Wärme wird es von Spuren beigemengter Sulfide befreit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Crafts¹⁾ hat zur Oxydation des Sulfides sich der Salpetersäure bedient, wobei, wie Otto²⁾ bemerkt hat, geringere Ausbeuten erzielt werden, als wenn man Permanganat anwendet. Otto hat zur Oxydation die Lösung des Disulfides in Eisessig mit Permanganat in der Wärme behandelt.

Das Diäthylendisulfon löst sich, wie Crafts beobachtet hat, in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen auf und wird durch Verdünnen mit Wasser unverändert gefällt. Ebenso verhält es sich, wie wir fanden, gegen Schwefelsäure. Ganz reines Disulfon kann mit Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkt der letzteren erhitzt werden, ohne dass Färbung oder der Geruch von Sulfid eintritt. Spuren von Beimengungen aber bewirken, dass diese Erscheinungen sich einstellen. Das Disulfon löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen viel leichter als in Salpetersäure. Beim Erkalten wird es in kleinen, gut ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Man kann dieses Verhalten zur Reinigung des Disulfons benutzen.

Das Diäthylendisulfon ist in allen anderen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Sehr bemerkenswerth ist seine leichte Löslichkeit in Alkalien, wobei Zersetzung eintritt, wie Crafts zuerst beobachtet hat.

Erhitzt man das Disulfon mit Normalkalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade, so wird wenig mehr als 1 Mol. Alkali von einem Mol. Disulfon gebunden. Bei längerem Erhitzen nimmt die Menge des Alkalis, welches gebunden wird, zu, sie erreicht aber selbst bei 18stündigem Kochen nie denjenigen Werth, welcher der doppelten Verseifung entsprechen würde, wenn beide Sulfonylbindungen gelöst würden, sondern bleibt auch bei sehr langer Einwirkung des Alkalis um 10—15 pCt. hinter jenem Werthe zurück. Eine einfache Erklärung dieses Verhaltens wird später gegeben werden.

Von Barytwasser wird, wie Otto (l. c.) beobachtet hat, das Disulfon in der Wärme gleichfalls leicht gelöst. Wir fanden, dass schon verdünnte Sodalösung in der Wärme völlige Verseifung bewirkt.



Diäthylendisulfon wird in überschüssigem Barytwasser durch Erwärmen auf freiem Feuer gelöst. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden, wenn völlige Lösung eingetreten ist, wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das eingeengte Filtrat mit Alkohol versetzt, bis

¹⁾ Ann. d. Chem. 125, 123.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 36, 444.

eine geringe syrupöse Fällung entsteht, welche beseitigt wird. (Dieser Niederschlag enthält Barytsalze, welche durch eine weitergehende Verseifung gebildet sind, s. unten.) Das Filtrat wird nun mit absolutem Alkohol versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, welcher jetzt krystallinisch sich abscheidet. Er besteht aus dem in Wasser leicht löslichen Barytsalz der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure, welches durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol in Form farbloser Krystallnadeln erhalten wird. Die Fällung durch Alkohol wird durch Zusatz von einem gleichen Volum Aether vervollständigt.

Analyse: Ber. Procente: C 17.81, H 3.34, S 23.75, Ba 25.42.

Gef. » » 17.57, » 3.43, » 23.89, « 25.45.

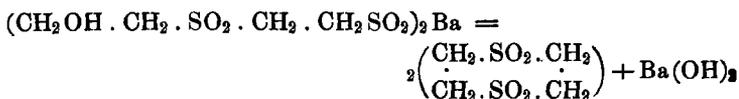
Das durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge von Kupfersulfat gebildete Kupfersalz ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung erhält man einen Syrup, welcher im Exsiccator zu einem Brei blauer Krystalle erstarrt.

Analyse: Ber. Procente: Cu 13.59.

Gef. » » 13.74.

Das Baryumsalz der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten: Kocht man die concentr. neutrale Lösung dieses Salzes in Wasser, so tritt nach einiger Zeit alkalische Reaction ein, während ein krystallinischer Niederschlag in geringer Menge sich abscheidet, welcher aus Diäthylendisulfon besteht.

