

und mit Benzol ausgekocht wird; aus der erkaltenden Benzollösung scheidet sich das Diamidolutidin in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmp. 169—170° aus.

0.1994 g Sbst.: 0.4469 g CO₂, 0.1405 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 33.7 ccm N (17.0°, 740 mm).

C₇H₁₁N₃. Ber. C 61.2, H 8.1, N 30.7.

Gef. » 61.1, » 7.9, » 30.8.

Die Base löst sich leicht in kaltem Wasser und kalter, verdünnter Kali- oder Natron-Lauge; 100 g siedendes Benzol lösen etwa 2.1 g Diamidolutidin; beim Erkalten krystallisirt etwa 1 g wieder aus. Diamidolutidin hält sich an der Luft monatelang vollkommen unverändert; auch von Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung wird es viel langsamer oxydirt als *m*-Phenylendiamin.

Diamidolutidin liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Diazoverbindung, welche etwa ebenso beständig zu sein scheint wie Diazobenzolchloridlösung. Beim Eingiessen der Diazolösung in alkalische Resorcinlösung entsteht ein rothbrauner Azofarbstoff.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt; insbesondere soll das Verhalten des Diamidolutidins gegen salpetrige Säure mit dem des *m*-Phenylendiamins verglichen werden.

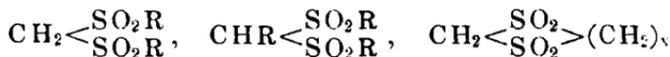
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

183. A. Kötz: Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen.

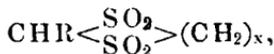
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. April.)

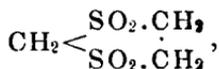
Ueber das Verhalten einer im Wirkungskreise zweier Sulfongruppen liegenden Methen- und Methin-Gruppe in Disulfonen der Constitution:



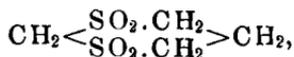
und



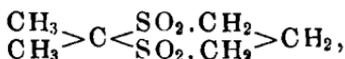
in denen R einen Alkyl- oder Phenyl-Rest bedeutet, haben Baumann und dessen Schüler eingehende Untersuchungen angestellt. Es ergab sich, dass die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome von der Constitution der Disulfone und der Art der Substituenten wesentlich abhängig ist. Von den ringförmigen Disulfonen war das Trimethylen-disulfon,



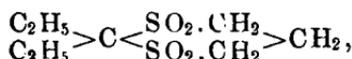
auf sein Verhalten zu den Halogenen untersucht. Ich unternahm (in meiner im Juli 1898 abgeschlossenen Habilitationsarbeit) u. A. die Darstellung des Tetramethyendisulfons,



und untersuchte neben der Einwirkung von Halogenen den Austausch der charakteristischen Wasserstoffatome durch Alkyle. Da Autenrieth und Wolff¹⁾ in der im April 1899 in den Berichten erschienenen Arbeit die Darstellungsweise und das Verhalten dieses Körpers gegen Brom ausführlich beschreiben, möchte ich hier nur anführen, dass ich durch Methylierung und Aethylierung desselben zu dem von ihnen durch Condensation von Trimethylensulfhydrat und Aceton und spätere Oxydation erhaltenen 2.2-Dimethyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



vom Schmp. 245° (nach A. und W. 246°) gelangt bin und das 2.2-Diäthyl-tetramethylen-1.3-disulfon,

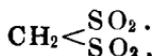


vom Schmp. 209° dargestellt habe.

(Bei diesem Process habe ich keine Spaltung des Tetramethyendisulfons und seiner Reactionsproducte durch Alkali beobachtet; auch blieb das Tetramethyendisulfon unter den von mir gewählten Bedingungen beim Behandeln mit wässrigen Alkalien allein, der Stuffer'schen Regel entsprechend, beständig.)

Es sei erwähnt, dass es nicht gelang, die bei der Alkylierung auftretenden Alkalimetallverbindungen in reinem und festem Zustande zu gewinnen.

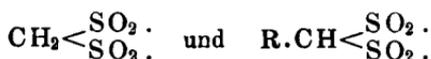
Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde die Reactionsfähigkeit der charakteristischen (Methin- und) Methen-Gruppe verschiedener Disulfone gegen salpetrige Säure und Diazobenzolhydrat untersucht, da bereits vorliegende Versuche über deren Einwirkung auf Malonsäure, Acetessigester und analoge Verbindungen die Bildung von Isosnitroverbindungen und Hydrazonen erwarten liessen. Sämmtliche, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführte Versuche stellten jedoch fest, dass sich der Complex



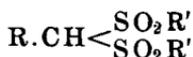
der salpetrigen Säure und dem Diazobenzolhydrat gegenüber indifferent verhält.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1381.

