

### 57. Emil Fromm und Heinrich Jörg: Abkömmlinge des Monothio-äthylenglykols.

[Aus d. Institut f. medicin. Chemie d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1924.)

Nach Bennett<sup>1)</sup> gewinnt man  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dioxy-diäthylendisulfid,  $[\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}]_2$ , aus Äthylenchlorhydrin und Natriumdisulfid. Dies ist die beste Art zur Darstellung dieses Stoffes. Das Äthylenchlorhydrin, welches zu den Versuchen verwendet wurde, verdanken wir der Güte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Monothio-äthylenglykol,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$  (I), wird am besten durch Reduktion von Dioxy-diäthylendisulfid dargestellt. Mit Natronlauge und Benzoylchlorid liefert es ein Dibenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (II).

Wie alle Mercaptane mußte sich auch das Monothio-äthylenglykol mit Carbonylverbindungen zu Mercaptalen oder Mercaptolen kondensieren lassen. Das haben bereits Delépine und Eschenbrenner<sup>2)</sup> versucht, haben aber dabei als Kondensationsmittel in der üblichen Weise Chlorwasserstoff angewendet. So ist die Kondensation zwischen dem Mercaptan und Aceton zwar eingetreten, doch hat sich aus dem Dioxymercaptol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$ , sofort das Dichlormercaptol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})_2$ , gebildet, welches sich zum Dichlorsulfonal hat oxydieren lassen. Um dieser Verwicklung aus dem Wege zu gehen, wurde als Kondensationsmittel entwässertes Natriumsulfat angewendet, und so ist aus Monothio-äthylenglykol und Benzaldehyd das gesuchte Dioxyäthylmercaptol des Benzaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$  (III), erhalten worden.

Mit Benzylchlorid bildet das Monothio-äthylenglykol das  $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (IV). Dasselbe Sulfid kann auch aus Benzylmercaptid und Äthylenchlorhydrin oder aus Benzylmercaptan und Äthylenoxyd gewonnen werden. Schützt man die Carbinolgruppe durch Benzoylieren, so kann das Benzoat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (V) durch Oxydation in das  $\beta$ -Benzoyloxäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (VI), verwandelt werden. Bei einem Versuche, aus diesem Sulfon durch Verseifung mit Natriumalkoholat das freie  $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon darzustellen, wurde dessen Äthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (VII), erhalten. Die Verseifung mit wäßrigem Alkali liefert das gesuchte  $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  (VIII).

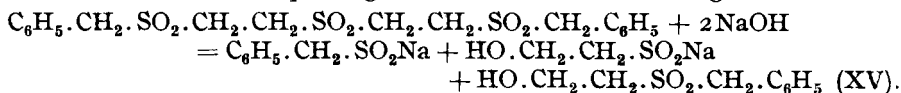
Dithio-diglykol oder  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dioxy-diäthylendisulfid  $[\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}]_2$ , das dem Monothio-äthylenglykol entsprechende Disulfid, ist durch die Untersuchungen von Guthrie<sup>3)</sup> und Bennett bekannt geworden. Als zweiwertiger Alkohol gibt das Dithio-diglykol ein Dibenzoat  $[\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$  (IX), welches aber nicht krystallisiert. Nach Bennett geht das Dioxy-diäthylendisulfid beim Kochen mit konz. Salzsäure in  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthylendisulfid,  $[\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}]_2$ , über. In diesem Stoff lassen sich die Chloratome sowohl durch Mercaptan als auch durch Schwefel ersetzen. So liefert es mit Benzylmercaptan das  $\beta$ ,  $\beta'$ -Bis-benzylmercapto-äthylendisulfid,  $[\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)]_2$  (X).

<sup>1)</sup> Soc. **119**, 418—425 [1921].      <sup>2)</sup> Bl. [4] **33**, 703.

<sup>3)</sup> A. **119**, 91 [1861], **121**, 108 [1862].

