

**383. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone XI.  
Ueber den Einfluss von Kernsubstituenten auf die Reactions-  
fähigkeit aromatischer Aldehyde und Ketone.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 16. Juni 1902); mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Während das Aceton und seine aliphatischen Homologen sich unter Einwirkung trockenen Chlorwasserstoffgases leicht mit Mercaptanen kondensiren lassen und diese Kondensationsproducte mit Kaliumpermanganat mühelos zu Disulfonen oxydirt werden können, erfuhr schon Autenrieth<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen, aus dem Chloraceton ein Sulfonal darzustellen, dass die Reactionsfähigkeit der Keto-Gruppe gegen Mercaptane durch das eingetretene Chloratom beträchtlich herabgemindert wird. Als noch viel bedeutender erwies sich der Einfluss der Amidogruppe. So gelang es weder Gabriel und Posner<sup>2)</sup>, noch später Posner<sup>3)</sup> allein, direct aus dem Amidoceton ein Amidosulfonal zu erhalten, obwohl Letzterer auf einem Umwege zu der gesuchten Verbindung gelangte. Dagegen vermochte der Eintritt einer Nitroso- bzw. Isonitroso-Gruppe in das Acetonmolekül, wie ich in der zuletzt citirten Arbeit (S. 1246) gezeigt habe, dessen Reactionsfähigkeit nicht wesentlich zu beeinflussen. In wie mannigfaltiger Weise noch andere Substitutions- und Bindungs-Verhältnisse im Ketonmolekül auf die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe einwirken können, habe ich dann eingehend in einer Reihe von Arbeiten<sup>4)</sup> untersucht.

Alle bisherigen Versuche haben nun das gemeinsam, dass der beeinflussende Substituent in eine aliphatische Gruppe eingetreten ist und es erschien mir von Interesse, zu prüfen, ob und in welcher Weise am aromatischen Kern stehende Gruppen die Carbonylgruppe beeinflussen können. Um hier schon geringere Beeinflussungen nachweisen zu können, bediente ich mich desselben Mittels, das mir bei den früheren Arbeiten gute Dienste geleistet hatte, nämlich der Anwendung verschiedener Mercaptane von verschieden starker Reactionsfähigkeit. Ich möchte gleich hier erwähnen, dass sich die früher festgestellte stufenweise Abnahme der Reactionsfähigkeit vom Aethyl- bzw. Benzyl- zum Amyl- und weiter zum Phenyl-Mercaptan auch hier als durchaus feststehend erwies.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 171 [1891].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1041 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 1239 [1899].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 2801 [1899]; 33, 2983 [1900]; 34, 1395, 2643, [1901]; 35, 453, 799 [1902].

Baumann<sup>1)</sup> war es früher nicht gelungen, aus dem Benzophenon und Acetophenon die entsprechenden Sulfonalderivate darzustellen, und er hatte daher gefolgert, dass man von Ketonen mit aromatischen Resten keine Disulfone erhalten könne. Dies Resultat erwies sich zwar als unrichtig, indem es mir später<sup>2)</sup> gelang, die Aethyldisulfone sowohl des Acetophenons als auch des Benzophenons direct aus diesen Körpern darzustellen, doch war die Beobachtung Baumann's insoweit richtig, als man bei der Oxydation der Mercaptane dieser Ketone besondere Vorsichtsmassregeln, nämlich sorgfältigste Eiskühlung anwenden muss, widrigenfalls die Mercaptane nicht in normaler Weise oxydirt, sondern in Keton und Mercaptan gespalten werden.

Im Hinblick auf die schon erwähnte verschiedene Reactionsfähigkeit der angewendeten Mercaptane war es nothwendig, vor der Untersuchung der substituirten aromatischen Ketone, das Acetophenon und Benzophenon selbst mit den damals noch nicht untersuchten Mercaptanen zu behandeln. Das Resultat war, dass ausser dem damals angewendeten Aethylmercaptan nur noch das Benzylmercaptan im Stande ist, mit den beiden genannten Ketonen Disulfone zu liefern, während mit den schwächer wirkenden Amyl- und Phenyl-Mercaptanen selbst bei allergrösster Vorsicht keine Sulfonalbildung eintrat.

