

gemacht zu werden. Dafür scheint mir das Verhältniss zwischen Iso- und Allo-Zimmtsäure kein genügend geklärtes zu sein.

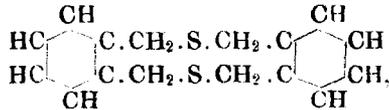
Schliesslich möchte ich noch den Wunsch aussprechen, dass in den kleineren Lehrbüchern als Stereoisomeres der Zimmtsäure nicht die Isozimmtsäure, sondern die Allozimmtsäure aufgeführt werde, die ja durchaus gesichert und durchforscht ist.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

37. W. Autenrieth und A. Brüning: Ueber mehrgliedrige, schwefelhaltige, cyclische Verbindungen.

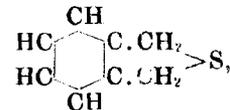
[Mittheilung aus der med. Abtheilung d. Universitätslabor. zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 23. December 1902.)

Gelegentlich der Darstellung des *o*-Xylylsulfhydrates aus *o*-Xylylenbromid und alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung haben vor einiger Zeit Autenrieth und R. Hennigs¹⁾ ein gut krystallisirendes, schwefelhaltiges Nebenproduct erhalten, das nach dem Ergebnisse der Analyse und der Bestimmung des Molekulargewichtes als Cyclo-Di-*o*-Xylylendisulfid,

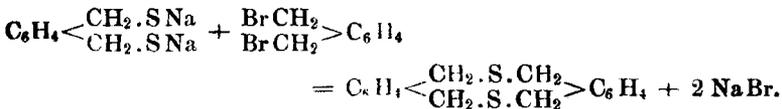


angesehen werden muss.

Unter Zugrundelegung dieser Anschauung wäre dasselbe dem von Leser²⁾ und Hjelt³⁾ beschriebenen *o*-Xylylsulfid,



polymer. Ist diese Annahme richtig, so musste die fragliche Verbindung (Schmp. 234°) voraussichtlich durch eine einfache Synthese aus *o*-Xylylenmercaptid mit Hülfe von *o*-Xylylenbromid erhältlich sein.



Der Versuch hat dieser Voraussetzung entsprochen. Diese Verbindung dürfte insofern ein gewisses Interesse beanspruchen, als sie

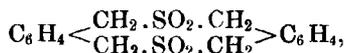
¹⁾ Diese Berichte 35, 1390 [1902]. ²⁾ ebenda 17, 1824 [1884].

³⁾ ebenda 22, 2904 [1889].

ein zehngliedriges Ringsystem, bestehend aus 2 Schwefel- und 8 Kohlenstoff-Atomen, im Moleküle enthält.

Auf einem zweiten Wege wurde dieses cyclische Disulfid, freilich nur in geringer Menge, erhalten, als wir einmal nach der von Leser (l. c.) gegebenen Vorschrift durch mehrstündiges Erhitzen von *o*-Xylylenbromid mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Schwefelkalium *o*-Xylylensulfid darstellten. Der nach dem Abdestilliren des einfachen Sulfids im Dampfstrom hinterbliebene Rückstand enthielt geringe Mengen des cyclischen Disulfids.

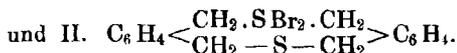
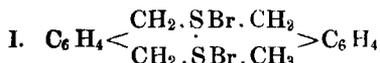
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure lässt sich dieses Disulfid in das entsprechende Disulfon, das Cyclo-Di-*o*-Xylylendisulfon,



überführen.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Di-*o*-xylylendisulfid Brom gegenüber, von dem es nur zwei Atome addirt, und zwar gleichgültig, ob man hierbei viel (4 Atome und mehr) oder wenig Brom auf dasselbe einwirken lässt.

Stets wurde hierbei ein Dibromid und nicht, wie man annehmen sollte, ein Tetrabromid erhalten. Da eine Substitution von Brom im Benzolkern nicht stattgefunden hat, kommt für dieses Dibromid eine der beiden folgenden Formeln in Betracht¹⁾:



Von diesen beiden Ausdrücken scheint uns der erstere derjenige zu sein, der mit den Eigenschaften des Dibromids am meisten in Einklang zu bringen ist. Dasselbe enthält nämlich das Brom ziemlich fest gebunden, auf jeden Fall fester als die Dibromadditionsproducte der Thioäther. Weder bei längerem Liegen im Vacuum über Schwefelsäure, noch an feuchter Luft, noch beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder wässriger Natronlauge spaltet es Brom ab; erst beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd und Wasser geht Brom aus dem Molekül desselben heraus. Unter Zugrundelegung der oben aufgestellten Formel I kommt bei der Aufnahme von Brom eine Bindung der beiden Schwefelatome zu Stande, und an jedes derselben kann sich demnach nur noch ein Atom Brom anlagern. Hierdurch dürfte ein

¹⁾ Die Annahme, dass sich hierbei Brom (2 At.) an den einem Benzolkern angelagert habe (additionell), scheint uns wenig wahrscheinlich zu sein.

stabileres Gebilde entstehen als bei der Addition von zwei, immerhin schweren Bromatomen an den Schwefel eines Thioäthers.

Wie übrigens Stenhouse¹⁾ schon vor längerer Zeit gefunden hat, addirt das dem Di-*o*-Xylylen-disulfid ganz analoge, niedriger homologe Diphenylendisulfid, $C_6H_5\langle\overset{S}{S}\rangle C_6H_5$, vier Atome Brom unter Bildung schwarz gefärbter Prismen, »welche ihren Bromgehalt bei dem Aussetzen an trockne Luft langsam abgeben und durch Feuchtigkeit rasch unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt werden«. Ganz anders verhält sich das von uns dargestellte Dibromid des Di-*o*-Xylylendisulfids.

Im Unterschiede zu dem monomeren *o*-Xylylensulfid, welches nach den Untersuchungen von Hjelt (l. c.) leicht 1 Molekül Methyljodid aufnimmt, verbindet sich die Duploverbindung mit diesem Jodid entweder garnicht oder nicht so leicht. Wenigstens konnten wir bei einem vorläufigen Versuche, bei welchem das cyclische Disulfid mit einem bedeutenden Ueberschusse von Methyljodid etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Rückfluss erhitzt wurde, das Ausgangsmaterial vollständig wiedergewinnen; eine Reaction war also hierbei nicht eingetreten. Das *o*-Xylylensulfid soll sich nach Hjelt unter diesen Umständen mit Methyljodid zu einem krystallisirten Additionsproduct verbinden.

Da wir noch im Besitze einer geringen Menge des *o*-Xylylensulfids waren, haben wir versucht, durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zum entsprechenden *o*-Xylylensulfon, $C_6H_4\langle\overset{CH_2}{CH_2}\rangle SO_2$, zu gelangen.

Dasselbe wurde hierbei auch mit guter Ausbeute erhalten und zwar in grossen, schön ausgebildeten Prismen; es dürfte das erste cyclische Monosulfon sein, das bis jetzt dargestellt und beschrieben wurde.

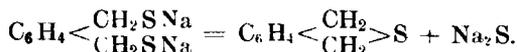
Der Eine von uns²⁾ hatte seiner Zeit verschiedene Versuche angestellt, das Thiophen zu einem Sulfon zu oxydiren: dieselben führten aber zu einem negativen Resultate. Stets trat eine tiefer gehende Oxydation des Thiophens ein, indem hierbei reichlich Schwefelsäure gebildet wurde.

Da das *o*-Xylylensulfon schön krystallirt und auch aus unreinem *o*-Xylylenmonosulfid leicht erhalten wird, so eignet es sich vorzüglich dazu, die Gegenwart des Letzteren nachzuweisen. Mit Hülfe dieser Reaction haben wir gefunden, dass *o*-Xylylensulfid gebildet wird, wenn äquivalente Mengen von *o*-Xylylenbromid und Natriumsalz des *o*-Xylylensulfhydrates in alkoholischer Lö

¹⁾ Ann. d. Chem. 149, 253 [1869].

²⁾ W. Autenrieth, Inaug.-Diss., Erlangen 1888, S. 41.

sung im geschlossenen Rohr, also unter Druck, auf 120—130° erhitzt werden. Hierbei kann das *o*-Xylylenmonosulfid entweder durch Depolymerisation von erst gebildetem cyclischem Disulfid entstanden sein, oder aber dadurch, dass aus dem Natrium-*o*-Xylylenmercaptid innermolekular Schwefelnatrium abgespalten wurde:



Experimenteller Theil.

Cyclo-Di-*o*-Xylylen-disulfid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$.

o-Xylylenbromid reagirt schon in der Kälte mit dem Natriumsalz des *o*-Xylylensulphydrates, wenn man die alkoholischen Lösungen der beiden Stoffe zusammenbringt und die erhaltene Mischung längere Zeit tüchtig umschüttelt.

