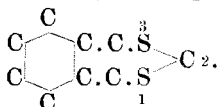


220. W. Autenrieth und R. Hennings:
 Ueber schwefelhaltige cyclische Verbindungen.

(Zweite Mittheilung¹⁾.)

[Mitthlg. aus der medicin. Abth. des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]
 (Eingegangen am 1. April 1902.)

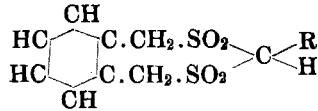
Vor einiger Zeit haben wir (l. c.) darüber berichtet, dass sich das *o*-Xylylsulfhydrat mit Benzaldehyd und mit Aceton unter Austritt von Wasser leicht zu cyclischen Verbindungen condensiren lässt, wenn man trocknen Chlorwasserstoff als Condensationsmittel anwendet. Wir haben diese Reaction näher studirt und gefunden, dass sie, wie vorauszusehen war, einer allgemeinen Anwendung fähig ist; eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen der aliphatischen und aromatischen Reihe reagirt nämlich mit *o*-Xylylsulfhydrat in der gleichen Weise wie Benzaldehyd und Aceton. Man erhält hierbei stets Verbindungen mit einem siebengliedrigen, schwefelhaltigen Ringsysteme, von dem zwei in Orthostellung befindliche Kohlenstoffatome einem Benzolkerne angehören; alle diese Condensationsproducte haben demnach das folgende Ringskelett gemeinsam:



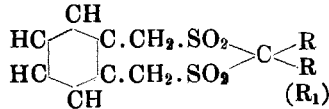
Die von uns erhaltenen cyclischen Dithioverbindungen können nach der seinerzeit von E. Baumann gegebenen Bezeichnungweise als *o*-Xylylenmercaptale und *o*-Xylylenmercaptole der betreffenden Aldehyde und Ketone bezeichnet werden; sie sind ausnahmslos feste, nahezu geruchlose, gut krystallisirende Substanzen und unterscheiden sich in dieser Hinsicht wesentlich von den meisten, bisher bekannt gewordenen Mercaptalen und Mercaptolen, die meist stark riechende Flüssigkeiten bilden. Der siebengliedrige, schwefelhaltige Ring dieser cyclischen Xylylenderivate ist verhältnissmässig recht beständig; er wird weder durch Mineralsäuren, noch durch die Alkalien, noch durch nascirenden Wasserstoff, noch bei gemässiger Oxydation aufgesprengt. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat-Lösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure erhält man, häufig mit fast theoretischer Ausbeute, die zugehörigen cyclischen Disulfone. Die Letzteren sind sehr hoch schmelzende Körper, die gegen die Einwirkung der Säuren und der Alkalien äusserst beständig sind; selbst heisse, concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Färbung auf; auf Zusatz von viel Wasser werden sie aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Auch concentrirte Salpetersäure löst sie auf, ohne dass

¹⁾ Erste Mittheilung: Diese Berichte 34, 1772 [1901].

irgend welche Färbung oder Reaction eintritt; man kann dieses Verhalten benutzen, um die Disulfone auf einen Gehalt an nicht oxydierter Dithioverbindung zu prüfen, von denen fast alle mit der Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffdioxid sehr lebhaft, ja explosionsartig, reagieren. In Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sind die Xylylendisulfone nur wenig löslich; ausgenommen sind Aceton und Eisessig, von denen sich besonders das Erstere als Lösungsmittel beim Umkrystallisiren bewährt hat. Die aus den *o*-Xylylenmercaptalen der Aldehyde erhältlichen Disulfone der allgemeinen Formel

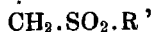
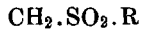
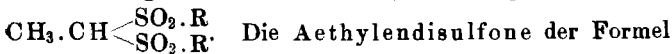


enthalten ein bewegliches Wasserstoffatom, das durch Brom und Alkyle ersetzt werden kann, während die Disulfone der Zusammensetzung



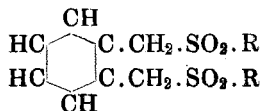
keinen typischen Wasserstoff mehr enthalten und sich demnach weder bromiren, noch alkyliren lassen.