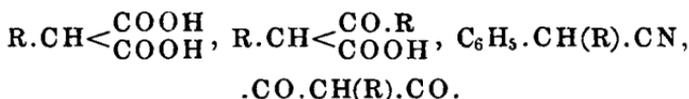
Es wurde ferner in verschiedenen Disulfonen das Verhalten der Reste



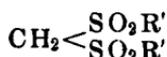
den Aldehyden gegenüber geprüft. Das Ergebniss der nach verschiedenen Richtungen hin untersuchten Condensationsvorgänge ist, dass die Methin-Gruppe des Complexes



den Aldehyden gegenüber ebenso indifferent ist wie in den Gruppierungen



u. A., und dass in Disulfonen der Zusammensetzung

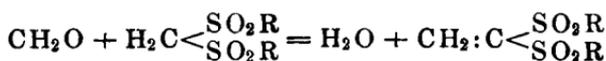


die Methen-Gruppe geringere Reactionsfähigkeit besitzt als die Methen-Gruppe der Verbindungen, deren Monosubstitutionsproducte in den vorher gehenden Zeilen in Formeln skizzirt sind.

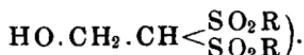
Versuche, die mit Acetaldehyd und Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Chloral etc. ausgeführt wurden, stellten fest, dass die Methylensulfonate trotz der verschiedensten Druck-, Temperatur- und Concentrations-Bedingungen und trotz Anwendung mannigfacher Condensationsmittel keine Condensationsproducte ergeben.

Eine Ausnahme macht der Formaldehyd, dessen Condensationsreactionen zu einer neuen Klasse von Körpern, den Tetrasulfonen, führen.

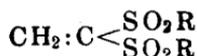
Die Condensation mit Formaldehyd konnte nach der Gleichung:



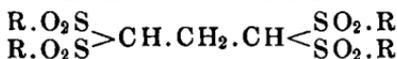
zu ungesättigten Verbindungen führen, indem 1 Mol. Formaldehyd mit einem Mol. Methylendisulfon unter Austritt eines Moleküls Wassers reagirte (event. unter Bildung von Zwischenproducten der Constitution



Ein derartiger Verlauf der Reaction wurde jedoch nicht beobachtet. Die Condensation verläuft vielmehr stets zwischen einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen Methylendisulfon unter Austritt eines Moleküls Wassers; indem das hypothetische Zwischenproduct

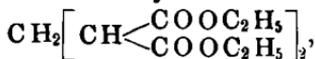


ein zweites Molekül Methylendisulfon anlagert, entstehen Tetrasulfone, denen ihrem Verhalten nach die Constitution

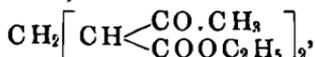


zukommt.

Die Disulfone, $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{R} \\ \text{SO}_2\text{R} \end{array}$, verhalten sich demnach in mancher Beziehung wie der Malonsäureester und Acetessigester, aus denen Knoevenagel mittels Formaldehyd den



Methylendimalonsäureester ¹⁾ und



Methylendiacetessigester ²⁾ darstellte.

Einwirkung von Formaldehyd auf Methylendiäthylsulfon.

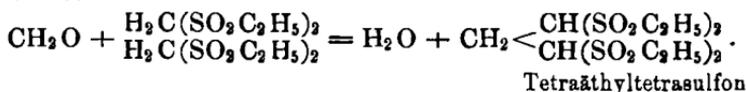
Kocht man eine alkoholische Lösung von Methylendiäthylsulfon unter Zusatz der auf 1 Molekül berechneten Menge 40-procentigen Formaldehyds längere Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich allmählich ein in Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmp. 154° ab. Bedeutend schneller gelangt man unter Anwendung eines der von Knoevenagel angegebenen Condensationsmittel, wie Piperidin, Diäthylamin und anderer secundärer Basen, zum Ziel. Man löst zu diesem Zweck 2 g Methylensulfonal in einem kleinen, mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen in 2 ccm Alkohol und giebt 0.5 ccm 40-procentiger Formaldehyd-Lösung zu. Beim Zusatz eines kleinen Tropfen Piperidins oder Diäthylamins zu der siedenden Lösung beginnt sofort die Ausscheidung des oben erwähnten Körpers in farblosen Krystallen.

0.1339 g Sbst.: 0.1564 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1434 g Sbst.: 0.3192 g BaSO₄.

C₁₁H₂₄S₄O₈. Ber. C 32.03, H 5.82, S 31.07.

Gef. » 31.86, 31.77, » 5.73, 5.96, » 30.60.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode ergab das Molekulargewicht 462 statt 412. (Der Fehler liegt in der Anwendung zu geringer Mengen.) Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass sich 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Methylensulfonal condensirt hat, wie es durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:



¹⁾ Diese Berichte 27, 2346.

²⁾ Diese Berichte 26, 1087.