Der besonders starken Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe wegen wurde neben den Substitutionsproducten der genannten Ketone auch die substituirten Benzaldehyde in den Kreis der Untersuchung gezogen. Das Ergebnis der Untersuchung war kurz das folgende.

Im aromatischen Kern stehende Hydroxylgruppen und Amidogruppen scheinen einer gleichzeitig am Kern haftenden Carbonylgruppe in allen Fällen die Fähigkeit zur Sulfonalbildung zu nehmen, und zwar einerseits gleichgültig, in welche Stellung der Substituent im Kern eingetreten ist, und andererseits nicht nur der Ketogruppe, sondern auch dem sonst viel leichter reagirenden Aldehydcarbonyl. Auch die Acetylirung vermag die hemmende Wirkung wenigstens der Hydroxylgruppe nicht aufzuheben. Ob Letzteres etwa bei der Amidogruppe der Fall ist, und ob andere Säurereste, wie etwa die Benzoylgruppe, in dieser Beziehung wirken, soll noch untersucht werden.

Während in den eben besprochenen Fällen die Stellung des Substituenten scheinbar ganz gleichgültig ist, ergab sich bei der Untersuchung der Nitroverbindungen eine ganz interessante Gesetzmässigkeit. Es zeigte sich nämlich, dass eine in Ortho Stellung stehende Nitrogruppe ebenfalls hemmend auf die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe wirkt. Diese Beeinflussung ist aber nicht ganz so stark, wie die der Hydroxyl- und Amidogruppe, denn bei dem *o*-Nitrobenzaldehyd gelang es noch, mit den am stärksten wirkenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2803 [1886].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3165 [1900].

Mercaptanen glatt Sulfonale zu erhalten, während gegen die schwächer wirkenden Mercaptane auch schon die Aldehydgruppe ihre Reactionsfähigkeit zum Theil eingebüsst hatte. Stärker zeigte sich der Einfluss der *o*-Nitrogruppe bei den Ketonen, denn hier, wo schon die Phenylgruppen an sich eine behindernde Wirkung ausüben, entstanden selbst bei grösster Vorsicht in keinem Falle Disulfone.

Im Gegensatz zu dieser hindernden Wirkung der *o*-Nitrogruppe übt nun eine Nitrogruppe in *m*- oder *p*-Stellung nicht nur keinen herabmindernden, sondern einen deutlich verstärkenden Einfluss auf die Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe aus. Aus allen *m*- und *p*-Nitroverbindungen entstanden glatt die entsprechenden Disulfone und es erwies sich bei den Derivaten des Acetophenons und Benzophenons nicht einmal als nothwendig, diejenigen Vorsichtsmassregeln zu beobachten, die, wie eingangs erwähnt wurde, für die Verarbeitung dieser Grundkörper selbst unbedingt nöthig sind, und auch die weniger reaktionsfähigen Mercaptane, die mit dem Acetophenon und Benzophenon selbst gar nicht mehr reagirten, lieferten wenigstens noch beim *m*-Nitroacetophenon glatt Disulfone.

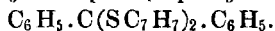
Umgekehrt übt die Disulfongruppe offenbar einen gewissen Einfluss auf die Nitrogruppe aus; denn während die Nitrobenzaldehyde ausserordentlich leicht, die Nitroketone in ganz normaler Weise zu den entsprechenden Amidoverbindungen reducirt werden können, erwiesen sich die erhaltenen Nitrosulfonale als äusserst schwer reducierbar. Die Reduktion zu den Amidosulfonalen gelang nur bei den Derivaten des *m*-Nitroacetophenons und *m*-Nitrobenzophenons, während alle Derivate der Nitrobenzaldehyde (*o*-, *m*- und *p*-) und der *p*-Nitroketone auch bei stundenlangem Kochen mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure vollkommen unangegriffen blieben.

