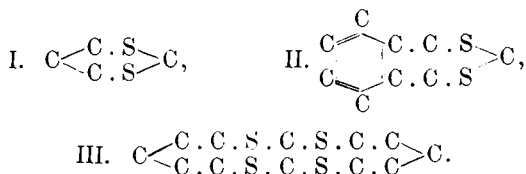


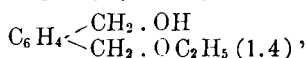
632. W. Autenrieth und Fritz Beuttel:  
 Über vielgliedrige schwefelhaltige cyclische Verbindungen  
 und über Pararingschluß.

[Mitteilung aus der Mediz. Abteilung des Universitätslaborat. Freiburg i. Br.]  
 (Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

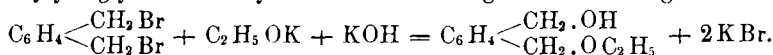
In den letzten Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern gefunden, daß sich zweiwertige Mercaptane mit Aldehyden und Ketonen verhältnismäßig leicht zu cyclischen Verbindungen kondensieren lassen. Diesen letzteren liegt ein sechs-, sieben- oder sechzehngliedriges, schwefelhaltiges Ringsystem zugrunde (I, II, III), je nachdem sie mit Hilfe von Trimethylen-, *o*-Xylylen- oder Pentamethylen-sulphydrat dargestellt werden:



Die Leichtigkeit, mit welcher das *o*-Xylylenmercaptan derartige Reaktionen unter Ringschluß eingeht, legten den Gedanken nahe, auch das *p*-Xylylensulphydrat,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\cdot\text{SH})_2$  (1.4), auf seine Kondensationsfähigkeit mit den angeführten carbonylhaltigen Verbindungen zu untersuchen. *p*-Xylylensulphydrat wurde zuerst von A. Kötzt<sup>1)</sup> aus *p*-Xylylenbromid mittels einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt und von seinem Entdecker als weißer, krystallinischer Körper beschrieben. Bei der Darstellung dieses Mercaptans nach dem von Kötzt angegebenen Verfahren haben wir fast immer als lästiges Nebenprodukt den bereits von Grimaux<sup>2)</sup> beschriebenen Monoäthyläther des *p*-Xylylenglykols,



erhalten, und zwar besonders dann in größerer Menge, wenn mit einer hoch konzentrierten, alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung gearbeitet und bei der Herstellung der letzteren die Kalilauge nicht unter guter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Diese Beobachtung spricht zugunsten der Annahme, daß die Entstehung des *p*-Xylylenglykolmonoäthyläthers nach der folgenden Gleichung verläuft:

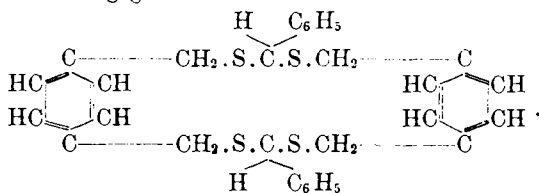


<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 729 [1900].    <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] **16**, 193.

Eine Trennung des *p*-Xylylenmercaptans von diesem Äther kann mit Hilfe von wäßriger, verdünnter Natronlauge leicht bewerkstelligt werden; hierbei geht nur das Mercaptan in Lösung, das dann beim Ansäuern wieder ausfällt, während der Äther ungelöst bleibt.

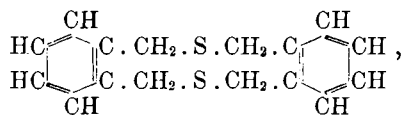
Das auf diese Weise von dem Monoäthyläther befreite und durch fraktionierte Destillation im Vakuum völlig rein erhaltene *p*-Xylylen-sulfhydrat kondensiert sich außerordentlich leicht mit aromatischen Aldehyden, wenn man in das betreffende, im Verhältnisse gleicher Moleküle hergestellte Gemisch der beiden Substanzen unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas einleitet. Merkwürdigerweise haben wir bis jetzt nur mit aromatischen Aldehyden leicht fassbare, schön krystallisierende und einheitlich zusammengesetzte Kondensationsprodukte darstellen können, während bei den entsprechenden Versuchen mit Aldehyden der aliphatischen Reihe, sowie mit Ketonen ausschließlich amorphe, pulverige, zum Teil recht schmierige Substanzen erhalten wurden. In die Reihe der letzteren dürften die voraussichtlich hoch molekularen, weiße oder gelbe amorphe Pulver bildenden Substanzen gehören, welche A. Kötz und O. Sevin<sup>1)</sup> aus Natrium-*p*-xylylen-mercaptid mit Hilfe von Dihalogenderivaten erhalten haben. Wir haben uns zunächst dem Studium der krystallisierenden Kondensationsprodukte des *p*-Xylylenmercaptans zugewandt.