Die Disulfone dieser Reihe haben insofern einiges Interesse, als man an denselben die Stuffer'sche Regel über die Verseifbarkeit der Disulfone auf ihre Richtigkeit prüfen kann. Nach derselben sind bekanntlich alle Disulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfongruppen befinden, verseifbar. Bei dieser Gelegenheit möchten wir in Vorschlag bringen, dass die Disulfone je nach der Stellung der Sulfongruppen zu einander kurz als α -, β -, γ - und δ -Disulfone unterschieden werden. Sulfonal, Trional, die Aethylendisulfone, welche die beiden Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom tragen, sind nach dieser Bezeichnungsweise α -Disulfone, wie



gehören dann zu den β -Disulfonen, und die Trimethylenendisulfone,

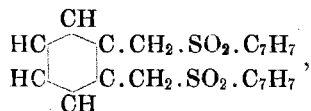
$\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}' \end{array} \right.$ zu den γ -Disulfonen und die offenen *o*-Xylylendisulfone



zu den δ -Disulfonen.

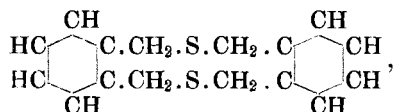
Die cyclischen Disulfone können dann in ähnlicher Weise von einander unterschieden und bezeichnet werden. Die aus den *o*-Xylylen-Mercaptalen und -Mercaptolen durch Oxydation erhältlichen Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen einerseits in α, α' , andererseits in α, δ -Stellung zu einander enthalten, wären kurz als *cyclo- α, δ -Disulfone* zu bezeichnen. Da dieselben der Stuffer'schen Forderung auf Verseifbarkeit nicht entsprechen, so mussten sie demnach gegen kochende Kalilauge beständig sein. Der Versuch hat diese Annahme vollauf bestätigt.

Mit Hilfe des *o*-Xylylen-sulphydrates konnte auch ein offenes δ -Disulfon, nämlich das *o*-Xylylendibenzyl-disulfon,



leicht dargestellt werden. Das *o*-Xylylen-mercaptan wird benzylirt, was schon in der Kälte leicht erfolgt, und der hierbei erhaltene Dithiodibenzyläther der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Dieses δ -Disulfon ist, wie vorauszusehen war, gegen Kalilauge äusserst widerstandsfähig.

Bei der Darstellung des *o*-Xylylen-sulphydrates aus *o*-Xylylenbromid und Kaliumsulphydrat haben wir in geringer Menge stets ein schwefelhaltiges Nebenproduct erhalten, das insofern ein gewisses Interesse beansprucht, als es eine Verbindung ist, die im Molekül ein aus 8 Kohlenstoff- und 2 Schwefel-Atomen bestehendes Ringsystem enthält. Diese Verbindung muss nach der Bestimmung des Molekulargewichtes ein Duplo-*o*-xylylensulfid,

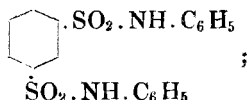


sein und kann demnach auch als Di-*o*-xylylendiäthylendisulfid bezeichnet werden. Sie ist also dem von Leser¹⁾, sowie von Hjelt²⁾ dargestellten *o*-Xylylensulfid, $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \rangle \text{S}$, polymer. Während dieses ein mercaptanähnlich riechendes Oel darstellt, krystallisirt das von uns erhaltene Polymere in geruchlosen, feinen Prismen.

Im Weiteren haben wir mit dem *m*-Benzoldisulfochlorid, der *m*-Benzoldisulfinsäure und dem 1-Brom-3.4-benzoldisulfochlorid einige Versuche angestellt, die ebenfalls bezweckten, cyclische Verbindungen mit schwefelhaltigen, bezw. mit schwefel- und stickstoffhaltigen Ringen zu isoliren.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1824 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 22, 2904 [1889].

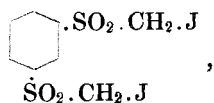
Das *m*-Benzoldisulfochlorid tritt in Benzollösung schon in der Kälte mit Anilin in Reaction unter Bildung von *m*-Benzoldisulfonanilid;



die zwei Wasserstoffatome der beiden Imidgruppen desselben können durch Metalle, Alkyle und Acyle leicht ersetzt werden. Während es keine Schwierigkeiten bereitet, das Diacetyl-, Diäthyl- und Dibenzyl-Derivat des *m*-Benzoldisulfonanilids darzustellen, ist es uns nicht gelungen, mit einer Dihalogenverbindung, wie Methylenjodid, Aethylen- und Trimethylen-Bromid einen Ringschluss zu verwirklichen. Dieselben reagieren zwar auch mit dem Disulfonanilid, aber nicht in dem gewünschten Sinne; es wurden bei diesen Versuchen stets amorphe, halogenhaltige Substanzen, die nicht einheitlich zusammengesetzt waren, erhalten.