## Experimenteller Theil.

### 1. Nichtsubstituirt aromatische Ketone.

Löst man Benzophenon in wenig Eisessig, setzt zwei Moleküle Benzylmercaptan zu und lässt die dann mit trockenem Salzsäuregas unter Kühlung gesättigte Lösung über Nacht über etwas Chlorzink stehen, so scheiden sich weisse Krystalle ab. Dieselbe Substanz erhält man in reichlicher Menge, wenn man das gesammte Reactionproduct in Eiswasser giesst. Die entstandene Verbindung krystallisirt aus ziemlich viel siedendem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 144°. Die Substanz ist das erwartete

*Benzophenonbenzylmercaptol (Diphenyldithiobenzylmethan),*



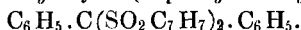
0.1360 g Sbst.: 0.3900 g CO<sub>2</sub>; 0.0730 g H<sub>2</sub>O. — 0.1355 g Sbst.: 0.1531 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 78.6, H 5.8, S 15.5.  
Gef. » 78.2, » 6.0, » 15.5.

Das Mercaptol ist wenig löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Darstellung des Disulfons löst man das rohe Condensationsproduct in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und oxydirt mit kalter gesättigter Kaliumpermanganatlösung, indem man Letztere zuerst allmählich und unter sehr sorgfältiger Kühlung, schliesslich aber in deutlichem Ueberschuss zusetzt und unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure andauernd heftig durchschüttelt. Die ganze Flüssigkeit wird dann durch Einleiten gasförmiger schwefliger Säure unter Kühlung entfärbt und die vom Wasser getrennte Tetrachlorkohlenstoffschicht verdampft. Es hinterbleibt eine farblose Substanz, die auf Thon abgepresst und aus vielem heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Das so erhaltene weisse, krystallinische Pulver vom Schmp. 204—208° ist, wie erwartet,

*Benzophenondibenzylsulfon (Diphenyldibenzylsulfonmethan),*



0.2410 g Sbst.: 0.6020 g CO<sub>2</sub>, 0.1135 g H<sub>2</sub>O. — 0.1395 g Sbst.: 0.1395 g BaSO<sub>4</sub>.

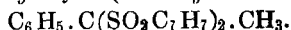
C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.0, H 5.0, S 13.4.

Gef. » 68.1, » 5.2, » 13.0.

Alle Versuche, Amyl- und Phenyl-disulfone des Benzophenons darzustellen, verliefen resultatlos. Es wurde stets nur unverändertes Benzophenon zurückerhalten.

Auch Acetophenon giebt, wenn man es in gleicher Weise mit zwei Molekülen Benzylmercaptan condensirt, das entsprechende Mercaptol, das jedoch, da es ein ziemlich leicht zersetzliches Oel darstellt, nicht weiter gereinigt, sondern direct oxydirt wurde. Das in üblicher Weise erhaltene Oxydationsproduct krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmp. 131—133° und erwies sich als das erwartete

*Acetophenondibenzylsulfon (α-Phenyl-α-dibenzylsulfonäthan),*



0.1185 g Sbst.: 0.2760 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1515 g Sbst.: 0.1682 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.3, H 5.3, S 15.5.

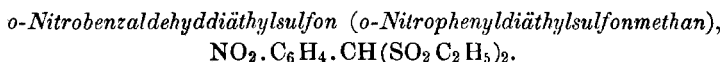
Gef. » 63.5, » 5.5, » 15.6.

Die Verbindung ist sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Disulfone aus Amyl- und Phenyl-Mercaptan konnten auch beim Acetophenon auf keine Weise erhalten werden.