Analog wie das Tetraäthyltetrasulfon wurden dargestellt:



$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. C 38.46, H 6.84, S 27.35.
Gef. » 38.25, » 6.66, » 27.72.



Schmp. 129.5°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. S 27.35. Gef. S 27.92.

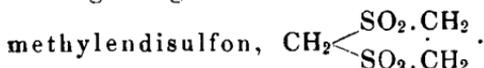
Molekulargewichtsbestimmung. Ber. M 468. Gef. M 462.



Schmp. über 300°.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. C 28.43, H 4.20, S 33.68.
Gef. » 28.85, » 3.87, » 34.2.

Eigenartig verlief die Condensation von Formaldehyd mit Tri-



Bei Anwendung von Diäthylamin als Condensationsmittel trat Spaltung des Trimethylendisulfons zu Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{H}$, ein. Es wurde deshalb folgender Condensationsversuch unternommen: 1 g Trimethylendisulfon wurde in 25 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Zugabe von 2 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Eindampfen schied sich ein Körper aus, der nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 238° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz.

0.1520 g Stbst.: 0.3015 g BaSO_4 . — 0.1506 g Stbst.: 0.1405 g CO_2 , 0.0617 g H_2O .

Ber. S 27.79, C 26.09, H 4.35.
Gef. » 27.27, » 25.98, » 4.48.

Diese Werthe stimmen auf einen Körper $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{cases} + 2\text{CH}_2\text{O}$.

Da dieses Ergebniss vollkommen ausserhalb der übrigen Resultate steht, bedarf dieser Condensationsvorgang noch eines weiteren Studiums.

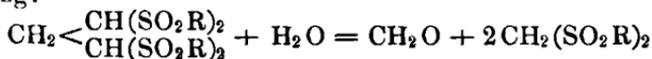
Verhalten der Tetrasulfone.

Die Tetrasulfone sind in Wasser sehr schwer lösliche, farb- und geruchlose, schön krystallisirende Verbindungen. Concentrirte Schwe-

felsäure löst sie in der Kälte farblos auf; beim längeren Kochen tritt Gelb- und Braun-Färbung auf unter Entwicklung von schwefliger Säure. Aus der farblos bleibenden, kalten Lösung erhält man bei dem Verdünnen mit Wasser wieder die unveränderte Substanz; von Salpetersäure werden sie erst bei dem Erwärmen angegriffen; um vollständige Oxydation zu Schwefelsäure zu erzielen, muss die Substanz oft mehrere Tage mit rauchender Salpetersäure im Rohr eingeschlossen werden.

Für die oben angegebene Constitution spricht ausser den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ihr Verhalten Halogenen und Halogenalkylen gegenüber. Dass die Tetrasulfone 2 Wasserstoffatome besitzen, deren jedes durch zwei Sulfongruppen beeinflusst ist, geht daraus hervor, dass es gelingt, zwei Atome Brom einzuführen, und dass diese Bromderivate wie die Bromverbindungen der Disulfone durch verdünnte Alkalien in die Grundsubstanzen zurückgeführt werden. So giebt z. B. das Dibromtetraäthyltetrasulfon, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CBr}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, vom Schmp. 176°, das Tetraäthyltetrasulfon zurück.

Ein eigenartiges Verhalten zeigen die Tetrasulfone gegen Alkalien und Alkylhaloide bei Gegenwart von Alkalien. Löst man ein Tetrasulfon in verdünnter (5-procentiger) Natronlauge in der Wärme auf, so scheidet es sich beim Erkalten unverändert aus, erwärmt man ein Tetrasulfon mit überschüssiger 15-procentiger Natronlauge bei gewöhnlichem Druck, so löst es sich auf und bleibt auch beim Erkalten in Lösung. Leitet man bis zur Neutralisation Kohlensäure ein und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so kann man durch geeignete Lösungsmittel das unveränderte Tetrasulfon aus dem Rückstande gewinnen. Erwärmt man dagegen ein Tetrasulfon mit überschüssiger 15–20-procentiger Natronlauge mit oder ohne Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 100°, so geht eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



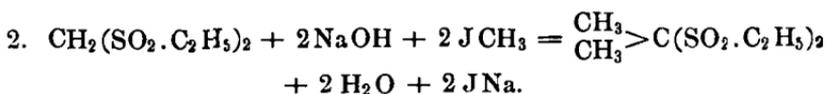
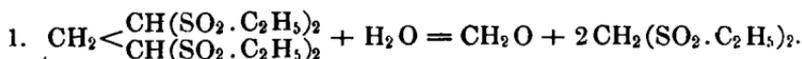
vor sich.

Dem wie oben behandelten Rückstande kann jetzt das zu Grunde liegende Disulfon entzogen werden. Ueber den Verbleib des Formaldehyds konnte nichts Sicheres ermittelt werden, da weder Formaldehyd noch Ameisensäure nachgewiesen wurden. Der Versuch ist mit grösseren Mengen zu wiederholen.