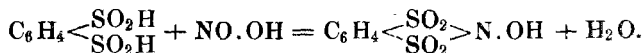
In ähnlicher Weise verliefen unsere Versuche mit der *m*-Benzoldisulfinsäure, die nach der Otto'schen Reaction aus dem *m*-Benzoldisulfochlorid mit Zinkstaub bei Gegenwart von Wasser leicht erhalten werden kann. Es entstehen wohl die offenen γ -Disulfone der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{SO}_2 \cdot \text{R} \text{ (1)} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{R} \text{ (3)} \end{array} \right\rangle$, wenn man auf das Kaliumsalz der *m*-Benzoldisulfinsäure ein Halogenalkyl einwirken lässt, nicht aber cyclische Disulfone, wenn man an Stelle der Monohalogen- eine Dihalogen-Verbindung nimmt, wie Methylenjodid oder Aethylenbromid.

Mit Methylenjodid erhielten wir bei diesen Versuchen stets das hübsch krystallisirende *m*-Phenylendijodmethyldisulfon,

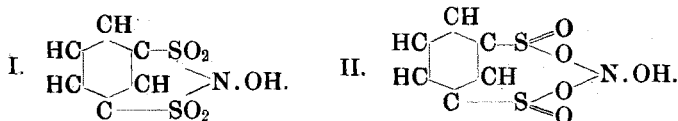


in dem das Jod auffallend fest gebunden ist: Selbst kochende alkoholische Kalilauge nimmt aus demselben nur Spuren von Jod heraus; hierbei tritt auch keine Verseifung der Sulfongruppen ein, in Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel. Das von uns dargestellte *m*-Phenylendibenzylidisulfon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ (1,3), das ebenfalls ein γ -Disulfon ist, verhält sich gegen die Alkalien gerade so wie jenes.

Eine interessante cyclische Verbindung haben wir aus der *m*-Benzoldisulfinsäure mit Hilfe von salpetriger Säure darstellen können, die im Sinne der folgenden Gleichung auf einander einwirken:



Diese Reaction beansprucht insofern ein Interesse, als durch dieselbe ein Metaringschluss zu Stande kommt. Die Verbindung selbst ist zu bezeichnen als *m*-Benzoldisulfonhydroxamsäure oder als *m*-Benzoldisulfonhydroxylamin. Nach ihrer Entstehungsweise kann ihr eine der beiden folgenden Formeln zukommen:



Nach der Formel II wäre die Verbindung das gemischte Anhydrid der *m*-Benzoldisulfinsäure und salpetrigen Säure; zu Gunsten dieser Auffassung spricht die ausserordentlich leichte Verseifbarkeit dieses Derivates, die schon beim Aufkochen oder bei längerem Stehenlassen mit Wasser erfolgt.

Diese Verbindung hat einen stark sauren Charakter, löst sich in Folge dessen in den Alkalien, in Ammoniak und den Alkalicarbonatlösungen leicht auf und fällt beim Ansäuern dieser Lösungen unverändert wieder aus. Es ist uns freilich nicht geglückt, durch Darstellung eines Alkyl- oder Acylderivates das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der *m*-Benzoldisulfonhydroxamsäure bestimmt nachzuweisen. Bei all diesen Versuchen trat eine hydrolytische Spaltung der Verbindung in salpetrige Säure und *m*-Benzoldisulfinsäure ein.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einbasische Sulfinsäuren ist schon vor längerer Zeit von Königs¹⁾ und von E. von Meyer²⁾ studirt worden. Der Ersterer erhielt aus der Benzolsulfinsäure die Dibenzolsulfonhydroxamsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2)_2\text{N.OH}$, und der Letztere aus der *p*-Toluolsulfinsäure das entsprechende Tolylderivat.

Experimenteller Theil.

I. Versuche mit *o*-Xylylsulfhydrat.

cyclo-o-Xylylen-1.3-dithio-2-methylen, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{S} \\ \text{CH}_2.\text{S} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2.$

Zur Darstellung dieser Verbindung, die auch als *o*-Xylylenmercaptal des Formaldehyds bezeichnet werden kann, bringt man berechnete Mengen von *o*-Xylylsulfhydrat und 40-procentiger Formaldehydlösung in eine starkwandige Glasstöpselflasche, fügt nur wenig concentrirte Salzsäure hinzu — auf 3 g des Mercaptans genügen 10 Tropfen Säure — und schüttelt tüchtig durch; unter Er-

¹⁾ Diese Berichte 11, 615 [1878].