## 2. Ueber den Einfluss verschiedener Substituenten im aromatischen Kern.

A. Einfluss der Nitrogruppe. Condensirt man *o*-Nitrobenzaldehyd in üblicher Weise mit Aethylmercaptan und oxydirt das entsprechende ölige Mercaptol in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man

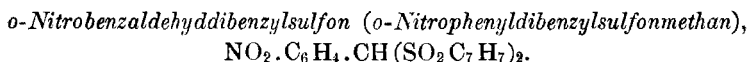


Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1732 g Sbst.: 0.2545 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 19.9. Gef. S 20.2

In ganz analoger Weise erhält man aus *o*-Nitrobenzaldehyd mit Benzylmercaptan

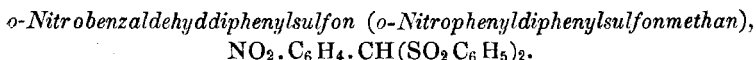


Glänzende, weisse Plättchen vom Schmp. 188—190° aus absolutem Alkohol, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in Wasser sehr wenig löslich sind.

0.1125 g Sbst.: 0.1150 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 14.4. Gef. S 14.0.

Auch mit Thiophenol lässt sich *o*-Nitrobenzaldehyd condensiren und liefert bei nachfolgender Oxydation



Dasselbe löst sich ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in dünnen Platten vom Schmp. 158—160°.

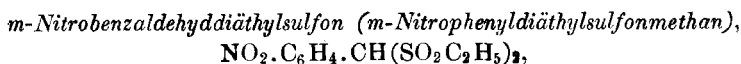
0.1270 g Sbst.: 0.2535 g CO<sub>2</sub>, 0.0425 g H<sub>2</sub>O. — 0.1850 g Sbst.: 0.2035 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2762 g Sbst.: 8.7 ccmN (18°, 763 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. C 54.7, H 3.6, S 15.3, N 3.4.

Gef. » 54.4, » 3.7, » 15.1, » 3.7.

Dagegen gelang es nicht, ein Amyldisulfon des *o*-Nitrobenzaldehyds darzustellen.

*m*-Nitrobenzaldehyd liefert mit Aethylmercaptan in gleicher Weise ein Disulfon, das aus verdünntem Alkohol in weissen, krystallinischen Flocken vom Schmp. 164° ausfiel und sich als



erwies.

0.1233 g Sbst.: 0.1765 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 19.9. Gef. S 19.7.

Ganz analog entstanden folgende Verbindungen:

*m*-Nitrobenzaldehyddibenzylmercaptal (*m*-Nitrophenyldithiobenzylmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2$ .

Farblose, körnige Krystalle vom Schmp.  $56^\circ$  aus viel Alkohol.  
 0.1181 g Sbst.: 0.1462 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 16.8. Gef. S 17.0.

*m*-Nitrobenzaldehyddibenzylsulfon (*m*-Nitrophenyldibenzylsulfonmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ .

Weisses Krystallpulver aus Alkohol vom Schmp.  $194^\circ$ , das in Wasser unlöslich ist.

0.1403 g Sbst.: 0.1473 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 14.4. Gef. S 14.4.

*m*-Nitrobenzaldehyddiamylsulfon (*m*-Nitrophenyldiamylsulfonmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ .

Weisse Blättchen aus heissem Alkohol, die in Wasser unlöslich sind und bei  $120$ — $122^\circ$  schmelzen.

0.1155 g Sbst.: 0.1305 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 15.8. Gef. S 15.5.

*m*-Nitrobenzaldehyddiphenylsulfon (*m*-Nitrophenyldiphenylsulfonmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Krystalle aus Alkohol, die bei  $176^\circ$  schmelzen und unlöslich in Wasser sind.

0.1320 g Sbst.: 0.1484 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 15.3. Gef. S 15.4.

Auch der *p*-Nitrobenzaldehyd reagirte in erwarteter Weise mit allen vier Mercaptanen und lieferte folgende Körper:

*p*-Nitrobenzaldehyddiäthylsulfon (*p*-Nitrophenyldiäthylsulfonmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Weisses, krystallinisches Pulver aus absolutem Alkohol; Schmp.  $172^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

0.1540 g Sbst.: 0.2203 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 19.9. Gef. S 19.6.