Dieses hat ergeben, daß das *p*-Xylylenmercaptan sich in der Tat mit aromatischen Aldehyden unter Austritt von Wasser und Ringschlußbildung kondensiert, daß der Ringschluß in Parastellung erfolgt, ferner daß den sämtlichen, von uns dargestellten *p*-Xylylenmercaptalen nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen die Doppelformel gegeben werden muß. Dieses Verhalten haben wir nachgewiesen für die Kondensationsprodukte des *p*-Xylylen-sulfhydrats mit Benzaldehyd, mit *m*- und *p*-Toluylaldehyd, sowie mit *m*- und *p*-Oxy-benzaldehyd. All' den hierbei erhaltenen, prächtig krystallisierenden Substanzen liegt ein achtzehngliedriges, schwefelhaltiges Ringsystem zugrunde; sie können als cyclische Duplo-*p*-xylylenmercaptale der betreffenden Aldehyde bezeichnet werden. Dem *p*-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds muß demnach die folgende Konstitutionsformel gegeben werden:



<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem [N. F.] **64**, 518 [1901].

Das *p*-Xylylensulphydrat verhält sich also bei diesen Kondensationsreaktionen gerade so wie das Pentamethylensulphydrat, das sich nach Versuchen von Autenrieth und Geyer<sup>1)</sup> mit Aceton und Diäthylketon ebenfalls zu krystallisierenden Duploverbindungen kondensieren läßt. Daß Substanzen mit einem vielgliedrigen, schwefelhaltigen Ringsysteme verhältnismäßig leicht entstehen können, dürfte schon daraus hervorgehen, daß bei der Darstellung des flüssigen *o*-Xylylenmonosulfids aus *o*-Xylylenbromid und Schwefelkalium als Nebenprodukt auch das krystallisierende Duplo-*o*-xylylensulfid,



mit einem zehngliedrigen, schwefelhaltigen Ringsysteme gleichzeitig gebildet wird (Autenrieth und Hennings, Autenrieth und Brüning)<sup>2)</sup>.

Wie aus der obigen Formel des Duplo-*p*-xylylenmercaptals des Benzaldehyds zu ersehen ist, könnten die sämtlichen Duplo-*p*-xylylenmercaptale in zwei stereoisomeren Formen, nämlich in einer *cis*- und einer *trans*-Form, existieren. Trotz verschiedener dahin zielender Versuche haben wir aus den betreffenden Reaktionsgemischen bis jetzt immer nur ein krystallisierendes Kondensationsprodukt isolieren können.

Der achtzehngliedrige Ring der *p*-Xylylenmercaptale dürfte das vielgliedrigste heterocyclische Ringsystem sein, das zurzeit bekannt ist. Obgleich bei seiner Bildung Ringschluß in Parastellung erfolgt, tritt dieser verhältnismäßig leicht ein; auch ist die Ausbeute an den cyclischen *p*-Xylylenmercaptalen immer eine befriedigende gewesen. Der schwefelhaltige Ring ist zudem recht beständig. Naszierender Wasserstoff, wie Zink oder Zinn und Salzsäure, spalten aus den von uns dargestellten *p*-Xylylenmercaptalen weder Schwefelwasserstoff noch Mercaptan ab, und Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat und Wasserstoffsperoxyd, sprengen den schwefelhaltigen Ring ebenfalls nicht auf. Auch bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die Duplo-*p*-xylylenmercaptale nicht verändert, nur bei längerer Einwirkung von rauchender Salzsäure im Einschlußrohr bei 180° erleiden sie unter starker Verkohlung eine weiter gehende Zersetzung. Permanganat-Schwefelsäure-Gemisch führt sie in Tetrasulfone über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4249 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1388 [1902] und ebenda **36**, 183 [1903].