Die Rückbildung geschieht in folgender Weise:



Der Prozess der Rückbildung des Sulfons aus dem Barytsalz der Sulfonsulfinsäure bleibt bald stehen, nachdem eine gewisse Menge von Aetzbaryt gebildet ist, weil letzterer das gebildete Sulfon von Neuem verseift. Beseitigt man den gebildeten Aetzbaryt aber durch Einleiten von Kohlensäure, so werden bei weiterem Kochen immer neue Mengen des Disulfons zurückgebildet. Indessen gelingt es nicht, die gesammte Menge der Sulfonsulfinsäure auf diesem Wege in das Disulfon zurück zu verwandeln. Das so gewonnene Sulfon zeigte alle Eigenschaften des Diäthylendisulfons, welches besonders durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure gut charakterisirt ist. Die Analyse des aus dem Barytsalze zurückgewonnenen Sulfons ergab genau stimmende Werthe:

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4$.

Procente: C 26.09, H 4.35, S 34.78.

Gef. » » 26.01, » 4.49, » 34.71.

Die Rückbildung des Trimethylenedisulfons aus der durch seine Verseifung gebildeten Sulfinsäure konnte nicht erzielt werden, weil diese Sulfinsäure beim Erhitzen ihrer Salze zu leicht schweflige Säure abspaltet.

Die freie Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure wird durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung bei gelinder Temperatur in Form eines stark sauren Syrups erhalten, welcher beim Stehen in der Kälte oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich in Lacton verwandelt.



Diesen Körper erhält man sehr leicht durch Verdunsten der Lösung der zuletzt beschriebenen Säure auf dem Wasserbade. Die zum Syrup verdunstete Säure erstarrt beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt wird. Die wässrige Lösung des Lactons zeigt neutrale Reaction. Das Lacton ist in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, welche auch in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol sich lösen. In der Kälte ist es auch in den letztgenannten Flüssigkeiten ebenso wie in Aether unlöslich. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt es sich bei 190°—200° gelblich und schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei 220°—222°, wobei Zersetzung unter Abscheidung von Kohle eintritt.

Das isomere Diäthylendisulfon schmilzt nicht beim Erhitzen; bei ca. 330° erleidet es eine geringe Zersetzung, indem es sich gelb färbt. Bei höherer Temperatur wird es schwarz und sublimirt zum Theil. Die Analyse des Lactons ergab die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. Procente:	C	26.09,	H	4.35,	S	34.78.
Gef.	»	» 26.31,	»	4.68,	»	34.67.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Lacton leicht auf, bei vorsichtigem Erwärmen tritt erst Grünfärbung, beim weiteren Erhitzen Schwärzung ein, während das isomere Disulfon auch beim Erhitzen von der Schwefelsäure nicht verändert wird. In rauchender Salpetersäure löst es sich leicht auf. Beim Erwärmen tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher Schwefelsäure reichlich gebildet wird. In geringer Menge entsteht dabei das unten beschriebene Oxäthylsulfonäthylensulfonsäurelacton. Das isomere Disulfon wird dagegen, wie bekannt, von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Ein sehr bemerkenswerthes Verhalten zeigt das Lacton, wenn man es in heissem Wasser löst und mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt und weiter erhitzt. Dabei wird ein Teil des Lactons verseift, ein anderer in das isomere Disulfon verwandelt. Aus 1.88 g des Lactons wurden so

0.725 g Diäthylendisulfon erhalten, welches durch sein Verhalten gegen Lösungs- und Oxydationsmittel und durch die Analyse als solches erkannt wurde:

Analyse: Ber. Procente: C 26.09, H 4.35.
Gef. » » 25.89, » 4.21.

Das Lacton erleidet bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser eine geringfügige Verseifung, indem dabei saure Reaction eintritt. Durch Barytwasser wird es schon in der Kälte verseift.

Oxäthylsulfonäthylensulfonsäurelacton, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ ——— } \text{CH}_2 \end{array}$

Das Sulfinsäurelacton wird durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat in das Sulfonsäurelacton übergeführt. Dabei ist es für die Ausbeute wichtig, die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken. Das Sulfonsäurelacton krystallisirt aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung beim Verdunsten in kleinen Nadeln oder 6seitigen Blättchen. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwerer löslich als das Sulfinsäurelacton. In Alkohol und in Benzol ist es wenig löslich, in Aether nur spurenweise. Von heissem Eisessig und von siedendem Chloroform wird es leicht gelöst. Beim Erhitzen im Röhrchen beginnt es bei 220° sich zu färben und schmilzt unter Zersetzung bei 255°—256°.