Mit Na-Sulfid entsteht das cyclische Diäthylens-trisulfid-1.2.5 (XI), das auch aus Dichlor-diäthylsulfid durch Umsetzung mit Natriumdisulfid erhalten werden kann. Dieses Trisulfid läßt sich zum entsprechenden Mercaptan, dem Trithio-diglykol,  $\text{HS}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$  (XII), reduzieren, das mit Benzylchlorid in das  $\beta, \beta'$ -Bis-benzylmercapto-diäthylsulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (XIII), übergeht. Derselbe Stoff entsteht durch Umsetzung des  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylsulfids mit Benzylmercaptid. Oxydation führt zum  $\beta, \beta'$ -Dibenzylsulfondiäthylsulfon,  $\text{SO}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (XIV), das mit dem von Fromm und Ungar<sup>4</sup>) aus  $\beta, \beta'$ -Bis-benzylmercapto-äthylsulfon dargestellten identisch ist.

Dieses Trisulfon hat drei Sulfogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen. Es war interessant zu untersuchen, ob die Stuffersche Regel<sup>5</sup>) auch auf diesen Stoff anwendbar ist. Diese Regel lautet: „1. Alle diejenigen Sulfone sind verseifbar, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfogruppen befinden. 2. Verseifbar sind ferner solche Sulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen an dem einen ein bzw. zwei Sulfon-Reste, an dem andern eine stark negative Gruppe (Carboxyl oder Chlor) gebunden sind.“ Nach dieser Regel müßte das vorliegende Trisulfon durch Alkalien an zwei Stellen gespalten werden. Dies ist tatsächlich der Fall: Bei der Verseifung werden zwei Äquivalente Lauge verbraucht. Statt dreier Spaltprodukte wurden indessen nur zwei Derivate derselben, nämlich Benzylsulfon und reichlich  $[\beta\text{-Benzoyloxy-äthyl}]\text{-}\alpha\text{-benzylsulfon}$  erhalten. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:



Die drei in der Gleichung aufgeführten Spaltprodukte vermindern sich auf zwei, weil der Nachweis so geführt wurde, daß die Spaltungsprodukte in der alkalischen Lösung mit Benzylchlorid weiter erhitzt wurden. Die Benzylsulfinsäure wird auf diese Art in Dibenzylsulfon,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ , die  $\beta$ -Oxyäthyl-sulfinsäure in  $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzylsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , umgewandelt.

So entsteht bei dieser Spaltung und Nachbehandlung zweimal  $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzylsulfon. Auch dieser Stoff wurde nicht als solcher, sondern in Gestalt seines Benzoates (VI) aus der alkalischen Lösung herausgeholt. Und so erhält man in der Tat reichliche Mengen  $[\beta\text{-Benzoyloxy-äthyl}]\text{-}\alpha\text{-benzylsulfon}$ .

Die Destillation des Dithiodiglykols mit wasserentziehenden Mitteln liefert in nicht sehr durchsichtiger Reaktion Diäthylendisulfid, während gleichzeitig ein Teil verkohlt:  $[\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}]_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{S}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_2\text{S}$  (XVI) + O.

### Beschreibung der Versuche.

#### Monothio-äthylenglykol (I).

a) Dioxy-diäthylsulfid wird in Alkohol gelöst und mit einem Überschuß wenig verd. Schwefelsäure versetzt. In diese Mischung wird allmählich Zinkstaub eingetragen und das Gemisch über Nacht bei etwa 40° stehengelassen.

<sup>4</sup>) B. 56, 2287, 2289 [1923].

<sup>5</sup>) B. 26, 1125 [1893].

Am Morgen wird abfiltriert, die Mineralsäure mit Soda neutralisiert und abermals abfiltriert. Aus der Lösung kann durch Fraktionieren im Vakuum das Mercaptan erhalten werden. Siedepunkt bei 18 mm 61°.

b) Auch durch Natrium und Alkohol wird das Disulfid zu Mercaptan reduziert. In diesem Falle wurde das Mercaptan als  $\beta$ -Benzoyloxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon nachgewiesen.

#### Dibenzoyl-oxyäthyl-mercaptan (II).

Aus dem vorigen Stoff nach Schotten-Baumann. Nadeln aus Alkohol. Schmp. 39°.

0.0865 g Sbst.: 0.2119 g CO<sub>2</sub>, 0.0377 g H<sub>2</sub>O. — 0.0986 g Sbst.: 0.0826 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 67.10, H 4.83, S 11.2. Gef. C 66.83, H 4.88, S 11.50.