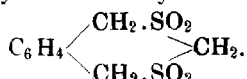
²⁾ Ber. kgl. sächs. Ges. Math., Phys. u. Chem. 52, 124.

wärmung tritt hierbei Condensation ein. Das mit Wasser gewaschene Reaktionsgemisch wird mit wenig eiskaltem Aether verrührt, wobei eine feste, zum Theil aus schön ausgebildeten Krystallen bestehende Masse zurückbleibt, die bei nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das reine *o*-Xylylenmercaptal des Formaldehyds in Prismen vom Schmp. 152—153° liefert. Es ist identisch mit der von A. Kötze aus Methyljodid und dem Natriumsalz des *o*-Xylylenmercaptans erhaltenen Substanz.

0.1104 g Sbst.: 0.283 g SO₄Ba.

C₉H₁₀S₂. Ber. S 35.16. Gef. S 35.19.

cyclo-o-Xylylen-2-methylen-1.3-disulfon,



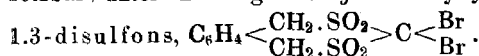
Wird das *o*-Xylylen-1.3-dithio-2-methylen mit 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung unter zeitweiligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so erfolgt leicht Oxydation desselben zum Disulfon. Man löst den ausgeschiedenen Braunstein in möglichst wenig schwefeliger Säure auf, wobei das Disulfon ungelöst bleibt, das nach dem Auswaschen in heissem Aceton gelöst wird. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Acetonlösung krystallisirt das Disulfon in feinen Prismen aus, die über 300° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol nur wenig löslich sind. Es verhält sich wie eine Säure, löst sich nämlich in Kali- und Natron-Lauge, sowie in den heißen Alkalicarbonatlösungen auf und wird beim Ansäuern dieser Lösungen unverändert wieder gefällt.

0.112 g Sbst.: 0.182 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₉H₁₀O₄S₂. Ber. C 43.90, H 4.06.

Gef. » 44.31, » 4.78.

Die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe, die zwischen den beiden Sulfongruppen gelegen sind, sind leicht durch Brom ersetzbar unter Bildung des *cyclo-o*-Xylylen-2-dibrommethylen-1.3-disulfons, C₆H₄ < CH₂.SO₂ > C < Br



Um dieses Dibromid darzustellen, kocht man das Disulfon mit viel gesättigtem Bromwasser etwa 1 Stunde unter Rückfluss, dampft ein und zieht den Rückstand wiederholt mit heissem Alkohol aus, um Ausgangsmaterial, das sich der Bromirung entzogen hat, in Lösung zu bringen. Das Dibromid, das auch in kochendem Alkohol ganz unlöslich ist, bleibt hierbei im krystallisirten, analysenreinen Zustande zurück.

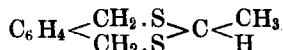
0.0958 g Sbst.: 0.088 g AgBr, 0.115 g SO₄Ba.

C₉H₈Br₂O₄S₂. Ber. Br 39.60, S 15.94.

Gef. » 39.04, » 16.49.

Dieses Dibromid krystallisirt in Prismen, die bei ca. 250° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser und den bekannteren organischen Lösungsmitteln sind sie nahezu unlöslich.

cyclo-o-Xylylen-1.3-dithio-2-methylmethylen,



(*o*-Xylylenmercaptal des Acetaldehyds.)

Man löst das *o*-Xylylensulphydrat in etwas mehr als der berechneten Menge frisch destillirten Acetaldehyds auf, kühlt gut mit Eis und leitet durch diese Mischung einige Minuten trocknen Chlorwasserstoff. Das Reactionsproduct stellt eine feste Masse dar, die durch Schütteln mit Wasser von anhaftender Salzsäure befreit und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Erst nach öfterem Krystallisirenlassen wird ein reines Product erhalten, das dann scharf bei 110° schmilzt, in Nadeln krystallisirt und in Aceton, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist.

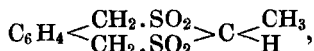
0.155 g Sbst.: 0.35 g CO₂, 0.0991 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 0.266 g SO₄Ba.

C₁₀H₁₂S₂. Ber. C 61.22, H 6.12, S 32.65.

Gef. » 61.58, » 7.10, » 32.15.