Analyse: Ber. Procente: C 24.00, H 4.00, S 32.00.
Gef. " » 24.39, » 3.98, » 32.11.

Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure,
 $\text{CH}_2 \text{ OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{ SO}_3 \text{ H}$.

Das Baryumsalz dieser Säure erhält man leicht durch Lösen des Lactons in Barytwasser und Fällen des gebildeten Baryumsalzes durch Alkohol, wobei es als pulvriger Niederschlag sich abscheidet. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: S 22.42, Ba 23.99.
Gef. » » 22.01, » 24.20.

Das Kaliumsalz wurde durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Kaliumsulfat, Eindampfen der Lösung auf ein geringes Volum und Fällen mit Alkohol unter Zusatz von Aether erhalten. Die dabei abgeschiedene syrupöse Fällung wird nach einiger Zeit zur Krystallmasse, welche aus dünnen Prismen besteht, die in Wasser sehr leicht sich lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{S}_2 \text{O}_6 \text{K}$.

Procente: C 18.75, H 3.52, S 25.00, K 15.13,
Gef. » » 18.92, » 3.49, » 25.26, » 15.43.

Das Silbersalz $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{S}_2 \text{O}_6 \text{Ag}$ wurde durch Lösen von Silberoxyd in der wässrigen freien Säure und Fällen mit Alkohol als weisser

undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in Wasser sich leicht löste.

Analyse: Ber. Procente: Ag 34.95,
Gef. » » 34.85.

Die freie Sulfosäure stellt einen stark sauren Syrup dar, welcher auch bei längerem Stehen im Exsiccator keine Spur einer Krystallisation zeigt; auch ist es nicht gelungen, sie wieder in das Lacton zurückzuverwandeln.

Verseifung der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure.

Wenn die im Vorstehenden beschriebene Bildung von Sulfinsäurelactonen eine Bestätigung der von Otto über die Sulfinsäureester entwickelten Ansichten ergibt, so liefert andererseits die weitere Verseifung der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure einen eclatanten Beleg für die von Otto bestrittene Gesetzmässigkeit bei der Verseifung von Sulfonen.

Kocht man das oxäthylsulfonäthylensulfinsäure Baryum längere Zeit — mehrere Tage lang — mit Barytwasser, so wird entsprechend der Staffer'schen Regel auch die zweite Sulfonbindung völlig verseift. Dabei entsteht als Hauptproduct die Aethylendisulfinsäure, deren Baryumsalz schon in 50 procentigem Weingeist fast unlöslich ist.

Das so erhaltene Barytsalz bildet ein krystallinisches Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht sich löst und mit Salzsäure und Zink alsbald den charakteristischen Geruch von Aethylenmercaptan entwickelt.

Analyse: Ber. Procente: Ba 46.75,
Gef. » » 46.21.

Ist die Verseifung nicht beendet, so ist dem sulfinsäuren Barium leicht ein Barytsalz mit niedrigerem Baryumgehalt beigemischt.

Die wässrige Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag des ziemlich lichtbeständigen Silbersalzes $C_2H_4(SO_2Ag)_2$, welches in Wasser schwer löslich ist. Die Silberbestimmung des ausgewaschenen Niederschlags ergab 57.94 pCt. Silber, während das äthylensulfinsäure Silber einen Gehalt von 57.99 pCt. Silber besitzt. Das äthylensulfinsäure Baryum wurde mit Soda in das Natriumsalz verwandelt, und dieses mit Aethyljodid in schwach weingeistiger Lösung auf 100° einige Stunden lang erhitzt, dabei entstand das in kaltem Wasser schwer lösliche Aethylendiäthylsulfon $CH_2SO_2C_2H_5$, vom Schmelzpunkt 136°, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, folgende Werthe gab:

Analyse: Ber. Procente: C 33.64, H 6.54,
Gef. » » 33.35, » 6.55.

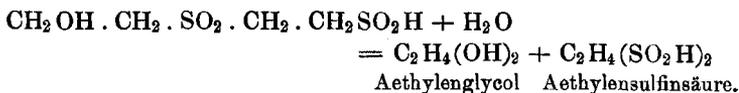
Das Baryumsalz der Aethylendisulfinsäure wurde endlich durch Oxydation mit Bromwasser in das äthylendisulfosaure Baryum verwandelt, welches aus der eingeeengten Lösung in farblosen Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind, auskrystallisirte.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Werthe:

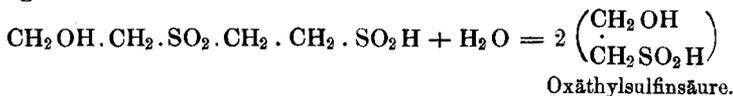
Analyse: Ber. für $C_2H_4S_2O_6Ba$.

