

62. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. XII.  
Ueber gemischte Disulfone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 12. Januar 1903.)

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Reaction von Verbindungen, welche mehrere Doppelbindungen enthalten, insbesondere von ungesättigten Carbonylverbindungen, mit Mercaptanen, zeigte sich ein sehr merkwürdiger, scharfer Unterschied zwischen dem Verhalten ungesättigter Ketone und Aldehyde. Zum Verständniss der dort stattfindenden Gesetzmässigkeiten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, schien es mir wünschenswerth, zunächst den Mechanismus der Reaction einfacher, d. h. nicht durch benachbarte Doppelbindungen beeinflusster Carbonylgruppen näher kennen zu lernen.

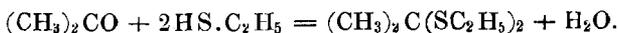
Dass sich die Carbonylgruppen der Aldehyde und Ketone nicht ganz gleich verhalten, ist anscheinend schon von Baumann beobachtet worden, der angiebt, dass die Mercaptolbildung bei den Aldehyden (und  $\alpha$ -Ketosäuren, die sich stets den Aldehyden völlig anschliessen) in zwei getrennten Phasen verläuft, während er das der ersten Phase entsprechende Zwischenproduct bei Ketonen nicht erwähnt. Wenn man nämlich Aldehyde mit Mercaptanen zusammenbringt, so findet sofort, ohne dass man ein Condensationsmittel zusetzt, Addition eines Moleküls Mercaptan an die Carbonylgruppe statt:



Dieses Additionsproduct reagirt nun bei Zusatz eines wasserentziehenden Mittels mit einem zweiten Molekül Mercaptan unter Mercaptolbildung:



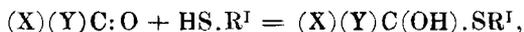
Im Gegensatz hierzu reagiren Ketone ohne Gegenwart condensirender Agentien mit Mercaptanen garnicht, während bei Gegenwart solcher Mittel anscheinend sofort Wasserabspaltung und Mercaptolbildung eintritt:



Ich hoffte, einen näheren Einblick in den Verlauf dieser Reaction dadurch zu erhalten, dass ich auf verschiedene Aldehyde und Ketone nacheinander oder gleichzeitig zwei verschiedene Mercaptane einwirken liess. In denjenigen Fällen, in denen die Reaction in zwei von einander getrennten Phasen verläuft, musste es nämlich möglich sein, auf diese Weise gemischte Mercaptole und durch deren Oxydation gemischte Disulfone zu erhalten, d. h. solche, welche an den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 799 [1902].

beiden Schwefelatomen bzw. Sulfongruppen zwei verschiedene Alkylgruppen enthalten, indem man zunächst die Additionsphase mit einem Mercaptan,



die Condensationsphase aber mit einem anderen Mercaptan bewerkstelligte:



Bei directer Mercaptolbildung, d. h. Abspaltung von Wasser aus der Carbonylgruppe und zwei Molekülen Mercaptan gleichzeitig, war es dagegen, infolge der sehr verschieden grossen Reactionsfähigkeit der verschiedenen Mercaptane<sup>1)</sup>, wahrscheinlich, dass nur einfache Mercaptole entstehen würden, indem sich zuerst die Gesamtmenge des stärker reagirenden und erst nach Verbrauch dieser das schwächere Mercaptan an der Mercaptolbildung beteiligte.

Die vorliegenden Versuche scheinen die schon vorher erwähnte Ansicht völlig zu bestätigen, dass nämlich die Mercaptolbildung bei den Aldehyden (und  $\alpha$ -Ketosauren) in zwei deutlich getrennten Phasen, bei den Ketonen dagegen nur in einer Reaction verläuft, indem bei einigen Aldehyden ziemlich glatt und in befriedigender Ausbeute gemischte Disulfone gewonnen wurden, während bei Ketonen nie auch nur die geringste Andeutung einer gemischten Verbindung erhalten werden konnte. Trotzdem möchte ich aus den bisherigen Versuchen einen principiellen Unterschied zwischen Aldehyden und Ketonen nicht mit Bestimmtheit behaupten, da bei manchen Aldehydderivaten die Isolirung der gesuchten gemischten Verbindungen nur ausserordentlich schwierig und in sehr schlechten Ausbeuten, bei anderen aber auch garnicht gelang. Es ist demnach nicht ganz ausgeschlossen, wenn auch bei der ziemlich grossen Zahl untersuchter Fälle unwahrscheinlich, dass auch aus den Ketonen in geringer Menge gemischte Disulfone entstehen, die sich aber von der grossen Quantität einfacher Verbindungen nicht durch Krystallisation trennen lassen. Auch bei den Aldehyden entstanden stets, häufig sogar in stark überwiegender Menge, neben dem gesuchten gemischten Disulfon die beiden möglichen einfachen Disulfone, und es gelang zuweilen nur durch sehr oft wiederholte Umkrystallisation und unter grossem Substanzverluste, die gemischten Verbindungen zu isoliren.