Durch Schütteln mit Benzoylchlorid und wäßriger Natronlauge läßt sich das *p*-Xylylsulphhydrat in sein schön krystallisierendes Dibenzolat,  $C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$  (1.4), überführen. Wie der eine von uns bei Versuchen mit anderen Mercaptanen schon wiederholt darauf hingewiesen hat, läßt sich die Schotten-Baumannsche Benzoylierungsmethode zum Nachweis der SH-Gruppe und zur Charakterisierung der Mercaptane in vielen Fällen mit Vorteil verwerten.

Der *p*-Xylylendithiodibenzyläther, nach einfacher Reaktion leicht erhältlich, liefert bei gemäßiger, nicht ganz zu Ende gehender Oxydation mit Kaliumpermanganat, ein Disulfoxyd, dem höchst wahrscheinlich die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$  zukommt, bei energisch ausgeführter Oxydation hingegen das entsprechende Disulfon.

Das Disulfoxyd ließ sich auch nach dem vor kurzem von O. Hinsberg angegebenen Verfahren leicht darstellen. — Das bereits erwähnte *p*-Xylylendibenzylidisulfon,  $C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$ , mit der 1.6-Stellung der beiden Sulfongruppen, ist in Übereinstimmung mit der Stofferschen Regel, gegen alkoholische Kalilauge beständig.

#### Experimenteller Teil.

A. Kötz (l. c.) hat über die Darstellung des *p*-Xylylsulphhydrates aus *p*-Xylylenbromid und Kaliumsulphhydrat keine näheren Angaben gemacht. Wir wollen daher das Verfahren, nach welchem wir gearbeitet haben, kurz beschreiben. Man sättigt eine frisch bereitete alkoholische Kalilauge, welche in 100 ccm 17-18 g Ätzkali enthält, unter guter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff und fügt zu der so erhaltenen Kaliumsulphhydratlösung (etwas mehr als 2 Mol. KSH) unter tüchtigem Umschütteln eine kochend heiße Lösung von 30 g reinem *p*-Xylylenbromid, in 450 ccm 95-prozentigem Alkohol gelöst, möglichst rasch hinzu; die angegebene Menge Alkohol genügt gerade, um in der Siedehitze das Xylylenbromid zu lösen. — Es tritt unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium sofort Reaktion ein; um diese zu Ende zu führen, kocht man das Reaktionsgemisch noch einige Minuten unter Rückfluß, dann wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser vermischt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Ätherauszug hinterläßt ein dickliches Öl, das mit viel verdünnter wäßriger Natronlauge gut durchgeschüttelt, dann zur Beseitigung des hierbei ungelöst bleibenden Monoäthyläthers des *p*-Xylylenglykols durch ein angefeuchtetes Filter gegossen wird. Aus dem klaren Filtrate macht man alsdann mit verdünnter Schwefelsäure das Mercaptan wieder frei, schüttelt es mit Äther aus und unterwirft es schließlich der Destillation im Vakuum. Unter einem Drucke von 18 mm geht hierbei zwischen 158—162° reines *p*-Xylylsulphhydrat über. Die Ausbeute an Mercaptan beträgt in der Regel 40—50% der Theorie; beispielsweise erhielten wir aus 50 g *p*-Xylylenbromid 14.5 g reines *p*-Xylylenmercaptan.

Wir haben das *p*-Xylylenmercaptan als eine klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die auch beim Stehenlassen in Eis keine große Neigung zeigte, fest zu werden.

Will man den bei der Darstellung des Mercaptans den fast immer sich bildenden Monoäthyläther des *p*-Xylylenglykols rein abscheiden, so schüttelt man die beim Stehenlassen der wäßrig-alkalischen Lösung des Mercaptans sich abscheidenden Öltröpfchen mit wenig Äther aus und unterwirft den beim Eindunsten der Ätherlösung bleibenden Rückstand der Destillation. Hierbei geht der Monoäthyl-*p*-xylylenglykoläther als eine farblose, angenehm riechende, bei 250—252° unzersetzt siedende Flüssigkeit über.

0.1135 g Sbst.: 0.2990 g CO<sub>2</sub>, 0.8260 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.24, H 8.50.

Gef. » 71.85, » 8.27.

Dibenzoat des *p*-Xylylensulphydrats, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>.S.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, erhalten durch Schütteln von *p*-Xylylensulphydrat, Benzoylchlorid und übersättigter Natronlauge; es krystallisiert aus Aceton in großen, schön ausgebildeten, bei 135° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol und in Äther ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol, warmem Aceton und in siedendem Alkohol aber leicht löslich sind.

0.2028 g Sbst.: 0.2426 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. S 16.95. Gef. S 16.46.

0.0952 g Sbst.: Lösungsmittel: Naphthalin 10 g; Gefrierpunktserniedrigung 0.18°.

Ber. Mol.-Gew. 378. Gef. 370.

*p*-Xylylen-dithiodibenzyläther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>.S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (1.4).

Man löst metallisches Natrium (2 At.) in absolutem Alkohol auf, fügt erst ein Mol. reines Xylylensulphydrat und dann unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Benzylchlorid (2 Mol.) hinzu. Schon in der Kälte tritt Reaktion ein, die durch kürzeres Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibt dann der *p*-Xylylendithiodibenzyläther zurück, der schließlich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmp. 65° erhalten wird. Er ist in Aceton, Äther, Benzol und in siedendem Alkohol leicht löslich, während er von kaltem Alkohol nur wenig gelöst wird.

0.1212 g Sbst.: 0.1574 g SO<sub>4</sub>Ba. -- 0.1492 g Sbst.: Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung 0.31°.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 18.30. Gef. S 17.86.

Ber. Mol.-Gew. 350. Gef. 336.

*p*-Xylylen-dibenzylsulfon,  $C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$  (1.4).

Die Lösung des *p*-Xylylendithiodibenzyläthers in wenig warmem Benzol wird mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssiger gesättigter Kaliumpermanganatlösung längere Zeit gründlich geschüttelt. Die Oxydation des Dithioäthers vollzieht sich langsam und ist erst dann beendet, wenn die Permanganatlösung auch bei längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird; erst dann wird der abgeschiedene Braunstein abgesaugt und in schwefeliger Säure gelöst. Der weiße Rückstand, der hierbei bleibt, besteht im wesentlichen aus dem Disulfon, dem aber meist geringe Mengen von *p*-Xylylen-dibenzylsulfoxyd und von Ausgangsmaterial beigemischt sind. Um die letzteren Stoffe zu entfernen, kocht man den erhaltenen weißen Rückstand mit Aceton gründlich aus, wobei das Disulfon, meist schon analysenrein, zurückbleibt.

0.1147 g Sbst.: 0.1262 g  $SO_4Ba$ .

$C_{22}H_{22}O_4S_2$ . Ber. S 15.48. Gef. S 15.11.

Das *p*-Xylylendibenzylsulfon bildet ein weißes, bei 292—294° unter Braunfärbung schmelzendes Pulver, das in Wasser und in den bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine klare Lösung, aus der es beim Eingießen in viel Wasser wieder unverändert ausgefällt wird. Auch durch kochende alkoholische Kalilauge wird es nicht verändert.

*p*-Xylylen-dibenzylsulfoxyd,  $C_6H_4(CH_2 \cdot SO \cdot C_7H_7)_2$  (1.4).

Man löst 2 g *p*-Xylylendithiodibenzyläther unter Erwärmen in soviel Eisessig, daß die Lösung beim Abkühlen klar bleibt, fügt dann etwas mehr als die berechnete Menge 30-prozentiges Wasserstoffsulfoxyd hinzu und läßt 24 Stunden kalt stehen. Alsdann verdünnt man dieses Gemisch mit viel Wasser und löst den sich hierbei abscheidenden schneeweißen Niederschlag, nach dem Auswaschen, in heißem Alkohol. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Disulfoxyd in feinen, sternförmig angeordneten Krystallnadelchen ab, die bei 232—233° scharf schmelzen. Es ist in heißem Aceton, in Alkohol, Chloroform und Eisessig löslich, in Wasser, Äther und Benzol so gut wie unlöslich.

0.1044 g Sbst.: 0.1268 g  $SO_4Ba$ .

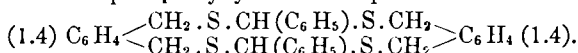
$C_{22}H_{22}O_2S_2$ . Ber. S 16.77. Gef. S 16.68.

Das *p*-Xylylendibenzylsulfoxyd haben wir auch, wie bereits erwähnt wurde, bei der unvollständigen Oxydation des *p*-Xylylendithiodibenzyläthers mit Kaliumpermanganat neben dem Disulfon erhalten. Wird der sich hierbei ausscheidende Braunstein mit Aceton

ausgekocht und die abfiltrierte Lösung in Eis gestellt, so erhält man ein weißes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton den Schmelzpunkt des nach der Hinsbergschen Methode dargestellten Disulfoxyds von 231—232° zeigte. Das Ergebnis einer Schwefelbestimmung der fraglichen Substanz bestätigte weiterhin diese Annahme.

Berechnet für das Disulfoxyd S. 16.77. Gef. S 16.32.

Cyclisches Duplo-*p*-xylylenmercaptopal des Benzaldehyds.



In ein klares Gemisch aus 4 g *p*-Xylylsulphydrat (1 Mol.) und 3 g frisch destilliertem Benzaldehyd (1 Mol.) leitet man unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas ein; es tritt fast augenblicklich Reaktion ein, die schon nach wenigen Minuten beendet ist. Man erhält eine weiße, dickliche Masse oder eine solche von mehr pulvriger Konsistenz. Zur Entfernung des gelösten Chlorwasserstoffs schüttelt man das erhaltene Reaktionsprodukt entweder wiederholt mit Wasser aus, oder man saugt Luft durch dasselbe. Erst dann erwärmt man es mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelinde, um die stets anhaftenden schmierigen Beimengungen zu beseitigen; falls es notwendig ist, wiederholt man das Erwärmen mit neuen Mengen Alkohol noch 2- oder 3-mal, d. h. so oft, bis das Duplo-*p*-xylylenmercaptopal des Benzaldehyds ein rein weißes, sandiges Pulver bildet. Dieses wird dann abfiltriert, in wenig warmem Chloroform gelöst, diese Lösung mit etwa der gleichen Menge Alkohol überschichtet und in einer Kältemischung längere Zeit stehen gelassen. Hierbei krystallisiert das Duplo-*p*-xylylenmercaptopal des Benzaldehyds in silberglänzenden, schön ausgebildeten Blättchen aus, während Verunreinigungen in der Mutterlauge gelöst bleiben. Um größere Krystalle zu erhalten, kann man die zuerst erhaltenen nochmals aus Chloroform umkrystallisieren.

0.1140 g Subst.: 0.2899 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1092 g Subst.: 0.1960 g SO<sub>4</sub>Ba. — Subst.: 0.1397 g; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 1. 0.20°, 2. 0.19°.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 69.70, H 5.47, S 24.83.

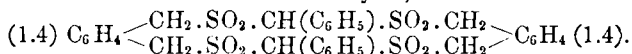
Gef. » 69.36, » 5.83, » 24.64.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 516. Gef. 488, 513.

Das Duplo-*p*-xylylenmercaptopal des Benzaldehyds schmilzt scharf und ohne Zersetzung bei 248—249°; es ist in Wasser unlöslich und auch in Alkohol, Aceton und Äther selbst beim Erwärmen nur in Spuren löslich. Am reichlichsten wird es von Chloroform und von heißem Benzol gelöst. Mit Wasserdämpfen ist es weder flüchtig, noch wird es durch dieselben zersetzt. Man kann es daher wieder

quantitativ aus dem Rückstande zurückgewinnen, der bleibt, wenn man nach seiner Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin das letztere mit Wasserdämpfen übergetrieben hat.

Tetrasulfon des Duplo-*p*-xylylenmercaptals des Benzaldehyds,



Das im Vorhergehenden beschriebene *p*-Xylylenmercaptal wird in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und diese Lösung mit überschüssiger gesättigter Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von Schwefelsäure gründlich geschüttelt. Der Braunstein, der sich hierbei ausscheidet und der das entstandene Tetrasulfon enthält, wird ausgewaschen, erst getrocknet und alsdann in schwefliger Säure gelöst; hierbei bleibt das Tetrasulfon ungelöst, das nach dem Auswaschen und Trocknen in heißem Chloroform gelöst wird. Läßt man diese Lösung, mit Alkohol überschichtet, in Eis stehen, so krystallisiert das Tetrasulfon in feinen, über 300° schmelzenden, prismatischen Nadelchen aus.

0.0640 g Sbst.: 0.0957 g SO<sub>4</sub>Ba.

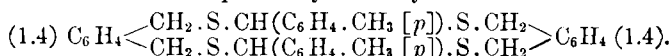
C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 19.95. Gef. S 20.51.

Das Tetrasulfon ist in heißem Chloroform ziemlich leicht löslich, wird aber von Alkohol und Aceton selbst beim Kochen nur wenig gelöst. Die Wasserstoffatome der beiden  $\begin{array}{l} \cdot \text{SO}_2 \\ \cdot \text{SO}_2 \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ -Gruppen des Tetrasulfons sind im Unterschiede zum Disulfon des entsprechenden *o*-Xylylenderivate (Autenrieth und Hennings<sup>1)</sup>) durch Brom nicht ersetzbar; wenigstens konnte selbst bei längerem Erhitzen des Tetrasulfons mit viel Bromwasser das Ausgangsmaterial fast quantitativ wieder zurückgewonnen werden; eine Schwefelbestimmung der wiedergewonnenen Substanz zeigte, daß Bromierung nicht eingetreten war.

0.075 g Sbst.: 0.1105 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 19.95. Gef. S 20.22.

Cyclisches Duplo-*p*-xylylenmercaptal des *p*-Toluylaldehyds.



Man leitet in die klare Mischung aus 4 g *p*-Xylylsulphydrat (1 Mol.) und 3.4 g *p*-Toluylaldehyd (etwas mehr als 1 Mol.) unter guter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1388 [1902].



Kondensation ist in wenigen Minuten beendigt; zweckmäßig läßt man das Gemisch noch 2—3 Stunden im geschlossenen Gefäße stehen, wobei es sich in der Regel schwach braun färbt; dann entfernt man den gelösten Chlorwasserstoff durch Einblasen von Luft und Schütteln mit Wasser und erwärmt schließlich wiederholt mit wenig Alkohol ganz gelinde und so lange, bis das Xylylenmercaptopal ein weißes, sandiges Pulver bildet. Dieses nimmt man in einer zur Lösung gerade nötigen Menge von warmem Chloroform auf, überschichtet diese Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol und läßt so einige Stunden in einer Kältemischung ruhig stehen. Hierbei krystallisiert das Duplo-*p*-xylylenmercaptopal des *p*-Toluylaldehyds nahezu quantitativ in kleinen, schön ausgebildeten Prismen aus, die scharf bei 266° schmelzen. Es ist in heißem Chloroform, in Benzol und geschmolzenem Naphthalin leicht löslich, in Alkohol, Äther und Aceton hingegen fast unlöslich.

0.1376 g Sbst.: 0.3535 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1216 g Sbst.: 0.2106 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 70.53, H 5.92, S 23.55.

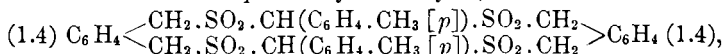
Gef. » 70.07, » 6.37, » 23.78.

Molekulargewichtsbestimmung.

0.1372 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.18°.

C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>S<sub>4</sub>. Ber. 544. Gef. 533.

Tetrasulfon des Duplo-*p*-xylylenmercaptopals des  
*p*-Toluylaldehyds,

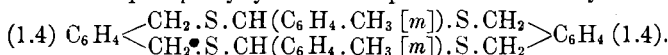


erhält man durch Oxydation der Benzollösung des im Vorhergehenden beschriebenen Mercaptopals mit Permanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure; es wird durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton unter Zusatz von Wasser rein erhalten und schmilzt bei 280—282° unter Zersetzung. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Tetrasulfon unlöslich; am leichtesten wird es von heißem Chloroform und viel heißem Aceton gelöst.

0.1172 g Sbst.: 0.1670 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>S<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. S 19.09. Gef. S 19.54.

Cyclisches Duplo-*p*-xylylenmercaptopal des *m*-Toluylaldehyds,



Die Kondensation des *p*-Xylylensulphydrats (1 Mol.) mit dem *m*-Toluylaldehyd (1 Mol.) verläuft gerade so glatt wie die im Vorher-

gehenden beschriebene Reaktion mit dem *p*-Toluylaldehyd. Wird das durch gelindes Erwärmen mit Alkohol körnig gewordene Reaktionsprodukt in warmem Chloroform gelöst und diese Lösung mit Alkohol überschichtet, so erhält man das *p*-Xylylenmercaptal des *m*-Toluylaldehyds in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallnadeln, die bei 219—220° scharf und ohne Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an dem Mercaptal ist fast die theoretische. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das beschriebene Derivat des *p*-Toluylaldehyds.

0.1158 g Sbst.: 0.2000 g SO<sub>4</sub>Ba.

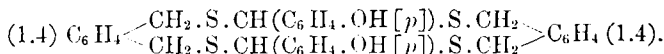
C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 23.55. Gef. S 23.80.

Molekulargewichtsbestimmung.

0.1040 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.14°.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub>. Ber. 544. Gef. 520.

Cyclisches Duplo-*p*-xylylenmercaptal des  
*p*-Oxy-benzaldehyds,



Der Versuch mit dem *p*-Oxybenzaldehyd wurde insofern etwas anders angestellt, als diesmal in ätherischer Lösung gearbeitet werden mußte.

Man mischt 3 g *p*-Xylylensulfhydrat (1 Mol.), 2.4 g *p*-Oxybenzaldehyd (etwas mehr als 1 Mol.) und 12 g absoluten Äther und erwärmt dieses Gemisch gelinde, so daß eine klare Lösung erhalten wird, in die man dann trocknes Chlorwasserstoffgas einleitet, und zwar muß das Einleiten des letzteren längere Zeit fortgesetzt werden. Die Reindarstellung dieses Mercaptals erfährt eine kleine Abänderung dahin, daß man das Reaktionsprodukt, nachdem Äther und Salzsäure entfernt sind, erst mit eiskaltem Alkohol schüttelt, dann den hierbei ungelöst bleibenden Anteil in möglichst wenig heißem Aceton löst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und das klare Filtrat unter Umschütteln mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Auf diese Weise erhält man, besonders bei längerem Stehenlassen in Eis, schön ausgebildete Prismen die bei 262—264° unter Zersetzung schmelzen.

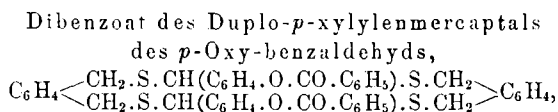
0.1001 g Sbst.: 0.2395 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O. — 0.0931 g Sbst.: 0.1572 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 65.64, H 5.15, S 23.38.

Gef. » 65.25, » 5.64, » 23.18.

Das Duplo-*p*-xylylenmercaptal des *p*-Oxybenzaldehyds ist in Aceton, Alkohol und Chloroform beim Erwärmen leicht löslich, in

Benzol und Äther ist es dagegen unlöslich. Von kalter wäßriger Alkalilauge wird es nur sehr langsam gelöst; beim Erwärmen löst es sich klar auf und fällt beim Ansäuern der Lösung wieder aus.

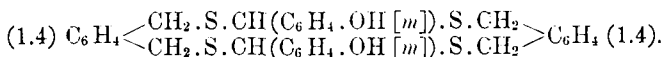


wird aus der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindung nach der Methode von Schotten-Baumann erhalten und zwar als eine krümelige Masse, die zunächst zur Beseitigung von Verunreinigungen mit Alkohol gelinde erwärmt, dann in heißem Chloroform gelöst wird. Läßt man diese Lösung, mit viel Alkohol überschichtet, in Eis stehen, so scheidet sich das Dibenzoat in feinen Prismen vom Schmp. 233° ab. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in heißem Aceton und unlöslich in Alkohol und Äther.

0.0956 g Sbst.: 0.1180 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.1116 g Sbst.: 10 g Naphthalin;  
Gefrierpunktserniedrigung: 0.10°.

C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 16.95. Gef. S 16.95.  
Mol.-Gew. Ber. 756. Gef. 781.

Cyclisches Duplo-*p*-xylylenmercaptal des  
*m*-Oxy-benzaldehyds.



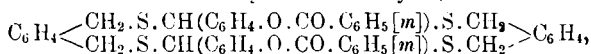
Man löst *p*-Xylylensulphydrat und *m*-Oxybenzaldehyd, im Verhältnisse gleicher Moleküle, in wenig Äther unter Erwärmen auf und leitet in die so erhaltene klare Lösung Chlorwasserstoff ein. Wie bei dem entsprechenden Versuche mit *p*-Oxybenzaldehyd tritt auch hierbei erst bei längerem Einleiten von Salzsäuregas Reaktion ein, und zwar dann ziemlich plötzlich und meist unter schwacher Rotfärbung des Gemisches. Die Reindarstellung dieses Mercaptals geschieht genau in der für das *p*-Oxybenzaldehyd-Derivat angegebenen Weise. Die Ausbeute ist gut; aus 2 g *p*-Xylylensulphydrat wurden bei einem Versuche 1.7 g reines krystallisiertes Mercaptal erhalten.

0.1344 g Sbst.: 0.2304 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.2005 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.27°.

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Ber. S 23.38. Gef. S 23.53.  
Mol.-Gew. Ber. 548. Gef. 516.

Das Duplo-*p*-xylylenmercaptal des *m*-Oxybenzaldehyds krystallisiert in schneeweißen, langen Prismen, die bei 251—252° unter schwacher Braunfärbung schmelzen. Es ist in Aceton und heißem Alkohol ziemlich leicht, in Chloroform schwer löslich und in Äther unlöslich.

Dibenzoat des Duplo-*p*-xylylenmercaptals  
des *m*-Oxy-benzaldehyds,



nach Schotten-Baumann erhalten, krystallisiert aus der heißen Acetonlösung auf Zusatz von Wasser in glänzenden, weißen, bei 169° schmelzenden Prismen, die in kaltem Alkohol und in Äther schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Aceton und Chloroform leicht löslich sind.

0.1830 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.18°.

Mol.-Gew. Ber. 756. Gef. 712.

### 633. W. Autenrieth und Fritz Beuttel:

#### Über vielgliedrige schwefelhaltige cyclische Verbindungen und über Metaringschluß.

[Mitteilung aus der Med. Abt. des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

Die wider Erwarten so glatt verlaufenden Kondensationen des *p*-Xylylsulfhydrats mit aromatischen Aldehyden<sup>1)</sup>, wobei unter Austritt von Wasser cyclische *p*-Xylylenmercaptale entstehen, veranlaßten uns, die entsprechenden Versuche mit dem *m*-Xylylsulfhydrat auszuführen. Nach vielen vergeblichen Bemühungen, mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden derartige Kondensationsreaktionen zu verwirklichen und zu leicht isolierbaren Körpern zu gelangen, fanden wir schließlich in dem Aceton eine Substanz, welche mit dem *m*-Xylylsulfhydrat unter dem Einfluß von trockenem Chlorwasserstoffgas ein schön krystallisierendes Kondensationsprodukt lieferte. Die nähere Untersuchung des letzteren zeigte, daß in der Tat zwischen dem Aceton und dem *m*-Xylylsulfhydrat nach Art der Mercaptolbildung Reaktion eingetreten war, und daß dem entstandenen cyclischen *m*-Xylylenmercaptol des Acetons nach dem Befunde bei der Molekulargewichtsbestimmung die Doppelformel gegeben werden muß. Die Reaktion findet demnach durch die folgende Gleichung ihren richtigen Ausdruck:

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Abhandlung.