#### Benzaldehyd- $\beta$ -dioxyäthylmercaptal (III).

Die saure Lösung von Monothio-äthylenglykol, die durch Reduktion von 10 g Dioxy-diäthylsulfid erhalten wird, wird mit 4 g Benzaldehyd und mit viel entwässertem Natriumsulfat versetzt und 24 Stdn. bei 30 bis 40° stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nun gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser ein, nimmt das ölig abgeschiedene Mercaptal in Äther auf, wäscht es mit Lauge und Wasser und trocknet mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Krystalle aus Alkohol. Schmp. 58°.

0.0694 g Sbst.: 0.1380 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.0617 g Sbst.: 0.1182 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 54.06, H 6.5, S 26.25. Gef. C 54.23, H 6.88, S 26.31.

#### $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfid (IV).

a) 5.0 g Monothio-äthylenglykol werden in Alkohol gelöst, stark alkalisch gemacht und langsam unter Kühlung mit einer alkohol. Lösung von 7.3 g Benzylchlorid versetzt und die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nun destilliert man den Alkohol ab, vertreibt das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf. Das abgeschiedene Öl wird mit verd. Lauge und Wasser gewaschen und schließlich mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Sdp.<sub>18</sub> 169°.

b) Aus molekularen Mengen Äthylenchlorhydrin und Natrium-benzyl-mercaptid in wäßriger Lösung wird auf dieselbe Art der Stoff in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

c) 2.5 g Benzylmercaptan werden mit 0.9 g Äthylenoxyd versetzt, zwei Tage in einem festverschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wird das Reaktionsprodukt wie oben mit Lauge und Wasser gewaschen und getrocknet.

d) Zum selben Stoff gelangt man, wenn statt des freien Monothio-äthylenglykols die alkalische Lösung verwendet wird, die bei der Reduktion des Dioxy-diäthylsulfids mit Natrium und Alkohol entsteht.

0.0950 g Sbst.: 0.2228 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.0749 g Sbst.: 0.1041 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 64.23, H 7.19, S 19.06. Gef. C 63.96, H 7.08, S 19.07.

Die Identität dieser Präparate wurde durch Überführung in das  $\beta$ -Benzoyl-oxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon (VI) nachgewiesen.

$\beta$ -Benzoyloxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfid (V).

Aus dem vorigen Stoff nach Schotten-Baumann. Da dieses Benzoat nicht krystallisiert, auch nicht destilliert werden kann, wurde es in das Sulfon übergeführt.

 $\beta$ -Benzoyloxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon (VI).

Aus dem obigen Sulfid durch Oxydation mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte. Feine Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 114°.

0.0994 g Sbst.: 0.2317 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O. — 0.0915 g Sbst.: 0.0715 g BaSO<sub>4</sub>.  
— 0.0751 g Sbst.: 0.0597 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 63.13, H 5.30, S 10.54. Gef. C 63.57, H 5.32, S 10.73, 10.91.

Da dieses Sulfon im Laufe der vorliegenden Arbeit das erste wohlkrystallisierte Produkt war und bei verhältnismäßig einfacher Darstellungsweise innerhalb kurzer Zeit aus dem  $\beta$ -Oxyäthyl-benzyl-sulfid oder dem  $\beta$ -Oxyäthyl-benzyl-sulfon darstellbar ist, wurde es zu deren Nachweis verwendet.

$\beta$ -Oxyäthyl-benzyl-sulfid, das aus Monothio-äthylenglykol und Benzylchlorid, Benzylmercaptid und Äthylenchlorhydrin oder Benzylmercaptan und Äthylenoxyd erhalten wurde, ließ sich stets in das gleiche  $\beta$ -Benzoyloxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon überführen.

 $\beta$ -Äthoxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon (VII).

3 g  $\beta$ -Benzoyloxy-äthyl-benzyl-sulfon werden mit 100 ccm  $n/_{10}$ -Natriumalkoholat-Lösung 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Danach wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. (In der wäßrigen Lösung konnte Benzoesäure nachgewiesen werden.) Nach Abdunsten des Äthers bleibt das Äthoxyäthyl-benzyl-sulfon zurück. Gut ausgebildete Pyramiden aus Alkohol. Schmp. 53°.

0.1037 g Sbst.: 0.2185 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.0911 g Sbst.: 0.0916 g BaSO<sub>4</sub>.  
— 0.0848 g Sbst.: 0.0868 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 57.85, H 7.07, S 14.05. Gef. C 57.47, H 6.88, S 13.81, 14.06.