Da, wie aus dem Gesagten hervorgeht, aus den Versuchen zur Darstellung gemischter Disulfone, die erhofften theoretischen Aufklärungen nicht in befriedigender Weise erhalten werden konnten, mögen nur kurz die experimentellen Resultate derselben mitgetheilt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2843 [1902].

Die zur Gewinnung der gemischten Disulfone eingeschlagene Arbeitsweise<sup>1)</sup> war die folgende. Der untersuchte Aldehyd oder das Keton wurden zunächst mit der einem Molekül entsprechenden Menge eines Mercaptans und nach etwa einer Stunde mit der entsprechenden Menge des zweiten Mercaptans versetzt und nun durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas, eventuell unter Zusatz von Chlorzink, condensirt. Das erhaltene ölige Product wurde dann durch Ausschütteln mit Wasser gereinigt, hierauf unter Kühlung durch allmählichen Zusatz von kalter Kaliumpermanganatlösung bis zum deutlichen Ueberschuss und stundenlanges Schütteln oxydirt und die Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefligsäuregas entfärbt. Wie schon erwähnt, entstanden meist Gemische der drei möglichen Verbindungen, die nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren getrennt werden konnten.

#### A. Einfache Disulfone.

Zur Vermeidung von Irrthümern und zum Vergleich mit den darzustellenden gemischten Disulfonen war es zunächst nothwendig, die bisher noch nicht bekannten einfachen Disulfone der in diese Untersuchung hineingezogenen Aldehyde oder Ketone darzustellen.

*Formaldehyd-diamylsulfon (Diamylsulfonmethan)*,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Feinfaserige, federartige Krystalle aus Alkohol. Schmp. 138–139°. Leicht löslich in Alkohol, mässig leicht in Eisessig und Benzol.

0.1557 g Sbst.: 0.2562 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ . Ber. S 22.5. Gef. S 22.6.

*Acetaldehyd-diamylsulfon (Diamylsulfonmethylemethan)*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ , weisses Pulver aus stark verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in allen organischen Solventien, unlöslich in Wasser. Schmp. 130°.

0.1486 g Sbst.: 0.2338 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$ . Ber. S 21.5. Gef. S 21.6.

*Acetaldehyd-dibenzylsulfon (Dibenzylsulfonmethylemethan)*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ . Feine weisse Nadeln aus Alkohol. Schmp. 130°.

0.1167 g Sbst.: 0.1629 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ . Ber. S 18.9. Gef. S 19.1.

*Benzaldehyd-diamylsulfon (Diamylsulfonphenylmethan)*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Das bei der üblichen Darstellungsweise erhaltene Rohproduct wurde zunächst zur Entfernung der vorhandenen Benzoësäure mit Ammoniak verrieben und mehrmals aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Das diesem Disulfon entsprechende Mercaptol entsteht merkwürdigerweise schon ohne Gegenwart eines Condensationsmittels

<sup>1)</sup> Nähere Einzelheiten siehe R. Hazard, Inaug.-Diss., Greifswald 1902.

aus Benzaldehyd und Amylmercaptan nach halbstündigem Stehen. Schwach glänzende, kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 99—100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mässig löslich in Eisessig und Benzol.

0.1114 g Sbst.: 0.1427 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 17.7. Gef. S 17.6.

*Aceton-dibenzylsulfon (Dibenzylsulfondimethylmethan)*, CH<sub>3</sub>.C(SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Glänzende, weisse Schuppen aus Eisessig, leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol. Wenig löslich in Aether. Schmp. 153°.

0.0843 g Sbst.: 0.1117 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. S 18.1. Gef. S 18.2.