Bei der Oxydation in der oben angegebenen Weise erhält man aus demselben in guter Ausbeute das

cyclo-o-Xylylen-2-methylmethylen-1.3-disulfon,



das zum Zweck des Umkrystallisirens in Eisessig gelöst wird; auf Zusatz von wenig Wasser zu der heissen Eisessiglösung krystallisirt das Disulfon in glänzenden Blättchen aus, die erst oberhalb 300° unter Zersetzung schmelzen. Mit Ausnahme von Aceton und Eisessig ist es in allen Lösungsmitteln fast unlöslich.

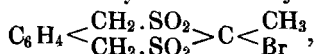
0.1012 g Sbst.: 0.1811 g SO₄Ba. — 0.132 g Sbst.: 0.2252 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄S₂. Ber. C 46.16, H 4.61, S 24.62.

Gef. » 46.52, » 5.11, » 24.57.

In Folge der acidificirenden Wirkung der beiden negativen Sulfurylgruppen kann das Wasserstoffatom der Methingruppe dieses Disulfons durch Brom ersetzt werden. Die Bromirung vollzieht sich auch bei diesem Disulfon bei längerem Kochen mit gesättigtem Bromwasser; durch Eindampfen und Krystallisiren des Rückstandes aus Wasser wird das

cyclo-o-Xylylen-2.2-methylbrommethylen-1.3-disulfon,



rein erhalten. Dasselbe schmilzt gegen 250° unter Zersetzung und ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

0.0728 g Subst.: 0.041 g AgBr, 0.1022 g SO₄Ba.

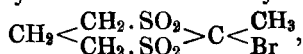
C₁₀H₁₁BrO₄S₂. Ber. Br 23.96, S 19.27.

Gef. » 23.59, » 18.88.

Die glatte Bromirung des *o*-Xylylen-2-methylmethylen-1.3-disulfons veranlasste uns, einen Versuch wieder aufzunehmen, den seiner Zeit W. Autenrieth und K. Wolff angestellt hatten. Denselben ist damals die Bromirung des *cyclo*-2-Methyltetramethylen-1.3-disulfons, CH₂ < $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \end{array}$ > C < $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$, nicht geglückt, und zwar weder bei längerem Stehenlassen mit viel Bromwasser in der Sonne, noch bei kürzerem Anfkochen mit demselben.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich auch dieses cyclische Disulfon bromiren lässt, wenn man dasselbe 3—4 Stunden mit einem grossen Ueberschuss von gesättigtem Bromwasser unter Rückfluss kocht. Beim Eindampfen der Lösung auf ein kleineres Volumen krytallisirt beim Erkalten das

cyclo-2.2-Methyl-brom-tetramethylen-1.3-disulfon,



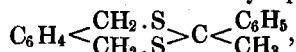
in langen Nadeln aus, die bei 208—210° schmelzen.

0.127 g Subst.: 0.083 g AgBr, 0.210 g SO₄Ba.

C₅H₉BrO₄S₂. Ber. Br 28.88, S 23.10.

Gef. » 27.77, » 22.70.

cyclo-o-Xylylen-1.3-dithio-2.2-methyl-phenyl-methylen,



(*o*-Xylylenmercaptol des Acetophenons).

Acetophenon (1 Mol.) condensirt sich mit dem *o*-Xylylensulfhydrat (1 Mol.), wenn man durch die Mischung beider Stoffe kurze Zeit trockne Salzsäure leitet. Das gut ausgewaschene Mercaptol wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten.

0.1222 g Subst.: 0.316 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1108 g Subst.: 0.1916 g SO₄Ba.

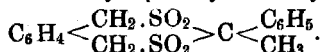
0.0980 g Subst.: Lösungsmittel 11 g Naphtalin. Schmelzpunktserniedrigung 0.225°.

C₁₆H₁₆S₂. Ber. C 70.59, H 5.88, S 23.53. Mol.-Gew. 272.

Gef. » 70.67, » 6.43, » 23.74. » 275.

Es schmilzt bei 126° und ist in Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Benzol und Aceton leicht löslich.

cyclo-o-Xylylen-2.2-methyl-phenyl-methylen-1.3-disulfon,

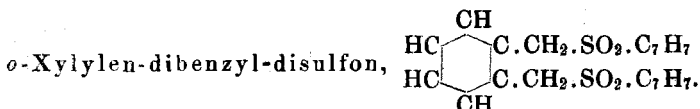


Das *o*-Xylylenmercaptol des Acetophenons wird in wenig Benzol gelöst und diese Lösung unter guter Eiskühlung mit Kaliumpermanganatlösung unter zeitweiligem Zufügen von verdünnter Schwefelsäure kräftig geschüttelt. Die Oxydation dieses Mercaptols vollzieht sich schwierig und ist häufig unvollständig.

