

518. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. V.
Die Disulfone des Acetophenons und Benzophenons.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während das Aceton und seine aliphatischen Homologen sich unter Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs leicht mit Mercaptanen condensiren lassen und die Condensationsproducte bei der Oxydation mit kalter Kaliumpermanganatlösung mühelos zu Disulfonen oxydirt werden können, giebt Baumann¹⁾ an, dass bei den gemischten aliphatisch-aromatischen und bei den rein aromatischen Ketonen die Condensation zu Mercaptolen nur schwieriger vor sich gehe, die Oxydation zu Disulfonen aber überhaupt nicht ausführbar sei. Baumann²⁾ beschreibt das Phenylmercaptol des Benzophenons, aber weder von ihm, noch von Anderen sind bisher Disulfone aus einem aromatischen Keton dargestellt worden. Fromm³⁾ hat zwar das Aethylidisulfon des Acetophenons erhalten, jedoch auf einem völlig anderen Wege, nämlich durch Methylierung des Benzylidendiäthylsulfons. Die der Sulfonalbildung von Baumann entsprechende Bildung der Disulfone aus den beiden genannten Ketonen erschien mir nun von folgendem Gesichtspunkte aus von Interesse. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit⁴⁾ machte ich Mittheilung über eine von mir aufgefundene Gesetzmässigkeit in der Bildung von Disulfonen. Danach verliert nämlich eine Ketogruppe unter dem Einfluss einer in α - oder β -Stellung stehenden zweiten Carbonyl-Gruppe die Fähigkeit, Disulfone zu bilden, wenn ausserdem in einer benachbarten Methylgruppe Substitution von Wasserstoff durch Alkyl eintritt, oder wenn die Ketogruppe selbst an Phenyl gebunden ist. Danach bilden zwar z. B. Diacetyl, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, und Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, unter Reaction beider Ketogruppen, Dimercaptole bzw. Tetrasulfone, Acetylpropionyl, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Methylacetylaceton, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Benzil, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, und Benzoylaceton, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, dagegen nur an einer Ketogruppe Mercaptole und Disulfone, während die andere Carbonyl-Gruppe ihre Ketonnatur völlig verloren zu haben scheint. Wenn nun, wie man bisher annahm, Acetophenon und Benzophenon nicht im Stande wären, auf dem gewöhnlichen Wege Mercaptole und Disulfone zu bilden, so würde die aufgefundene Regel zu modificiren sein, indem dann auch ohne die Nähe einer zweiten Ketogruppe nur die Nachbarschaft eines oder zweier Phenylreste der Carbonyl-Gruppe die

¹⁾ Diese Berichte 19, 2803.

²⁾ Diese Berichte 18, 888.

³⁾ Ann. d. Chem. 252, 135 ff.

⁴⁾ Posner, diese Berichte 33, 2983.

Fähigkeit nehmen würde, Disulfone zu bilden. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall, sondern Acetophenon und Benzophenon bilden, entgegen der früheren Angabe, auf dem gewöhnlichen Wege glatt die entsprechenden Disulfone, sofern man nur bei der Oxydation kühlt. Unterlässt man die Kühlung, so erhält man besonders beim Benzophenon nur dieses selbst oder dessen Zersetzungsproducte zurück.

Das Aethyldisulfon des Acetophenons, das, wie oben erwähnt, schon von Fromm auf einem anderen Wege erhalten worden ist, hat nicht, wie dieser Autor angiebt, den Schmp. 100–101°, sondern den höheren, 119–120°. Die Angabe des niedrigeren Schmelzpunkts erklärt sich daraus, dass der nach der Fromm'schen Methode dargestellten Substanz hartnäckig eine Verunreinigung, wahrscheinlich unverändertes Benzylidendiäthylsulfon, anhaftet, von der es schwierig zu befreien ist. Nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt jedoch auch das Fromm'sche Product bei der angegebenen höheren Temperatur.

Mit der Fortführung dieser Arbeit bin ich zur Zeit noch beschäftigt, und zwar soll besonders die Sulfonalbildung solcher aromatischer oder gemischter Ketone studirt werden, bei denen Substituenten in den aromatischen Kern eingetreten sind.

Experimenteller Theil.

Acetophenon. Vermischt man 12 g Acetophenon mit der etwa gleichen Menge Eisessig, versetzt mit 13 g Aethylmercaptan und sättigt mit trockenem Chlorwasserstoff, so tritt schon in der Kälte, entgegen früheren Angaben, ganz leicht Condensation ein, die sich durch Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten zu erkennen giebt. Das abgeschiedene Oel:

1.1.1.-Phenyl-dithioäthyl-äthan (Acetophenonmercaptol),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

wird mit Wasser gewaschen und mit überschüssiger, kalter, wässriger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung oxydirt. Beim Entfärben mit schwefliger Säure erhält man eine feste Ausscheidung, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Sie ist, wie die Analysen zeigen, das erwartete

1.1.1.-Phenyl-diäthylsulfon-äthan (Acetophenondisulfon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

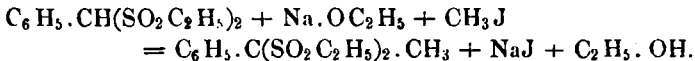
Dasselbe krystallisirt in flächenreichen, wasserklaren, stark glasglänzenden, wahrscheinlich monoklinen Krystallen vom Schmp. 119–120°).