*p*-Nitrobenzaldehyddibenzylmercaptal (*p*-Nitrophenyldithiobenzylmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2$ .

Farblose Nadeln oder Blättchen aus viel Alkohol. Schmp.  $72$ — $74^\circ$ .  
 0.1175 g Sbst.: 0.1444 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{NO}_2$ . Ber. S 16.8. Gef. S 16.9.

*p*-Nitrobenzaldehyddibenzylsulfon (*p*-Nitrophenyldibenzylsulfonmethan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ .

Gelbliches Krystallpulver aus Eisessig, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig. Schmp.  $244^\circ$ .

0.1260 g Sbst.: 0.1335 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 14.4. Gef. S 14.5.

*p*-Nitrobenzaldehyddiamylsulfon (*p*-Nitrophenyldiamylsulfonmethan),  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(SO<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>.

Weisse Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 108—110°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

0.1245 g Sbst.: 0.1430 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 15.8. Gef. S 15.8.

*p*-Nitrobenzaldehyddiphenylsulfon (*p*-Nitrophenyldiphenylsulfonmethan),  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Farblose Nadeln aus absolutem Alkohol. Schmp. 210—212°. Unlöslich in Wasser.

0.1297 g Sbst.: 0.1430 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 15.3. Gef. S 15.4.

Nun wurde *o*-Nitroacetophenon in ganz analoger Weise mit allen vier Mercaptanen condensirt und das erhaltene Product mit grosser Vorsicht und unter den verschiedensten Versuchsbedingungen oxydirt. In keinem Fall wurde nur die geringste Andeutung eines Disulfons erhalten. Bei milder Oxydation erhielt ich das unveränderte Ausgangsmaterial zurück, bei stärkerer wurde auch dieses zerstört. Ob zunächst eine Condensation eintritt, ist nicht mit voller Bestimmtheit zu sagen. Wenn dies der Fall ist, so ist das Product ausserordentlich unbeständig und zerfällt mit grösster Leichtigkeit wieder in Keton und Mercaptan. Wahrscheinlicher ist es, dass gar keine Condensation eintritt.

Im Gegensatz hierzu lieferte *m*-Nitroacetophenon mit grösster Leichtigkeit und ohne alle Vorsichtsmaassregeln mit allen vier Mercaptanen die entsprechenden Mercaptole und Disulfone.

Es wurden so dargestellt:

*m*-Nitroacetophenondiäthylsulfon (*α-α-m*-Nitrophenyldiäthylsulfonäthan),  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(SO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

Weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 140—142° aus Alkohol.

0.1568 g Sbst.: 0.2212 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 19.1. Gef. S 19.4.

*m*-Nitroacetophenonbenzylmercaptol (*α-α-m*-Nitrophenyldithiobenzyläthan), NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(SC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

Weisse, körnige Krystalle vom Schmp. 82—84° aus Alkohol. Fast unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform.

0.1387 g Sbst.: 0.3395 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O. — 0.1990 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1965 g Sbst.: 0.2330 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 66.8, H 5.3, N 3.5, S 16.2.

Gef. » 66.8, » 5.5, » 3.7, » 16.3.

*m*-Nitroacetophenondibenzylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*m*-Nitrophenyldibenzylsulfon-  
äthan),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Weisses Krystallpulver aus Eisessig. Schmp. 128—130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

0.1880 g Sbst.: 0.1875 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 13.9. Gef. S 13.7.

*m*-Nitroacetophenondiamylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*m*-Nitrophenyldiamylsulfonäthan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Farblose Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmp. 130—133°.

0.2105 g Sbst.: 0.2328 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 15.3. Gef. S 15.2.

*m*-Nitroacetophenondiphenylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*m*-Nitrophenyldiphenylsulfon-  
äthan),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 160—163°.

0.1533 g Sbst.: 0.1638 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 14.8. Gef. S 14.7.

Auch *p*-Nitroacetophenon liess sich glatt mit Aethylmercaptan condensiren und lieferte bei der Oxydation mühelos das zugehörige Sulfonal. Da das *p*-Nitroacetophenon ziemlich schwierig zugänglich ist, wurden hier Versuche mit anderen Mercaptanen nicht gemacht, doch kann man nach Analogie der übrigen Resultate annehmen, dass auch die anderen Disulfone glatt darstellbar sind.

*p*-Nitroacetophenondiäthylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*p*-Nitrophenyldiäthylsulfonäthan),  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Kleine, schwach gelblich gefärbte Blättchen aus heissem Alkohol. Schmp. 108—110°.

Aus *o*-Nitrobenzophenon konnten ebenso wenig wie aus *o*-Nitroacetophenon irgend welche Sulfone erhalten werden, vielmehr wurde das Ausgangsmaterial stets unverändert zurückgewonnen.

Dagegen konnten aus *m*- und *p*-Nitrobenzophenon die entsprechenden Producte mit Benzylmercaptan und Aethylmercaptan mühelos dargestellt werden. Andererseits gelang es nicht, die schwächer reagirenden Mercaptane, Amylmercaptan und Thiophenol, mit diesen beiden Nitroacetophenonen zu condensiren. Es zeigt sich hierin wieder deutlich der schon von Baumann beobachtete hemmende Einfluss der Phenylgruppen.



*m*-Nitrobenzophenondiäthylsulfon (*Phenyl-m-nitrophenyldiäthylsulfonmethan*),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

entsteht zwar völlig analog den übrigen Disulfonen, doch ist seine Reindarstellung ziemlich mühevoll, da es nur schwierig von dem hier schon in ziemlich bedeutender Menge zurückgebildeten *m*-Nitrobenzophenon zu trennen ist. Dies gelingt durch sehr häufige fractionirte Krystallisation des Rohproductes aus heissem Alkohol, in dem das Disulfon etwas schwerer löslich ist, als das Ausgangsproduct. Am bequemsten gelingt die Reinigung meist auf folgende Weise. Lässt man die heisse alkoholische Lösung des Rohproductes sorgfältig bedeckt und ohne Erschütterung über Nacht stehen, so krystallisirt gewöhnlich nur Nitrobenzophenon (vom Schmp.  $95^\circ$ ) aus. Die Mutterlauge wird dann sehr schnell abgesogen und liefert beim Reiben mit einem Glasstab eine reichliche Menge bereits ziemlich reinen Disulfons (vom Schmp.  $167\text{--}171^\circ$ ), das nun durch wenige Umkrystallisationen gereinigt werden kann. In reinem Zustande stellt das Disulfon ein in heissem Alkohol ziemlich schwer lösliches Krystallpulver vom Schmp.  $175^\circ$  dar.

0.1782 g Sbst.: 0.2110 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 16.1. Gef. S 16.3.

Ohne besondere Schwierigkeit konnte das

*m*-Nitrobenzophenondibenzylsulfon (*Phenyl-m-nitrophenyldibenzylsulfonmethan*),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

rein erhalten werden. Es bildet ein weisses Pulver, das sich gut aus Alkohol umkrystallisiren lässt, unlöslich in Wasser ist und bei  $184\text{--}186^\circ$  schmilzt.

0.1235 g Sbst.: 0.1070 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 12.2. Gef. S 11.9.

*p*-Nitrobenzophenondiäthylsulfon (*Phenyl-p-nitrophenyldiäthylsulfonmethan*),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

lässt sich wiederum nicht ganz leicht reinigen. Am vortheilhaftesten ist es, das Rohproduct mit immer neuen Mengen  $70^\circ$  heissen Alkohols zu extrahiren, bis der Schmelzpunkt des Rückstandes auf ca.  $170^\circ$  gestiegen ist. Krystallisirt man den Rückstand dann noch einige Male aus Alkohol um, so erhält man die Verbindung rein als hellgelbes Pulver vom Schmp.  $193.5^\circ$ .