Wie schon Baumann<sup>1)</sup> fand und wie auch meine späteren Versuche<sup>2)</sup> beweisen, lassen sich Disulfone von  $\alpha$ -Ketonsäuren überhaupt nicht darstellen, weil die Mercaptole derselben bei der Oxydation gleichzeitig Kohlensäure abspalten und Disulfone liefern, die mit denen der um CO<sub>2</sub> ärmeren Aldehyde identisch sind. So entstehen aus den Mercaptolen der Brenztraubensäure CH<sub>3</sub>.CO.COOH, die Disulfone des Acetaldehyds, CH<sub>3</sub>.CHO. Es wurden infolgedessen hier die Mercaptole sowie die primären Additionsproducte, die hier feste Körper darstellen, isolirt. An einfachen Derivaten der Brenztraubensäure wurden erhalten:

*$\alpha$ -Thiobenzyl-oxy-propionsäure*, CH<sub>3</sub>.C(OH)(SC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>).COOH, durch einfaches Zusammenreiben der Componenten, als harte, amorphe Masse, die mit heissem Benzol immer wieder beim Erkalten amorph ausfiel. Ausserordentlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 82°.

0.1059 g Sbst.: 0.1186 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. S 15.1. Gef. S 15.3.

Bei der Condensation mit einem zweiten Molekül Benzylmercaptan in Chloroformlösung liefert sie

*$\alpha,\alpha$ -Dithiobenzylpropionsäure*, CH<sub>3</sub>.C(SC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>.COOH. Ist aus verdünntem Methylalkohol schwierig umkrystallisirbar und löst sich ausserordentlich leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 98—100°.

0.1718 g Sbst.: 0.2539 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 20.1. Gef. S 20.3.

### B. Gemischte Disulfone.

Von den gesuchten gemischten Disulfonen wurden leicht und in guter Ausbeute, d. h. nur von geringen Mengen einfacher Disulfone

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2808 [1886].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2801 [1899].

verunreinigt, nur das Phenyl-benzyl-disulfon und das Aethyl-phenyl-disulfon des Formaldehyd, sowie das Aethyl-phenyl-disulfon des Benzaldehyds erhalten. In schlechterer Ausbeute und neben überwiegenden Mengen der einfachen Disulfone, von denen sie nur durch sehr häufige fractionirte Krystallisationen zu trennen waren, entstanden die Amyl-phenyl-disulfone und Aethyl-benzyl-disulfone derselben beiden Aldehyde. Aus dem Acetaldehyd konnte auf directem Wege nur das Phenyl-benzyl-disulfon erhalten werden, und auch dieses nur in sehr schlechter Ausbeute. Dagegen gelang es, aus der Brenztraubensäure auf dem schon vorher angedeuteten Wege noch zwei andere gemischte Disulfone des Acetaldehyds zu gewinnen.

*Formaldehyd-Aethyl-phenyl-disulfon (Aethyl-phenyl-disulfonmethan)*,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ . Säulenförmige glänzende Krystalle aus Alkohol. Schmp. 110—111°.

0.2375 g Sbst.: 0.5099 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2^1$ ). Ber. S 25.8. Gef. S 26.1.

*Formaldehyd-Aethyl-benzyl-disulfon (Aethyl-benzyl-disulfonmethan)*,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)$ . MikrokrySTALLINISCHES Pulver aus Alkohol. Schmp. 172—174°.

0.0943 g Sbst.: 0.1658 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2^2$ ). Ber. S 24.4. Gef. S 24.2.

*Formaldehyd-Amyl-phenyl-disulfon (Amyl-phenyl-disulfonmethan)*,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ . Weisses Pulver aus Alkohol. Schmelzpunkt 86—88°.

0.1040 g Sbst.: 0.1875 g  $\text{CO}_2$ , 0.0603 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1376 g Sbst.: 0.2227 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2^3$ ). Ber. C 49.6, H 6.2, S 22.0.

Gef. » 49.1, » 6.4, » 22.2.

*Formaldehyd-Phenyl-benzyl-disulfon (Phenyl-benzyl-disulfonmethan)*,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7)$ . Feine farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 145—147°.

0.1427 g Sbst.: 0.2823 g  $\text{CO}_2$ , 0.0591 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1812 g Sbst.: 0.2749 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2^4$ ). Ber. C 54.2, H 4.5, S 20.6.

Gef. » 53.9, » 4.6, » 20.8.

1) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

S 21.6 und 32.0.

2) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

S 19.7 und 32.0.

3) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

C 52.7, H 4.0, S 21.6 und C 46.4, H 8.4, S 22.5.

4) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

C 52.7, H 4.0, S 21.6 und C 55.5, H 4.9, S 19.7.

*Acetaldehyd-Phenyl-benzyl-disulfon* (*Phenyl-benzyl-disulfonphenylmethan*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)(\text{SO}_2 \text{C}_7\text{H}_7)$ . Perlmutterglänzende Kryställchen aus Alkohol. Schmp.  $144^\circ$ .

0.1329 g Sbst.: 0.2727 g  $\text{CO}_2$ , 0.0590 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0967 g Sbst.: 0.1403 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$ <sup>1)</sup>. Ber. C 55.6, H 4.9, S 19.7.