Die Ausbeute an cyclischem Disulfid ist aber hierbei stets eine sehr geringe gewesen; der Hauptsache nach entstehen amorphe, schwefel- und brom-haltige Substanzen, von denen sich das Disulfid nur schwer und zwar unter grossen Verlusten trennen lässt. Nach verschiedenen Vorversuchen, die bezweckten, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die grösste Ausbeute an der gesuchten Substanz erzielt wird, haben wir später nach dem folgenden Verfahren gearbeitet: Man löst 0.5 g Natrium in absolutem Alkohol auf, fügt erst 1.7 g *o*-Xylylensulphydrat (1 Mol.), dann die Lösung von 2.7 g *o*-Xylylenbromid (1 Mol.) in absolutem Alkohol hinzu und erhitzt das Ganze etwa 1½ Stdn. lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss. Dann werden die amorphen Massen, die sich hierbei reichlich ausscheiden, abfiltrirt und sowohl das Filtrat als auch der Filtrerrückstand auf Disulfid verarbeitet. Das Filtrat liefert beim Verdünnen mit Wasser Flocken, die meist gelblich gefärbt sind und beim Zerreiben mit wenig kaltem Aceton einen weissen, pulvrigen Rückstand hinterlassen; dieser besteht aus nahezu reinem Sulfid. Der erhaltene amorphe Filtrerrückstand wird in ziemlich viel Benzol gelöst und diese Lösung so lange mit Blutkohle unter Rückfluss gekocht, bis ein vollkommen farbloses Filtrat erhalten wird. Beim Eindunsten desselben scheiden sich meist feine Nadeln aus, die aus Disulfid bestehen, wenn sie zwischen 230—236° schmelzen. In der Regel ist ein mehrmaliges Umkrystallisiren derselben aus Aceton oder Benzol nothwendig, um die Substanz rein zu erhalten.

Auch nach dieser Arbeitsmethode ist die Ausbeute an Disulfid meist eine wenig zufriedenstellende.

0.1164 g Sbst.: 0.3015 g CO₂, 0.071 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 0.2196 g SO₄Ba. — 0.1318 g Sbst.: Lösungsmittel 11.3 g Naphtalin, Erniedrigung 0.3°.

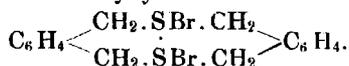
C₁₆H₁₆S₂. Ber. C 70.58, H 5.81, S 23.53.

Gef. » 70.62, » 6.58, » 22.94.

Mol.-Gew. Ber. 272. Gef. 269.

Das Di-*o*-Xylylen-disulfid schmilzt bei 234–236°, krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether nur wenig löslich, wird aber von Chloroform und Benzol leicht gelöst; aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man es in schön ausgebildeten Prismen. Auch in Aceton ist das Disulfid ziemlich leicht löslich und fällt auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung krystallisiert aus. Pyridin löst es gerade so leicht wie Aceton, und kann wie dieses beim Umkrystallisiren gute Dienste leisten.

Cyclo-Di-*o*-xylylen-dibromdisulfid,



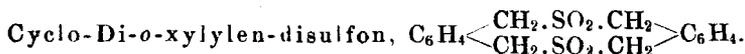
Da wir die Bildung eines Tetrabromides erwarteten, wählten wir das Verhältniss zwischen dem Disulfid und Brom so, dass auf 1 Mol. des Ersteren 4 Atome Brom kamen. 0.27 g des Disulfids wurden in wenig Chloroform gelöst, dann die Chloroformlösung von 0.3 g Brom zugesetzt und diese Mischung nach einigem Stehen im Vacuum eingedunstet; es hinterblieb ein bräunlich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der in wenig heissem Aceton gelöst wurde. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung krystallisirten feine, weisse Nadelchen aus, die sich beim Liegen über Schwefelsäure grau bis bräunlich färbten. Dieser Versuch wurde mit demselben Erfolge verschiedene Male wiederholt und stets ein grosser Ueberschuss von Brom angewandt; trotzdem wurde immer nur das Dibromid und nicht das Tetrabromid erhalten.

0.112 g Sbst.: 0.0985 g AgBr, 0.114 g SO₄Ba. — 0.114 g Sbst.: Lösungsmittel: 36 g Benzol; Constante: 25; Siedepunkterhöhung: 0.017°.

C₁₆H₁₆S₂Br₂. Ber. Br 37.07, S 14.81, Mol.-Gew. 432.

Gef. » 37.42, » 14.00, » 45.5.

Dieses Dibromid schmilzt bei 110–112°, ist in Wasser und kaltem Alkohol nahezu unlöslich, in Aether sehr schwer, in Benzol, Aceton und besonders in Chloroform aber leicht löslich. Beim Aufkochen mit wässriger, 10-procentiger Natronlauge giebt es kein Brom an die Lauge ab, ebensowenig, wenn es mit feuchtem Silberoxyd kalt geschüttelt wird; wohl aber erfolgte dies beim Erwärmen mit diesem Oxyd.



entsteht beim Schütteln der Lösung des beschriebenen Disulfids in Benzol mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefel-

säure. Versetzt man die, auch bei längerem Stehen, roth gebliebene Oxydationsmischung mit verdünnter schwefliger Säure bis zur Entfärbung des Permanganats und der Auflösung des ausgeschiedenen Braunsteins, so bleibt das Disulfon als weisses, sandiges, krystallinisches Pulver zurück, das erst mit Wasser, dann zur Beseitigung von anhaftendem Benzol mit Alkohol und Aether ausgewaschen wird.

0.118 g Sbst.: 0.148 g SO_4Ba .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. S 19.05. Gef. S 18.82.

Dieses Disulfon schmilzt über 320° und ist in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; von absolutem Alkohol wird es bei längerem Kochen in geringer Menge gelöst und krystallisirt aus dieser Lösung während des Erkaltes in glänzenden Täfelchen aus. Von concentrirter, warmer Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus; dieses Verhalten zeigen übrigens viele Sulfone. Als δ, δ -Disulfon ist das Di-*o*-xylylen-disulfon gegen die alkalischen Laugen beständig, mit denen es selbst längere Zeit gekocht werden kann, ohne dass es gelöst bzw. zersetzt wird.



Wir haben das *o*-Xylylensulfid nach der von Leser (l. c.) gegebenen Vorschrift dargestellt und hierbei dessen Angaben bestätigen können. Aus dem Destillationsrückstande, der hinterblieb, nachdem das *o*-Xylylenmonosulfid abdestillirt war, konnten wir das Disulfid (Schmp. 234°) in geringer Menge abscheiden, worüber Leser und Hjelt keine Angaben gemacht haben. Wird das *o*-Xylylensulfid mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so erfolgt seine Oxydation zum Sulfon, das beim Auflösen des ausgeschiedenen Braunsteins in schwefliger Säure grösstentheils ungelöst bleibt und beim Umkrystallisiren aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol in langen Prismen vom Schmp. $150 - 152^\circ$ erhalten wird.

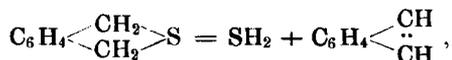
0.074 g Sbst.: 0.103 g SO_4Ba . — 0.17 g Sbst.: Lösungsmittel: 24.6 g Alkohol; Siedepunkterhöhung: 0.045° .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_2$. Ber. S 19.05, Mol.-Gew. 168.

Gef. » 19.12, » 175.

Das *o*-Xylylensulfon ist in kochendem Wasser, sowie in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, weniger leicht wird es von Aether gelöst. Gegen kochende Kali- oder Natron-Lauge ist das Sulfon beständig; auch gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das beschriebene Disulfon.

Es sei an dieser Stelle ein mit dem *o*-Xylylensulfid ausgeführter Versuch erwähnt, der bezweckte, festzustellen, ob beim Erhitzen des Sulfids, im Sinne der Gleichung



der ungesättigte Kohlenwasserstoff C_8H_8 bzw. ein Polymeres desselben entsteht oder nicht. Wird das *o*-Xylylensulfid zum Sieden erhitzt, so geht allmählich Schwefelwasserstoff weg; es ist uns aber bis jetzt nicht geglückt, einen bei dieser Reaction etwa entstehenden Kohlenwasserstoff zu isoliren. Wir haben bisher noch zu wenig *o*-Xylylensulfid in Händen gehabt, um diese Frage zur Entscheidung bringen zu können.

Nachtrag von W. Autenrieth (und R. Hennings).