0.1701 g Sbst.: 0.1963 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 16.1. Gef. S 15.9.

*p*-Nitrobenzophenondibenzylsulfon (*Phenyl-p-nitrophenyldibenzylsulfonmethan*),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich leicht zu reinigen. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp.  $204^\circ$ .

0.1240 g Sbst.: 0.1086 g BaSO<sub>4</sub>.

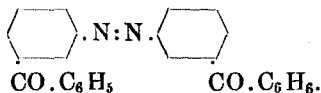
C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N. Ber. S 12.3 Gef. S 12.1.

B. Einfluss der Hydroxylgruppe. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden sowohl mit den drei Oxybenzaldehyden, sowie mit deren Acetylverbindungen, analoge Condensations- und Oxydations-Versuche gemacht, doch hatten dieselben mit keinem der vier Mercaptane irgend welches Resultat. Da in Folge dessen Versuche mit Oxyketonen von vornherein aussichtslos erschienen, wurden dieselben unterlassen.

C. Einfluss der Amidogruppe. Hier wurden Versuche mit allen drei Amidobenzaldehyden, den drei Amidobenzophenonen und den drei Amidoacetophenonen und zwar mit allen vier Mercaptanen gemacht. Es gelang jedoch in keinem Falle, irgend welche schwefelhaltigen Derivate zu erhalten. Die Amidogruppe im Benzolkern hat also genau, wie nach früheren Erfahrungen die aliphatisch gebundene Amidogruppe, der Ketogruppe ihre Reactionsfähigkeit gegen Mercaptane völlig genommen.

Bei den Versuchen, *m*-Amidobenzophenon und *p*-Amidobenzophenon mit Aethylmercaptan zu Disulfonen zu verarbeiten, wurden ausgezeichnet krystallisirende Verbindungen erhalten, die sich jedoch als schwefelfrei erwiesen und, wie die folgenden Versuche beweisen, die lediglich durch einfache Oxydationswirkung des Permanganats aus den Amidoketonen entstandenen Azoverbindungen sind. Dieselben Körper erhält man nämlich bequemer, wenn man *m*- bzw. *p*-Amidobenzophenon in kaltem Eisessig löst und unter sorgfältiger Kühlung mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Bei der Entfärbung der Reactionsflüssigkeit mit schwefliger Säure fallen die Verbindungen in festem Zustande aus. Wie die Analysen und der Habitus der Verbindungen zeigen, sind es die durch Oxydation unter Verkettung zweier Moleküle entstandenen Azobenzophenone.

*m*-Azobenzophenon (*Di-m*-benzoylazobenzol),

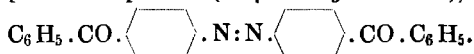


Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbbraune Blättchen vom Schmp. 141—142°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig.

0.1580 g Sbst.: 0.4606 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O. — 0.2269 g Sbst.: 14.6 ccm N (25°, 758 mm). — 0.2262 g Sbst.: 14.7 ccm N (24°, 758 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 4.6, N 7.2.  
Gef. » 79.6, » 4.7, » 7.4, 7.3.

*p*-Azobenzophenon (*Di-p*-benzoylazobenzol),



Krystallisirt aus Eisessig in rothen Blättchen von starkem Silberglanz, die bei 217° zu einer tiefrothen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Eisessig.

0.1235 g Sbst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O. — 0.1880 g Sbst.: 12.6 ccm N (29°, 760 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 4.6, N 7.7.

Gef. » 79.5, » 5.0, » 7.3.

Die beiden Azoverbindungen, sowie andere analog entstehende Körper sollen noch weiter untersucht werden.