Der ausgeschiedene Braunstein wird abgesaugt, ausgewaschen, dann mit Aceton ausgekocht und filtrirt; versetzt man das noch heisse Filtrat mit warmem Wasser, so krystallisirt das Disulfon während des Erkaltes in glänzenden Blättchen vom Schmp. 202° aus. Es ist in den bekannten Lösungsmitteln nur wenig löslich.

0.1236 g Sbst.: 0.1740 g SO₄Ba.

C₁₆H₁₆O₄S₂. Ber. S 19.10. Gef. S 19.33.



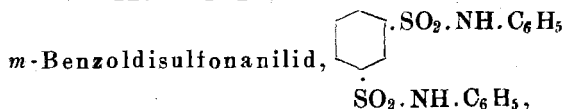
Das *o*-Xylylensulphydrat lässt sich schon in der Kälte alkyliren; zur Darstellung des Benzylderivates, also des *o*-Xylylendibenzylthioäthers, C₆H₄(CH₂.S.C₇H₇)₂, löst man Natrium (2 At.) in absolutem Alkohol auf, fügt erst das *o*-Xylylenmercaptan (1 Mol.), dann das Benzylchlorid (2 Mol.) hinzu, und zwar in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umschütteln. Um die Reaction zu Ende zu führen, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und giesst hierauf das Reactionsproduct in viel kaltes Wasser, wobei sich das Benzylderivat als ein gelblich gefärbtes Oel ausscheidet; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Schwefelsäure geht es fast quantitativ in das Disulfon von obiger Zusammensetzung über.

0.1072 g Sbst.: 0.1222 g SO₄Ba.

C₂₂H₂₂O₄S₂. Ber. S 15.46. Gef. S 15.46.

Das *o*-Xylylendibenzylidisulfon krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 195°, ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Aceton.

II. Versuche mit *m*-Benzoldisulfochlorid und *m*-Benzoldisulfinsäure.



wird mit fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man *m*-Benzoldisulfochlorid (1 Mol.) in wenig warmem Benzol löst und diese

Lösung allmählich in eine Mischung aus gleichen Theilen Anilin (4 Mol.) und Benzol einträgt. Hierbei tritt sofort schon in der Kälte Reaction ein unter reichlicher Ausscheidung von salzsaurem Anilin; dieses wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand zur Entfernung von anhaftendem Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und die hierbei fest gewordene Masse schliesslich aus verdünntem Alkohol unter Zufügen von Blutkohle wiederholt umkrystallisirt.

0.2234 g Sbst.: 0.4557 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.1809 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 740 mm).

C₁₈H₁₆O₄S₂N₂. Ber. C 55.67, H 4.12, N 7.22.

Gef. » 55.74, » 4.28, » 7.43.

Das *m*-Benzoldisulfonanilid krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 143° schmelzen und in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol leicht löslich sind. Wie alle Sulfonanilide, ist auch das *m*-Benzoldisulfonanilid eine saure Verbindung und löst sich als solche in den Alkalien, in Ammoniak und den Alkalicarbonatlösungen leicht auf; eine Säure, im Ueberschusse zugefügt, fällt es aus diesen Lösungen wieder aus. Zur näheren Charakterisirung wurden das Dibenzyl- und das Diacetyl-Derivat desselben dargestellt.

Dibenzyl-*m*-benzoldisulfonanilid, C₆H₄[SO₂.N(C₆H₅)(C₇H₇)]₂.
1,3.

Natrium (2 At.) wird in absolutem Alkohol gelöst, erst das Benzoldisulfonanilid (1 Mol.), dann ein Ueberschuss von Benzylchlorid zugefügt und einige Stunden gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Benzylderivat in seidenglänzenden Nadeln aus, die nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei 170° und ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1834 g Sbst.: 0.1460 g SO₄Ba.

C₃₂H₂₈O₄S₂N₂. Ber. S 11.26. Gef. S 10.98.

Diacetyl-*m*-benzoldisulfonanilid,

C₆H₄[SO₂.N(C₆H₅)(C₂H₃O)]₂,
1,3.

entsteht beim Erhitzen des Disulfonanilids mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und scheidet sich beim Schütteln des Reactionsproductes mit Sodalösung als Krystallmasse aus. Ausbeute quantitativ.