1) Sämmtliche Schmelzpunktsangaben sind corrigirt.

0.2782 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.1440 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.3130 g BaSO₄.

C₁₂H₁₈S₂O₄. Ber. C 49.6, H 6.2, S 22.1.
Gef. » 49.3, » 5.8, » 22.6.

Wie schon erwähnt, ist eine Substanz, der nothwendigerweise die gleiche Formel zukommen musste, schon von Fromm durch Methylierung von Benzylidendiäthylsulfon erhalten worden.



Da Fromm den Schmelzpunkt seiner Substanz zu 100 — 101° angiebt, nach beiden Methoden aber unbedingt die gleiche Verbindung entstehen musste, so wurden die Fromm'schen Versuche wiederholt. 10 g Benzaldehyd wurden in gewöhnlicher Weise mit 13 g Mercaptan condensirt und das erhaltene Product oxydirt. Das erhaltene Benzylidendiäthylsulfon zeigte, genau wie Fromm angiebt, den Schmp. 133 — 134°. Es wurde nach der Vorschrift eine Stunde lang mit Jodmethyl und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht und so thatsächlich ein Product vom Schmp. 100 — 101° erhalten. Dies Product erwies sich jedoch als noch nicht einheitlich. Reibt man es nämlich mit verdünnter Natronlauge an, so fällt aus Letzterer beim Ansäuern ein Product vom Schmp. 133 — 134°, d. h. unverändertes Benzylidendiäthylsulfon, aus. Der in Natronlauge unlösliche Rückstand zeigt nun den Schmp. 105 — 107°, der bei einmaligem Umkrystallisiren anscheinend nicht mehr stieg. Da die Möglichkeit einer Polymerie nicht ganz ausgeschlossen war, wurden von beiden zu vergleichenden Körpern Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger'schen Methode in siedendem Methylalkohol (C = 11.7) ausgeführt.

Dieselbe ergab:

Fromm'sche Substanz: 0.3058 g Sbst. in 12.84 g Methylalkohol = 0.1° Siedepunktserhöhung. Molekulargewicht 279. (Ber. für C₁₂H₁₈S₂O₄ 290.)

Posner'sche Substanz: 0.3122 g Sbst. in 11.7 g Methylalkohol: 0.1° Siedepunktserhöhung. Molekulargewicht 298.

Darnach entsprechen die Molekulargrößen beider Verbindungen der einfachen Formel. Um zu entscheiden, ob etwa physikalische Isomerie vorliege, wurden nun beide Substanzen in vier Versuchsreihen mehrfach umkrystallisirt und jede der beiden Substanzen in einer Reihe mit einem gleichen Krystall, in der anderen Reihe mit einem Krystall der anderen Substanz angeregt. Eine Isomerie der gedachten Art ergab sich nicht, doch zeigte sich, dass der Schmelzpunkt der Fromm'schen Substanz beim Umkrystallisiren sehr langsam stieg und zwar gleichgültig mit welcher Substanz die Krystalli-

sation angeregt worden war, sodass wohl nur die Gegenwart eines schwer zu entfernenden Fremdkörpers die Ursache des niedrigen Schmelzpunktes war. Durch 9-maliges Umkrystallisiren gelang es schliesslich den Schmelzpunkt bis auf $119-121^{\circ}$ zu erhöhen, während die andere Substanz diesen Schmelzpunkt auch bei mehrfacher Umkrystallisation unverändert beibehielt.

Benzophenon. Löst man 17 g Benzophenon in 50 ccm Eisessig, versetzt mit 13 g Mercaptan und sättigt mit Chlorwasserstoffgas, so findet keine Condensation statt; fügt man jedoch zu dieser Flüssigkeit etwa 10 g Chlorzink und lässt über Nacht stehen, so zeigt sich am nächsten Morgen deutliche Trennung in zwei Schichten und damit die Beendigung der Reaction. Das erhaltene Product wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel, offenbar

Diphenyl-dithioäthyl-methan (Benzophenonmercaptol),
 $C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$,

zur Reinigung mit Wasser ausgeschüttelt. Oxydirt man dasselbe unter Kühlung mit Kaliumpermanganat (eventuell mehrmals), so erhält man ein Product, das schnell erstarrt. Dasselbe ist ein Gemisch des neuen Disulfons mit zurückgebildetem Benzophenon. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren, Lösen in ziemlich viel heissem Alkohol und starker Kühlung in Eis erhält man reines

Diphenyl-diäthylsulfon-methan (Benzophenondisulfon),
 $C_6H_5 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$.

Dasselbe bildet grosse prismatische oder kleine körnige Krystalle vom Schmp. $136-137^{\circ}$, die ziemlich wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser sind.

0.1857 g Sbst.: 0.3997 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — 0.1350 g Sbst.: 0.2826 g CO_2 , 0.0812 g H_2O . — 0.1694 g Sbst.: 0.2195 g BaSO

$C_{17}H_{20}S_2O_4$. Ber. C 57.9, H 5.7, S 18.2.
 Gef. » 58.7, 57.1, » 5.4, 6.7, » 17.8.

Sowohl Acetophenon als auch Benzophenon geben demnach auf dem gewöhnlichen Wege leicht das entsprechende Disulfon.