 $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon (VIII).

$\beta$ -Benzoyloxy-äthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon wird mit der äquivalenten Menge  $n/_{10}$ -Natronlauge bis zur völligen Lösung erhitzt. Man läßt erkalten und schüttelt mit Äther aus. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das  $\beta$ -Oxyäthyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon. Nadeln aus Wasser. Schmp. 97°.

0.0774 g Sbst.: 0.0925 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. S 16.03. Gef. S 16.41.

 $\beta$ ,  $\beta'$ -Dibenzoyloxy-äthyl-disulfid (IX).

Aus  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dioxy-diäthyl-disulfid nach Schotten-Baumann. Nicht krystallisierendes und nicht unzersetzt destillierbares Öl. Die Analyse des Rohproduktes ergab:

0.0742 g Sbst.: 0.1635 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst.: 0.1595 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 59.63, H 5.01, S 17.70. Gef. C 60.10, H 5.51, S 18.25.

 $\beta$ ,  $\beta'$ -Bis-benzylmercapto-diäthyl-disulfid (X).

1.0 g  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlor-diäthyl-disulfid werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1.3 g Benzylmercaptan in 23 ccm  $n/_{2}$ -alkoholischer Natronlauge versetzt. Die Lösung wird dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und heiß vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung fällt das Bis-benzylmercapto-äthyl-disulfid aus. Krystalle aus Chloroform. Schmp. 70°.

0.0922 g Sbst.: 0.1987 g CO<sub>2</sub>, 0.0479 g H<sub>2</sub>O. — 0.0648 g Sbst.: 0.1672 g BaSO<sub>4</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 58.95, H 6.06, S 35.00. Gef. C 58.75, H 5.85, S 35.43.

#### Diäthylen-trisulfid-1.2.5 (XI).

a) Eine alkohol. Lösung von 5.7 g β, β'-Dichlor-diäthylsulfid wird mit einer absolut alkohol. Natriumsulfid-Lösung (dargestellt aus 1.4 g Natrium in 25 ccm absol. Alkohol) versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wird mit Alkohol und Wasser gewaschen. Krystalle aus Nitrobenzol. Schmp. 74–75°.

0.0439 g Sbst.: 0.2035 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 63.16. Gef. S 63.57.

b) Derselbe Stoff wird aus 1.6 g β, β'-Dichlor-diäthylsulfid durch Umsetzung mit alkohol. Natriumdisulfid-Lösung (aus 0.5 g Na) erhalten. Schmp. 74–75°.

0.02105 g Sbst.: 0.0964 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 63.16. Gef. S 62.84.

#### Trithio-diglykol (XII).

Man suspendiert 3.0 g Trisulfid in Alkohol und trägt ohne zu kühlen Natrium in die Suspension ein, bis alles Trisulfid in Lösung gegangen ist. Das entstandene Mercaptan wird nicht isoliert, sondern alkyliert.

#### Bis-benzylmercapto-äthylsulfid (XIII).

a) Zu dem stark alkalischen Reaktionsprodukt, welches das Mercaptan enthält, werden 6.5 g Benzylchlorid zugesetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Nun destilliert man den Alkohol ab und treibt das überschüssige Benzylchlorid durch Wasserdampf aus. Das ölig abgeschiedene Benzylderivat wird ausgeäthert, mit Lauge und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das erst erstarrt, wenn es mit Krystallen (die nach der unten stehenden Darstellungsweise erhalten werden) geimpft wird.

b) 1.6 g Dichlor-diäthylsulfid werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Benzylmercaptan in 45 ccm alkohol.  $n/2$ -Natronlauge versetzt. Es wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, heiß vom Kochsalz abfiltriert und das Filtrat stark gekühlt, wobei das ölig abgeschiedene Benzylderivat erstarrt. Krystalle aus Äther-Alkohol oder Petroläther. Schmp. 53°.

0.1035 g Sbst.: 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.1007 g Sbst.: 0.2071 g BaSO<sub>4</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 64.67, H 6.63, S 28.77. Gef. C 65.00, H 6.82, S 28.25.

#### β, β'-Dibenzylsulfonyl-diäthylsulfon (XIV).

Aus dem vorigen Stoff durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte oder Perhydrol in siedendem Eisessig. Blättchen. Schmp. über 300°, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

0.0570 g Sbst.: 0.0937 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. S 22.34. Gef. S 22.52.