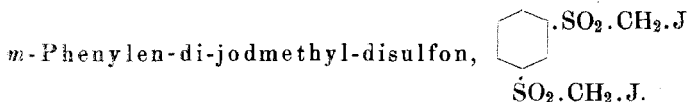
0.127 g Sbst.: 7 ccm N (17°, 738 mm).

C₂₂H₂₀O₆S₂N₂. Ber. N 5.93. Gef. N 6.20.

Es schmilzt bei 171°, krystallisirt aus Alkohol in Prismen und wird von Aceton, Benzol und Chloroform leicht, von Alkohol nur wenig gelöst.

Wie schon im allgemeinen Theile bemerkt wurde, gelang es nicht, durch Einwirkung von Methylenjodid oder Aethylenbromid auf das Natriumsalz des *m*-Benzoldisulfonanilids einen Ringschluss herbeizuführen. Ebenso wenig konnten wir eine Bindung der beiden Stickstoffatome, also einen Ringschluss, zu Stande bringen, als wir Jod auf das Silber- oder Quecksilber-Salz des *m*-Benzoldisulfonanilids einwirken liessen.

Das Quecksilbersalz wird in der Weise erhalten, dass man das *m*-Benzoldisulfonanilid in der berechneten Menge *n*-Kalilauge auflöst, dann in der Wärme mit Quecksilberchlorid ausfällt; hierbei scheidet sich das Quecksilbersalz als ein rein weisser, amorpher Niederschlag aus, der gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.



Die *m*-Benzoldisulfinsäure, die für die im Folgenden beschriebenen Versuche nöthig war, haben wir nach einer von Pauly¹⁾ gegebenen Vorschrift durch Reduction des *m*-Benzoldisulfochlorids mit Zinkstaub unter Zusatz von Wasser leicht darstellen können. Die erhaltene Säure zeigte den von Pauly und von Otto²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 120°.

Erhitzt man das Kaliumsalz der *m*-Benzoldisulfinsäure in alkoholischer Lösung mit Methylenjodid unter Rückfluss, so tritt selbst bei mehrstündigem Kochen keine Reaction ein. Führt man denselben Versuch in einer Druckflasche aus und steigert die Temperatur auf 150°, so erfolgt Reaction; die Flasche enthält dann reichlich Krystalle, die bei nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 263—265° liefern.

Dieselben Krystalle wurden erhalten, als wir Methylenjodid auf das Zinksalz der *m*-Benzoldisulfinsäure einwirken liessen. Auch wurde dasselbe Resultat erzielt, als nur wenig Methylenjodid (1 Molekül) auf viel Kaliumsalz (2 Molekül) zur Einwirkung kam. Die Analyse der erhaltenen Krystalle (Schmp. 263°) ergab, dass der Process in dem erwarteten Sinn unter Ringschluss nicht eingetreten war; es war bei allen Versuchen nicht die cyclische Verbindung, wohl aber das offene, jodhaltige Disulfon von obiger Zusammensetzung entstanden.

0.145 g Sbst.: 0.1406 g AgJ, 0.141 g SO₄Ba. — 0.152 g Sbst.: 0.1124 g CO₂, 0.032 g H₂O.

C₈H₈J₂O₄S₂. Ber. C 19.75, H 1.65, J 52.26, S 13.17.

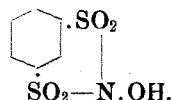
Gef. » 20.17, » 2.34, » 52.35, » 13.34.

¹⁾ Diese Berichte 9, 1595 [1876]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. 36, 449.

Das *m*-Phenylen-di-jodmethyl-disulfon ist in allen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich; concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus. Durch Digeriren des Disulfons mit viel Natriumamalgam gelingt es nur, die Hälfte des Jods herauszunehmen.

Versuche, bei denen wir Aethylenbromid auf das *m*-benzoldisulfinsäure Kalium einwirken liessen, hatten ein ähnliches Resultat: Beim Kochen unter Rückfluss trat überhaupt keine Reaction ein, und beim Erhitzen unter Druck wurde stets ein bromhaltiges Derivat erhalten. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse scheint uns der Schluss berechtigt zu sein, dass die *m*-Benzoldisulfinsäure keine Neigung zum Ringschluss zeigt, wenn man auf ihr Kaliumsalz eine Dihalogenverbindung einwirken lässt.

m-Benzoldisulfonhydroxamsäure
(*m*-Benzoldisulfonhydroxylamin.)