Procente: C 7.38, H 1.23, Ba 42.15,
Gef. » » 7.78, » 1.33, » 41.90.

Die Verseifung des Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure erfolgt somit nach folgender Gleichung:



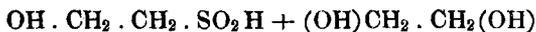
Neben dieser Verseifung verläuft aber noch eine zweite Spaltung, bei welcher 10—15 pCt. der Sulfon-Sulfinsäure in folgender Weise zerlegt werden:



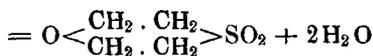
Der Nachweis dieser Spaltung ist nicht so direct zu führen, wie der des Productes der ersten Art der Verseifung.

Wir haben bisher nur durch fractionirte Fällung der Baryumsalze, welche bei der Verseifung gebildet werden, Fractionen erhalten, welche die Zusammensetzung des oxäthylsulfinsauren Baryums zeigen. Gegen die Analysen dieses Körpers, welcher einen Barytgehalt von 38.57 pCt. (berechnet sind 38.59 pCt. Baryum) zeigte, könnte immerhin eingewendet werden, dass sie auf Gemenge sich beziehen. Der Beweis dieser Art der Spaltung wird vorläufig besser durch die Bildung einer anderen Substanz erbracht, welche aus dem oxäthylsulfinsauren Salze und dem bei der ersten Art der Verseifung entstandenen Aethylenglycol gebildet wird. Dieser Körper ist ein Sulfon, welches als constantes Product bei der Verseifung des Diäthylensulfons in geringer Menge entsteht. Es ist in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich, und bleibt in der Lösung, wenn die Barytsalze durch Alkohol ausgefällt werden. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisirt es in langgestreckten Prismen. Aus siedendem Benzol, in welchem es sich sehr leicht löst, krystallisirt es in grossen, durchsichtigen, langgestreckten Tafeln.

Die Analyse ergab, dass dieser Körper nichts anderes sein kann als das Sulfon des Aethyläthers $O \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \right\rangle SO_2$, welches wahrscheinlich durch eine Condensation von Aethylenglycol mit der Oxäthylsulfinsäure in folgender Weise entstanden ist:



Oxäthylsulfinsäure



Diäthylenoxydsulfon

Das Sulfon ist in Aether schwer, in Chloroform leicht löslich. Es schmilzt bei 130° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 35.29, H 5.89, S 23.53,

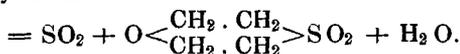
Gef. » » 35.39, » 5.93, » 23.81.

Die Bildung des Diäthylenoxydsulfons, von welchem ca. 10 pCt. bei der Verseifung des Diäthylendisulfons entstehen, erklärt die früher erwähnte Thatsache, dass bei der Verseifung des Diäthylendisulfons niemals zwei Moleküle Kalilauge durch ein Molekül Disulfon gebunden werden, sondern zur Neutralisation immer 10—15 pCt. Alkali weniger als die berechnete Menge erforderlich sind.

Die Entstehung des Diäthylenoxydsulfons könnte auch noch in einer anderen Weise, nämlich aus der Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure direct erfolgen, indem schweflige Säure unter gleichzeitiger Oxydation abgespalten wird:



Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure



Eine Abspaltung von schwefliger Säure findet aber bei der Verseifung nicht statt, so dass dieser Weg der Bildung des Diäthylenoxydsulfons völlig ausgeschlossen ist. Ob bei seiner Entstehung etwa noch andere Vorgänge in Betracht zu ziehen sind, müssen weitere Versuche lehren.

Freiburg i. B., 15. April 1893.

225. K. Hofmann: Ueber einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der K. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 27. April.)

Bekanntlich wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf Phenole und aromatische Amine ein unter Bildung von Derivaten des Triphenylmethans. Eine merkwürdige Ausnahme davon macht die Reaction zwischen Benzaldehyd und Pyrogallol bei