Der erhaltene Stoff ist mit dem von Fromm und Ungar<sup>6)</sup> dargestellten nach Aussehen und Verhalten gleich.

#### Verseifung des β, β'-Dibenzylsulfonyl-diäthylsulfons.

2.15 g β, β'-Dibenzylsulfonyl-diäthylsulfon werden mit 100 ccm alkohol.  $n/10$ -Natronlauge (2 Äquivalente) solange am Rückflußkühler gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Lauge wird dabei völlig neutralisiert. Um

<sup>6)</sup> B. 56, 2287, 2289 [1923].

die entstandenen Sulfinsäuren zu identifizieren, wird stark alkalisch gemacht, 4 g Benzylchlorid zugesetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Nun destilliert man den Alkohol ab und vertreibt das  berschussige Benzylchlorid mit Wasserdampf. Beim Erkalten scheidet sich ein Stoff ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Benzylsulfons hat (150<sup>0</sup>). Eine Mischung des erhaltenen Stoffes mit Benzylsulfon anderer Herkunft zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Durch das Benzylsulfon ist die Anwesenheit von Benzyl-sulfinsäure im Verseifungsprodukt nachgewiesen.

Um die erhaltenen Alkohole zu isolieren, behandelt man das Filtrat vom Benzylsulfon nach Schotten-Baumann. Das erhaltene Benzoat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmelzpunkt 114<sup>0</sup> des  $\beta$ -Benzoyloxy- thyl- $\alpha$ -benzyl-sulfons. Eine Mischung des erhaltenen Benzoates von XV mit  $\beta$ -Benzoyloxy- thyl- $\alpha$ -benzyl-sulfon (VI) anderer Herkunft zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

Destillation des Dioxy-diäthyl-disulfids mit wasserentziehenden Mitteln.

Erhitzt man Dioxy-diäthyl-disulfid mit wasserentziehenden Mitteln, Chlorzink, Kaliumbisulfat oder sirupöser Phosphorsäure, und steigert man die Temperatur allmählich auf 200<sup>0</sup>, so destilliert eine klebrige Substanz über, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, widerlich riecht und nach dem Umkrystallisieren Schmp. 111<sup>0</sup> zeigt. Aus dem kohligen Rückstand kann durch Wasserdampf-Destillation noch mehr von dieser Substanz erhalten werden. Sie wurde als Di thylen-disulfid (XVI) Schmp. 111<sup>0</sup>) erkannt.

0.0338 g Sbst.: 0.1309 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 53.42. Gef. S 53.14.

Den gleichen Vorgang beobachtet man, wenn man das Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum von 20 mm vornimmt.

Versuche, aus dem kohligen Rückstand Schwefel durch Schwefelkohlenstoff zu extrahieren, blieben ohne Erfolg.

### 58. A. Binz und C. R ath: Zur Konstitution des Schwefelblaus.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1924.)

Gnehm und Kaufler haben durch Abbau des Immedialreinblaus ein Tetrabrom-methylenviolett erhalten<sup>1)</sup>. Julius und M nch bauten nach Art von Bernthsens Methylenviolett-Synthse Schwefelfarbstoffe auf<sup>2)</sup>, und durch die Mitteilung, die Bernthsens darüber gemacht hat<sup>3)</sup>, wurde bestätigt, daß hier relativ einfache Thiazin-Derivate vorliegen. Diese Veröffentlichungen gehören zu den wenigen, welche exaktes Material zur Aufklärung der Konstitution der Schwefelfarben beibringen. Aber auch sie bedeuten nur einen Anfang auf diesem schwierigen Gebiet; denn der Gnehm-Kauflersche Abbau läßt die Frage offen, ob in der Schwefelschmelze nicht mehrere Thiazin-Komplexe zusammentreten, und die in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durchgeführten Synthesen sind nicht durch Mitteilung von Analysen belegt.

<sup>1)</sup> B. 37, 2617, 3032 [1904].      <sup>2)</sup> D. R. P. 167012 [1905]; Friedl. 8, 752.

<sup>3)</sup> Ch. Z. 32, 956 [1908]; vergl. O. Lange, Die Schwefelfarben. Leipzig 1925.