Um diese Verbindung darzustellen, mischt man die wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von *m*-benzoldisulfinsäurem Kalium und Natriumnitrit, kühlt gut mit Eis und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei scheidet sich ein reichlicher weisser Niederschlag aus, der sofort abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst wird. Diese Lösung stellt man sofort in Eis und fügt eventuell einige Tropfen Wasser hinzu; hierbei scheidet sich die *m*-Benzoldisulfonhydroxamsäure alsbald in feinen, weissen Nadelchen aus.

0.2018 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 738 mm). — 0.1284 g Sbst.: 0.9634 g SO₄Ba. — 0.1048 g Sbst.: 0.1202 g CO₂, 0.022 g H₂O.

C₆H₅O₅S₂N. Ber. C 30.64, H 2.13, S 27.28, N 5.97.

Gef. » 31.28, » 2.33, » 27.10, » 5.89.

Diese Verbindung zersetzt sich bei etwa 215°, ohne vorher zu schmelzen, unter lebhafter Gasentwicklung und Dunkelfärbung; sie wird von Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig nur wenig, von Alkohol und Aceton aber reichlich gelöst. Ebenso ist die Säure in den Alkalien und Alkalicarbonatlösungen leicht löslich, ohne Zweifel unter Bildung der entsprechenden Salze; beim Ansäuern fällt die Säure wieder aus. Durch Kochen mit Wasser tritt Zerlegung ein in *m*-Benzoldisulfinsäure und salpetrige Säure.

m-Phenylen-dibenzyl-disulfon, C₆H₄(SO₂.C₇H₇)₂(1.3), wird mit guter Ausbeute erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des *m*-benzoldisulfinsäuren Kaliums mit einem Ueberschuss von Benzyl-

chlorid einige Stunden unter Rückfluss kocht und das Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1102 g Subst.: 0.135 g SO₄Ba.

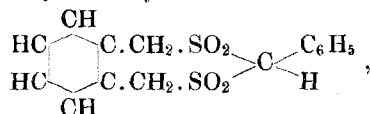
C₂₀H₁₈O₄S₂. Ber. S 16.61. Gef. S 16.82.

Es krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 240° und ist in Alkohol und Aceton leicht, in Aether nur schwer löslich.

III. Ueber das Verhalten offener und cyclischer γ - und δ -Disulfone gegen Kalilauge.

Aus den im allgemeinen Theile angegebenen Gründen wurden einige der von uns dargestellten neuen Disulfone in ihrem Verhalten gegen die Alkalien näher untersucht. Der Versuch wurde jeweils in der Weise ausgeführt, dass etwa 1 g des Disulfons mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge 10 Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Bei den in wässriger Lauge unlöslichen Disulfonen wurde noch Alkohol als Lösungsmittel zugesetzt. Nach beendigtem Versuche wurde die Lauge mit einer $\frac{n}{10}$ -Säure zurücktitirt und gleichzeitig das Ausgangsmaterial wieder zu gewinnen versucht. Auch wurde das Reactionsproduct durch Erwärmen mit Zink und Salzsäure auf Spuren von etwa abgespaltener Sulfinsäure geprüft; hierbei hätte ein Mercaptan entstehen müssen, das aber niemals mit »Bleipapier« hat nachgewiesen werden können.

Von offenen γ -Disulfonen wurden das *m*-Phenylen-dibenzyl-disulfon, C₆H₄(SO₂.C₇H₇)₂, das *m*-Phenylen-di-jodmethyl-disulfon, C₆H₄(SO₂.CH₂J)₂, von δ -Disulfonen das *o*-Xylylen-dibenzyl-disulfon, C₆H₄(CH₂.SO₂.C₇H₇)₂, auf ihre Verseifbarkeit durch Alkali untersucht. Von den cyclischen Disulfonen wurde das *o*-Xylylen, 2-phenyl-methylen-1.3-disulfon,



in den Kreis der Untersuchung gezogen; dasselbe ist gleichzeitig α - und δ -Disulfon. Alle diese Disulfone sind äusserst beständig gegen kochende, wässrige oder alkoholische Kalilauge. Die Verseifungsregel der Disulfone lässt sich demnach in der Weise zum Ausdruck bringen, dass die α -, γ - und δ -Disulfone durch die Alkalien nicht verseift werden, und zwar gleichgültig, ob sich die beiden Sulfongruppen an einer offenen Kohlenstoffkette oder in einem Ringsysteme befinden; nur die β -Disulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen Sulfongruppen vorhanden sind, sind durch Kalilauge verseifbar.

Freiburg i. B., März 1902.