Einwirkung von Alkylhaloïden und Alkalien auf Tetrasulfone.

Bei den Versuchen, die Tetrasulfone zu alkyliren, wurden beim Behandeln mit Alkalien und Alkylhaloïden anstatt der erwarteten Di-

alkyltetrasulfone die Dialkyldisulfone gebildet. So entstand z. B. bei der Methylierung des Tetraäthyltetrasulfons, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$, das Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal), $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Diese Bildung erklärt sich durch die Annahme, dass die Alkalien die oben erwähnte Spaltung in die Disulfone und Aldehyd vornehmen. Die Disulfone werden dann durch die Alkylhaloide in die Dialkyldisulfone übergeführt. •



Die Versuche der Substitution, Alkylierung und Condensation, über die ich im Vorhergehenden berichten konnte, haben vom rein chemischen Standpunkte aus ein Bild der Beweglichkeit der Wasseratome in den Verbindungen mit den Complexen $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \\ \text{SO}_2 \cdot \end{matrix}$ und

$\text{CHR} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \\ \text{SO}_2 \cdot \end{matrix}$ (R-Alkyl oder Phenyl) gegeben. Sie lassen erkennen, dass diese Wasserstoffatome eine bei weitem geringere Reactionsfähigkeit besitzen als die entsprechenden in den Verbindungen wie Acetessigester, Malonsäureester, Cyanessigester, Desoxybenzoin u. a.

Die Substitution und der Ersatz durch Alkylgruppen gelingt zwar in den meisten Reactionsfällen ebenso leicht wie bei den erwähnten Körpern — ja, es lassen sich sogar im Gegensatz zum Benzylcyanid, Desoxybenzoin und den 1.3-Diketonen stets beide Wasserstoffatome ersetzen, aber gegen eine Combination mit salpetriger Säure, Diazobenzolhydrat und Aldehyden (eine Ausnahme macht der Formaldehyd) verhalten sich die Disulfone der erwähnten Constitution völlig indifferent.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die Sulfongruppen die sie verbindenden Methyl- oder Metbin-Gruppen nicht so zu beeinflussen vermögen, wie es z. B. die Carbonyl-, Carboxyl- und Cyan-Gruppen thun. Die Wasserstoffatome müssen demnach, wie man zu sagen pflegt, weniger acidificirt sein.

Es war daher interessant zu erforschen, in wie weit diese Verbindungen, denen man auf Grund der Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome säureähnlichen Charakter zuschreibt, sich bei physikalisch-chemischen Untersuchungen als Säuren erweisen.

Das grosse Gebiet von Körpern, die in Folge direct oder durch Sauerstoff, Stickstoff etc. an Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome

wie Säuren reagiren, ist nur selten Gegenstand derartiger Untersuchungen gewesen ¹⁾.

Walden ²⁾ findet, dass Acetessigester und Aethylacetessigester in Folge geringer Leitfähigkeit als schwache Säuren anzusprechen sind. Nef ³⁾ erwähnt, dass der Acetessigester ein Elektrolyt, mithin eine Säure ist, während der Malonsäureester ein Nichtelektrolyt und folglich nicht eine Säure ist.

Zur Feststellung der Acidität der Disulfone untersuchte ich die Verbindungen $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ und $\text{CH}(\text{CH}_3) < \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ (Methylendiäthylsulfon und dessen Monomethylverbindung) auf ihre Leitfähigkeit. Vorversuche ergaben eine so geringe Leitfähigkeit, dass bei einer $\frac{1}{100}$ n-Lösung eine Dissociation von $\frac{1}{10}$ pCt. anzunehmen ist; deshalb sah ich von der Ausführung genauer Bestimmungen ab.

Es lag der Gedanke nahe, einen Körper zu untersuchen, der ausser den beiden Sulfongruppen neben einem Wasserstoffatom anstatt der indifferenten Alkylgruppe einen organischen Rest negativen Charakters hat. Nun gelingt es aber nicht, in die $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$ -Gruppe nur einen Rest wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$. oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$. einzuführen, da alle Versuche zur Bildung von Disubstitutionsproducten führten.

Die einzige, in Betracht kommende Verbindung ist das aus Diäthylsulfondibrommethan, $\text{CBr}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, nach Fromm zu gewinnende Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit führte zu der interessanten Thatsache, dass in diesem Sulfon eine sehr starke einbasische Säure vorliegt.

Die Untersuchung über die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Di-, Tri- und Tetra-Sulfonen wird fortgesetzt.

¹⁾ Die Arbeiten von Hantzsch über Cyanoform, Nitroform etc. erschienen nach dem im Juli 1898 erfolgten Abschluss der Arbeit.

²⁾ Diese Berichte 24, 2030.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 334.