Gef. » 56.0, » 4.9, » 19.9.

Andere gemischte Disulfone des Acetaldehyds konnten auf directem Wege nicht isolirt werden, doch folgen weiter unten noch einige aus der Brenztraubensäure erhaltene.

*Benzaldehyd-Aethyl-phenyl-disulfon* (*Aethyl-phenyl-disulfonphenylmethan*),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)$ . Kleine glänzende Krystalle aus Alkohol. Schmp.  $155 - 156^\circ$ .

0.1220 g Sbst.: 0.2481 g  $\text{CO}_2$ , 0.0544 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1443 g Sbst.: 0.2055 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$ <sup>2)</sup>. Ber. C 55.6, H 4.9, S 19.7.

Gef. » 55.2, » 4.9, » 19.5.

*Benzaldehyd-Amyl-benzyl-disulfon* (*Amyl-benzyl-disulfonphenylmethan*),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_5\text{H}_{11})(\text{SO}_2 \text{C}_7\text{H}_7)$ . Krystallinisches Pulver aus Eisessig. Schmp.  $145^\circ$ .

0.1170 g Sbst.: 0.1434 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ <sup>3)</sup>. Ber. S 16.8. Gef. S 16.8.

*Benzaldehyd-Phenyl-benzyl-disulfon* (*Phenyl-benzyl-disulfonphenylmethan*),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)(\text{SO}_2 \text{C}_7\text{H}_7)$ . Kleine glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmp.  $173 - 174^\circ$ .

0.1319 g Sbst.: 0.2986 g  $\text{CO}_2$ , 0.0589 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1405 g Sbst.: 0.1713 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ <sup>4)</sup>. Ber. C 62.2, H 4.6, S 16.6.

Gef. » 61.7, » 4.9, » 16.7.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, gelang es nicht, irgend ein gemischtes Disulfon eines Ketons auf directem Wege aus dem Keton zu erhalten. Es wurden Aceton, Acetophenon und Benzophenon sowie die verschiedenen Mercaptane unter den mannigfaltigsten Abänderungen der Versuchsbedingungen geprüft. Meist gelang es ganz glatt,

<sup>1)</sup> Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

C 56.8, H 5.3, S 18.9 und C 54.1, H 4.5, S 20.6.

<sup>2)</sup> Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

C 61.3, H 4.3, S 17.2 und C 47.8, H 5.8, S 23.2.

<sup>3)</sup> Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

S 16.0 und 17.7.

<sup>4)</sup> Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:

C 61.2, H 4.3, S 17.3 und C 63.0, H 5.0, S 16.0.

die beiden entstandenen einfachen Disulfone durch fractionirte Krystallisation zu trennen und in reinem Zustande zu isoliren, niemals wurde jedoch auch nur eine Andeutung einer dritten Substanz zu erhalten: Nur in wenigen Fällen wurden Gemische erhalten, die sich nicht in ihre Bestandtheile zerlegen liessen, und in diesen Fällen ist die Möglichkeit vorhanden, dass sich auch gemischte Disulfone gebildet haben.

Um die Eigenschaften der gemischten Ketodisulfone kennen zu lernen, wurden zwei gemischte Disulfone des Acetons indirect, d. h. durch Methylierung der entsprechenden Acetaldehydderivate, dargestellt, die weiter unten im Zusammenhang mit diesen beschrieben werden.

### C. Gemischte Derivate der Brenztraubensäure.

Die gemischten Mercaptole der Brenztraubensäure werden am besten so dargestellt, dass man zunächst das Additionsproduct von einem Molekül Mercaptan isolirt, ohne weitere Reinigung in der etwa 10-fachen Menge Chloroform löst und mit dem zweiten Mercaptan durch Einleiten von Salzsäuregas condensirt.

*Brenztraubensäure-Aethyl-phenyl-mercaptopol* ( $\alpha, \alpha$ -Thioäthyl-thiophenyl-propionsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , aus Thiophenyloxypropionsäure und Aethylmercaptan. Farblose Kryställchen aus Benzol, sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 98—99°.

0.0781 g Sbst.: 0.1508 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.0874 g Sbst.: 0.1704 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2^1$ ). Ber. S 26.5. Gef. S 26.5, 26.7.

*Brenztraubensäure-Amyl-phenyl-mercaptopol* ( $\alpha, \alpha$ -Thioamyl-thiophenyl-propionsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})(\text{SC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , aus Thiophenyloxypropionsäure und Amylmercaptan. Oel, das nicht fest erhalten werden konnte, bei der Oxydation jedoch das entsprechende gemischte Disulfon lieferte.