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung von uns¹⁾ findet sich eine unrichtige Angabe vor, die auf ein fehlerhaftes Abschreiben des ursprünglichen Manuscriptes zurückgeführt werden muss, und die wir hiermit berichtigen wollen. Hr. Prof. Dr. Troeger hat die grosse Liebenswürdigkeit gehabt, den Einen von uns auf das Versehen aufmerksam zu machen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken. — [In der betreffenden Abhandlung findet sich die Notiz vor: »Die erhaltene *m*-Benzoldisulfinsäure zeigte den von Pauly und Otto angegebenen Schmp. 120°.« Wir haben nun die freie *m*-Benzoldisulfinsäure, die nach den Untersuchungen von Otto und seinen Mitarbeitern einen in Wasser leicht löslichen Syrup darstellt, überhaupt nie in Händen gehabt, sondern stets mit ihrem Kaliumsalze gearbeitet, das wir nach der von R. Otto²⁾ gegebenen Vorschrift erhielten, indem »das *m*-benzoldisulfinsäure Zink durch Kaliumcarbonat in leicht lösliches Kaliumsalz verwandelt und dieses durch Aufnehmen in heissem Alkohol von beigemengtem Chlorkalium u. s. w. befreit wurde«. Das aus dieser alkoholischen Lösung erhaltene, noch nicht absolut reine Kaliumsalz der *m*-Benzoldisulfinsäure haben wir zu unsern Versuchen verwendet. Hr. Dr. Hennings hatte seinerzeit ein durch nochmaliges Auflösen in Alkohol gereinigteres Kaliumsalz der *m*-Benzoldisulfinsäure analysirt und hierbei genau

¹⁾ Diese Berichte 35, 1398 [1902].

²⁾ R. Otto, Zur Kenntniss der Disulfone der Formel $\text{R}\ddot{\text{R}}_2(\text{SO}_2)_2$ und $\text{R}_2(\text{SO}_2)_2$ nach Untersuchungen von Raphael C. Casanova. Journ. für prakt. Chem. N. F. 36, 449 [1887].

nach den Angaben von R. Otto (und H. Casanova, l. c.) »in dem bei 120° getrockneten Salze das Kalium bestimmt.«

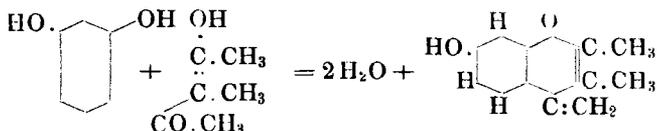
Hrn. C. Pretzell, der verschiedene der beschriebenen Versuche ausgeführt hat, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

38. Carl Bülow: Ueber das aus Methylacetylaceton und 1.3-Dioxybenzol entstehende Condensationsproduct.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. December 1902.)

In einer Reihe von Abhandlungen haben Bülow und seine Mitarbeiter gezeigt, dass 1.3-Diketone sich mit geeigneten mehrwerthigen Phenolen zu Benzopyranolderivaten condensiren lassen, deren Constitution durch Aufspaltung des Moleküls sichergestellt werden konnte. Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten musste sich die Frage aufwerfen, ob die in der Methylengruppe alkylsubstituirten Ketone sich auch als geeignete Ausgangsmaterialien für die Herstellung neuer Combinationsproducte jener Körperklasse würden verwerthen lassen. Ich habe solche Versuche zunächst mit dem symmetrisch gebauten Methylacetylaceton in Angriff genommen und gefunden, dass durch Zusammenschluss dieser Verbindung mit Resorcin das Anhydro-2.3.4-Trimethyl-7-oxy-[1.4 benzopyranol] im Sinne der Gleichung:



entsteht. Es unterscheidet sich von den bis jetzt bekannt gewordenen ähnlichen Verbindungen dadurch, dass das Wasserstoffatom des Kohlenstoffes (3) durch die Methylgruppe ersetzt worden ist. Auf die charakteristischen, allgemeinen Eigenschaften des ihr zu Grunde liegenden Oxybenzopyranols hat diese Substitution keinen bemerkbaren, wesentlichen Einfluss ausgeübt. Die Combination bildet leicht mit Mine alsäuren ziemlich beständige Hydrochlorate, Aurate und Platinate, die zum Theil sehr schön krystallisiren und ein durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Pikrat. Die Lösung des erstgenannten Salzes in wenig Wasser ist rein gelb, beim Verdünnen tritt unter allmählicher Orangefärbung Dissociation ein, die durch Hinzufügen einer ganz geringen Menge freier Salzsäure sofort zurückgedrängt wird. Concentrirte Schwefelsäure nimmt geringe Mengen des