### 3. Ueber das Verhalten der Nitrodisulfone gegen Reductionsmittel.

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt, erwiesen sich alle *o*- und *p*-Nitrodisulfone als ausserordentlich beständig gegen Reductionsmittel. Es wurden in dieser Hinsicht zunächst die Diäthylsulfone des *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyds und des *p*-Nitrophenons sowie das Dibenzylsulfon des *p*-Nitrobenzophenons untersucht. Alle diese Körper wurden auch nach stundenlangem Kochen mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorür oder Zinn unverändert zurückerhalten. Dagegen gelang die Reduction einiger *m*-Nitrodisulfone, doch zeigen diese Körper ein sehr verschiedenes Verhalten, ohne dass dafür bisher irgend welche Gesetzmässigkeit hätte gefolgert werden können. So liessen sich das Aethyl-, Benzyl- und Phenyl-Disulfon des *m*-Nitroacetophenons, sowie das Aethyldisulfon des *m*-Nitrobenzophenons ziemlich leicht, wenn auch nur mit schlechter Ausbeute zu den entsprechenden Amidosulfonalen, reduciren. Andererseits wurden *m*-Nitrobenzaldehyddiäthylsulfon und *m*-Nitrobenzophenondibenzylsulfon ebenfalls garnicht verändert, *m*-Nitroacetophenondiamylsulfon dagegen theilweise in eine undefinirbare schmierige Masse verwandelt.

Als bestes Verfahren zur Reduction der Nitrodisulfone erwies sich das Folgende. Man trägt das fein gepulverte Nitroproduct in die heisse Lösung der berechneten Menge (3 Mol.-Gew.) Zinnchlorür in der etwa 10-fachen Menge starker Salzsäure ein und kocht die Mischung vom Rückflusskühler gelinde, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist, was gewöhnlich mehrere Stunden dauert. Dann wird die Flüssigkeit mit der etwa zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt und von dem später sich meist noch ausscheidenden unveränderten Nitrokörper abfiltrirt, in kleinen Mengen unter starker Kühlung mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wird in

wenig Salzsäure gelöst und nun aus der filtrirten Lösung die Base mit Natronlauge gefällt.

*m*-Amidoacetophenondiäthylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*m*-Amidophenyldiäthylsulfon-*äthan*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Schwach gelbliche Krystalle aus Alkohol, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 136—138° schmelzen. Die Substanz löst sich äusserst leicht in verdünnter Salzsäure und wird daraus mit Alkalien unverändert wieder gefällt.

0.1055 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1215 g Sbst.: 0.1881 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 4.6, S 21.0.

Gef. » 4.9, » 21.2.

*m*-Amidoacetophenondibenzylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*m*-Amidophenyldibenzylsulfon-*äthan*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Krystallisirt aus Alkohol als gelbes, sandartiges Pulver vom Schmp. 180—182°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Alkohol.

0.1330 g Sbst.: 0.1462 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}$  Ber. S 14.9. Gef. S 15.1.

*m*-Amidoacetophenondiphenylsulfon ( $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -*m*-Amidophenyldiphenylsulfon-*äthan*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Gelbes, sandartiges Pulver aus Alkohol, das in Wasser wenig, in Säuren und Alkohol leicht löslich ist und bei 158—160° schmilzt.

0.1160 g Sbst.: 0.1339 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{S}_2\text{N}$ . Ber. S 15.9 Gef. S 15.8.

*m*-Amidobenzophenondiäthylsulfon (*m*-Amidophenylphenyldiäthylsulfon-*methan*),  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Fast weisses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 183—184° aus Alkohol. Dasselbe löst sich in kalter, verdünnter Salzsäure zuerst klar auf, nach wenigen Secunden krystallisirt jedoch das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat in seidigen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 201° aus.

0.1390 g Sbst.: 0.1800 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{S}_2\text{O}_4\text{N}$ . Ber. S 17.5. Gef. S 17.8.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde zum Theil von Hrn. Ernst Lühder ausgeführt.

Greifswald, Juni 1902.