*Brenztraubensäure-Phenyl-benzyl-mercaptopol* ( $\alpha, \alpha$ -Thiophenyl-thiobenzyl-propionsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{SC}_7\text{H}_7) \cdot \text{COOH}$ , aus Thiophenyloxypropionsäure und Benzylmercaptan. Farblose, sehr leicht lösliche Krystalle aus wenig Methylalkohol. Schmp. 72°.

0.1452 g Sbst.: 0.2237 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2^2$ ). Ber. S 21.0. Gef. S 21.1.

1) Die beiden möglichen einfachen Mercaptole würden verlangen:  
S 22.1 und 32.9.

2) Die beiden möglichen einfachen Mercaptole würden verlangen:  
S 20.1 und 22.0.

Bei der Oxydation, die in Chloroformlösung mit Kaliumpermanganatlösung in üblicher Weise ausgeführt wurde, ergaben die drei Brenztraubensäuremercaptole, wie zu erwarten war, die entsprechenden gemischten Disulfone des Acetaldehyds.

*Acetaldehyd-Aethyl-phenyl-disulfon* (*Aethyl-phenyl-disulfonmethylmethan*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)$ . Kleine farblose Blättchen aus Methylalkohol. Schmp. 97—99°.

0.2314 g Sbst.: 0.4187 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2^1$ . Ber. S 24.4. Gef. S 24.7.

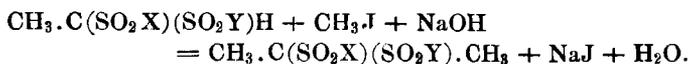
*Acetaldehyd-Amyl-phenyl-disulfon* (*Amyl-phenyl-disulfonmethylmethan*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_5\text{H}_{11})(\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)$ . Tafelförmige Krystalle aus Alkohol. Leicht löslich in Eisessig und Methylalkohol. Schmp. 84—86°.

0.1352 g Sbst.: 0.2079 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2^2$ . Ber. S 21.0. Gef. S 21.1.

Auch aus dem Phenylbenzylmercaptol der Brenztraubensäure wurde das entsprechende Disulfon des Acetaldehyds erhalten, das sich mit dem weiter oben beschriebenen, direct aus dem Aldehyd darstellten als völlig identisch erwies.

Löst man die gemischten Disulfone des Acetaldehyds in wenig siedenden Methylalkohols, versetzt mit der für ein Molekül berechneten Menge Natriumhydroxyd und einem Ueberschuss von Jodmethyl und kocht bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so erhält man beim Verdünnen der Lösung mit Wasser die, auf directem Wege aus dem Aceton nicht darstellbaren, gemischten Disulfone des Acetons:



So wurden dargestellt:

*Aceton-Aethyl-phenyl-disulfon* (*Aethyl-phenyl-disulfondimethylmethan*),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)(\text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ . Farblose Krystalle aus Methylalkohol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Schmp. 78—80°.

0.1976 g Sbst.: 0.3404 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2^3$ . Ber. S 23.2. Gef. S 23.6.

1) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:  
S 20.6 und 29.9.

2) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:  
S 20.6 und 21.4.

3) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:  
S 19.7 und 27.9.

*Aceton-Phenyl-benzyl-disulfon* (*Phenyl-benzyl-disulfondimethylmethan*),  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_3$ . Glänzende Krystalle aus Methyl-  
 alkohol. Schmp. 125 – 126°.

0.0664 g Sbst.: 0.0933 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{S}_2$  1). Ber. S 18.9. Gef. S 19.2.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde von  
 Hrn. Robert Hazard ausgeführt.

Greifswald. Januar 1903.

1) Die beiden möglichen einfachen Disulfone würden verlangen:  
 S 19.7 und 18.1.

### Berichtigungen.

- Jahrg. 35, Heft 20, S. 4329, 42 mm v. o. lies: »analogen Aminsäuren« statt  
 »analoge Aminsäure«.
- » 35, » 20, » 4329, 75 » v. o. lies: »drei Vorzüge« statt »die Vor-  
 züge«.
- » 35, » 20, » 4329, 79 » v. o. lies: »erste« statt »Erste«.
- » 35, » 20, » 4329, 87 » v. o. lies: »Constitutionsbeziehungen«  
 statt »Constitutionsbezeichnungen«.
- » 35, » 20, » 4329, 108 » v. o. lies: »wie« statt »von«.
- » 35, » 20, » 4329, 120 » v. o. lies: »sicherer« statt »richtiger«.
- » 35, » 20, » 4381, 20 » v. o. muss die Formel des Morphins  
 lauten:

