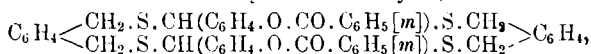


Dibenzoat des Duplo-*p*-xylylenmercaptals
des *m*-Oxy-benzaldehyds,



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:

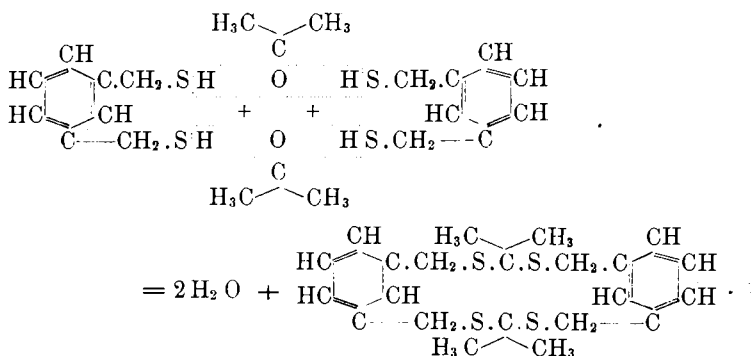
Über vielgliedrige schwefelhaltige cyclische Verbindungen und über Metaringschluß.

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

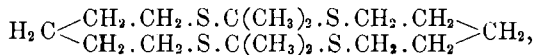
(Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

Die wider Erwarten so glatt verlaufenden Kondensationen des *p*-Xylylsulfhydrats mit aromatischen Aldehyden¹⁾, 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:

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.



Diese Substanz muß als Duplo-*m*-xylylenmercaptol des Acetons bezeichnet werden. Es liegt ihr wie dem Pentamethylenmercaptol des Acetons¹⁾,



ein sechzehngliedriges Ringsystem zugrunde. Es besteht überhaupt eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Pentamethylen- und dem *m*-Xylylen-sulphydrat, insofern beide Mercaptaue ihre SH-Gruppen in der 1.5-Stellung enthalten und sich beide nur mit Ketonen, nicht aber mit aromatischen Aldehyden zu krystallisierenden Kondensationsprodukten vereinigen lassen.

Experimenteller Teil.

m-Xylylen-sulphydrat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{SH})_2$ (1.3),

wurde zuerst von A. Kötze²⁾ aus *m*-Xylylenbromid mittels einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat erhalten. Wir haben bei der Darstellung dieses Mercaptans die für das *p*-Xylylenmercaptan gegebene Vorschrift genau befolgt, nur mit dem Unterschiede, daß wir zur Lösung von 30 g *m*-Xylylenbromid nur 120 ccm siedenden Alkohol nötig hatten. Obleich wir die Bildung eines dem Monoäthyläther des *p*-Xylylenglykols entsprechenden *m*-Derivats nicht direkt nachgewiesen haben, haben wir das rohe Mercaptan vor der Destillation über sein Natriumsalz gereinigt, um ganz reines *m*-Xylylen-sulphydrat zu erhalten. Dieses wurde hierbei in einer Ausbeute von etwa 45% erhalten; es destillierte, entsprechend den Angaben von A. Kötze, unter einem Druck von 15 mm bei 157–158°, unter einem solchen von 25 mm zwischen 168–170° über. *m*-Xylylen-sulphydrat bildet eine

¹⁾ W. Autenrieth und A. Geyer, diese Berichte **41**, 4249 [1908].

²⁾ Diese Berichte **33**, 729 [1900].

farblose, nicht fluoreszierende, schwach mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit, die an der Luft ziemlich beständig ist und auf jeden Fall keine große Neigung zur Di- bzw. Polysulfidbildung zeigt. Es ist uns nicht geglückt, ein einheitlich zusammengesetztes Bleimercaptid zu isolieren, als wir die alkoholischen Lösungen von *m*-Xylylensulfhydrat und Bleiacetat zusammenbrachten.

Dibenzoat des *m*-Xylylen-sulfhydrats, $C_6H_4(CH_2.S.CO.C_6H_5)_2$ (1.3), wird aus dem *m*-Xylylensulfhydrat nach der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode mit quantitativer Ausbeute erhalten. Da es sich hierbei nicht als ein krümeliges, leicht abfiltrierbares Pulver, sondern in fein verteilterm Zustand abscheidet, wird es der alkalischen Flüssigkeit mit Äther entzogen; der aus der Ätherlösung bleibende, meist dickflüssige Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung längere Zeit mit Tierkohle erhitzt, dann das klare Filtrat im Vakuum langsam eingedunstet. Nur auf diese Weise erhält man das Dibenzoat schön kristallisiert, nämlich in zentimeterlangen, sternförmig angeordneten Prismen, die bei 52.5° schmelzen, also über 80° niedriger als das isomere *p*-Derivat. Es ist in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich.

0.1788 g Sbst.: 0.2204 g SO_4Ba . — 0.1475 g Sbst.: Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.28° .

$C_{22}H_{18}O_2S_2$. Ber. S 16.95. Gef. S 16.92.

Mol.-Gew. Ber. 378. Gef. 369.

m-Xylylen-dithiodibenzyläther, $C_6H_4(CH_2.S.C_7H_7)_2$ (1.3), wird aus dem *m*-Xylylensulfhydrat nach dem für das isomere *p*-Derivat angegebenen Verfahren leicht erhalten; er kristallisiert aus Alkohol in weißen, silberglänzenden, bei 48° schmelzenden Schuppen, die in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1475 g Sbst.: 0.1985 g SO_4Ba . — 0.1310 g Sbst.: Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.27° .

$C_{22}H_{22}S_2$. Ber. S 18.30. Gef. S 18.47.

Mol.-Gew. Ber. 350. Gef. 340.

Durch Schütteln der Benzollösung des *m*-Xylylendithiodibenzyläther mit einem Überschuß gesättigter Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure wird der Äther in das *m*-Xylylen-dibenzylsulfon, $C_6H_4(CH_2.SO_2.C_7H_7)_2$ (1.3) übergeführt. Durch Lösen in siedendem Aceton und Zufügen von Wasser bis zur Trübung erhält man das Disulfon in feinen, sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp. 225° . Es ist in heißem Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol und Benzol weniger leicht löslich, während es in Äther, sowie in Wasser unlöslich ist.

0.1123 g Sbst.: 0.1282 g SO_4Ba .

$C_{22}H_{22}O_4S_2$. Ber. S 15.48. Gef. S 15.67.

Duplo-*m*-xylylenmercaptol des Acetons (Formel s. S. 4358).

Man leitet in ein Gemisch aus 3 g *m*-Xylylensulphydrat (1 Mol.) und 1.4 g reinstem, frisch destilliertem Aceton (etwas mehr als 1 Mol.) einige Minuten unter guter Kühlung trocknen Chlorwasserstoff ein und läßt dann das hierbei dicklich gewordene Reaktionsgemisch mehrere Stunden im verschlossenen Kölbchen in Eis stehen; hierbei wird es vollkommen fest. Zur Entfernung des gelösten Chlorwasserstoffs wird Luft durchgesaugt, dann wird das Reaktionsprodukt 2—3-mal mit wenig Alkohol gelinde erwärmt, damit stets anhaftende schmierige Nebenprodukte in Lösung gehen, und der hierbei ungelöst bleibende Anteil schließlich in möglichst wenig heißem Chloroform gelöst. Läßt man diese Lösung, mit Alkohol überschichtet, in der Kälte stehen, so krystallisiert das Duplo-*m*-xylylenmercaptol des Acetons in schneeweißen, kleinen Prismen aus; diese schmelzen scharf bei 254° und zwar ohne Zersetzung. Es ist in Benzol, Aceton und heißem Chloroform leicht löslich, in Alkohol, Äther und Petroläther nahezu unlöslich. Die Ausbeute an Duplo-*m*-xylylenmercaptol des Acetons ist recht befriedigend, denn sie beträgt 40—50% der Theorie.

0.1550 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.1046 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 0.2535 g SO₄Ba. — 0.1374 g Sbst.; Lösungsmittel: 10 g Naphthalin; Gefrierpunktserniedrigung: 0.23°.

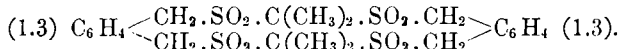
C₂₂H₂₈S₄. Ber. C 62.80, H 6.70, S 30.50.

Gef. » 62.35, » 7.54, » 30.28.

Mol.-Gew. Ber. 420. Gef. 418.

Das Duplo-*m*-xylylenmercaptol des Acetons ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; es kann daher aus dem Rückstand, der bleibt, wenn man nach der Molekulargewichtsbestimmung das Naphthalin mit Wasserdämpfen verflüchtigt hat, quantitativ zurückgewonnen werden. Der sechszehngliedrige Ring des Mercaptols ist gegen alkoholische Kalilauge, gegen naszierenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure und Wasserstoff-superoxyd beständig.

Tetrasulfon des *m*-Xylylenmercaptols des Acetons,



Durch energische Oxydation der im Vorhergehenden beschriebenen Verbindung, die erst mit wenig Wasser angerührt wird, mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erhält man dieses Tetrasulfon in guter Ausbeute. Es bildet ein weißes, krystallinisches, in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliches

Pulver, das über 300° schmilzt. Es bleibt beim Auflösen des bei der Oxydation sich ausscheidenden Braunsteins in schwelliger Säure als weißes Pulver zurück, das aber trotz gründlichen Auswaschens mit Salzsäure etwas Mangan zurückhält. Um dieses zu beseitigen und das Tetrasulfon rein zu erhalten, löst man die noch manganhaltige, trockne Substanz in kalter, konzentrierter Schwefelsäure auf und gießt dann diese, meist nur schwach gefärbte Lösung in viel eiskaltes Wasser. Hierdurch wird das Tetrasulfon unverändert und zwar völlig manganfrei als weißes, sandiges Pulver gefällt. Analyse des so gereinigten Tetrasulfons:

0.1168 g Sbst.: 0.2008 g SO₄Ba.

C₂₂H₂₈O₈S₄. Ber. S 23.38. Gef. S 23.60.

Da die Substanz in allen bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte ihr Molekulargewicht nicht ermittelt werden. In Analogie mit den Trithioaldehyden und Trithioketonen, welche unter denselben Bedingungen, also durch Permanganat-Oxydation, entsprechende Trisulfone liefern, darf wohl mit Recht angenommen werden, daß auch bei der Oxydation des cyclischen *m*-Xylylenmercaptols des Acetons das Doppelmolekül, also der sechzehngliedrige Ring, erhalten bleibt.

634. Jul. Obermiller: Über den Nachweis von *ortho*- und *para*-ständigen Sulfoxygruppen bei Phenol-sulfonsäuren.

[Dritte¹⁾ Mitteilung über die Sulfonsäuren des Phenols.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

Bekanntlich werden Phenole wie auch Aniline bei der Behandlung mit Halogenen, wozu am besten Brom sich eignet, ganz allgemein in ihre 2.4.6-Trihalogen-derivate umgewandelt, wobei die in den betreffenden 2-, 4- oder 6-Stellungen etwa sich befindlichen Sulfoxy- oder Carboxylgruppen in Form von Schwefelsäure bzw. von Kohlensäure abgespalten werden. Die in dem speziellen Fall der Sulfonsäuren sich abspaltende Schwefelsäure kann nun sehr leicht in Form von Bariumsulfat zur Wägung gebracht werden, und man ist dadurch in die Lage versetzt, auf analytischem Wege quantitativ festzustellen, wie viel solche Sulfoxygruppen in *ortho*- bzw. in *para*-Stellung sich befinden haben.

Leider sind aber die hiernach zu erhaltenden Resultate nicht ohne weiteres ganz einwandfrei. Wie ich im Falle der Phenolsulfonsäuren nämlich feststellen konnte, findet eine glatte Abspaltung der

¹⁾ Vergl. diese Berichte **40**, 3623 [1907] und **41**, 696 [1908].