

Die Identität wurde weiter noch festgestellt durch Kochen des Productes mit Essigsäureanhydrid, wobei die bei 80° schmelzende und farblose Nadeln bildende Acetylverbindung des Oxyazobenzols entstand.

Unter Annahme der gebräuchlichen Formel des Diazoamidobenzols verläuft die Einwirkung des Phenols auf dasselbe einfach nach der Gleichung.



Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch andere Phenole, z. B. Resorcin,  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol u. s. w. in ganz analoger und ebenso glatter Weise auf Diazoamidobenzol einwirken, sowie dass jene Phenole mit Diazoamido-*p*-toluol, Diazoamidobenzoltoluol und anderen Diazoamidoverbindungen in gleicher Weise reagiren. Bei genauer Durchsicht der Literatur fanden wir, dass die HH. Baeyer und Jaeger<sup>1)</sup> die Umwandlung des »Diazobenzoldimethylamids«  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{NN}(\text{CH}_3)_2$  durch Resorcin in Dioxyazobenzol erwähnen und Hr. Weselsky<sup>2)</sup> »Azobenzolphloroglucin« ausser aus Diazobenzolnitrat und Phloroglucin auch aus Diazoamidobenzol und letzterem erhalten hat. Offenbar sind diese Umsetzungen specielle Fälle der oben erwähnten Reaction.

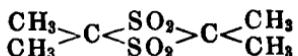
Letztere verdient wohl auch darum ein besonderes Interesse, weil sie auf gemischte Diazoamidoverbindungen angewandt, vielleicht zur Aufklärung der Constitution der letzteren beitragen wird.

Wir hoffen bald Näheres hierüber mittheilen zu können.

Zürich, technisch-chem. Laborat. des Polytechn.

### 83. W. Autenrieth: Ueber ein Derivat des Dimethylendisulfons.

(Eingegangen am 16. Februar.)

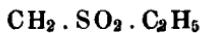


Man kennt bis jetzt Disulfone, in welchen die beiden Sulfongruppen mit 4 verschiedenen Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen, z. B. das Aethylendiäthylsulfon<sup>3)</sup>:

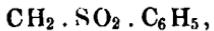
<sup>1)</sup> Diese Berichte 1875, VIII, 149.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 968; XII, 226.

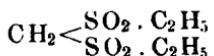
<sup>3)</sup> Beckmann, J. pr. (2) 17, 469.



und das Aethylendiphenylsulfon<sup>1)</sup>

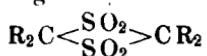


andere, in welchen die beiden Sulfonreste mit 3 Kohlenstoffatomen verknüpft sind, z. B.



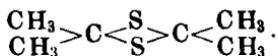
sind kürzlich von Baumann und Escales<sup>2)</sup> beschrieben worden.

Es war von Interesse zu ermitteln, ob sich auch Disulfone herstellen lassen, in welchen die beiden Sulfongruppen nur an 2 Kohlenstoffatomen gebunden sind, d. h. ob man Körper von der allgemeinen Zusammensetzung



herstellen kann. Diese Frage ist von Bedeutung für die Untersuchung von Substanzen, wie dem Aethenyltrisulfid ( $\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}_3$ , welches Bongartz<sup>3)</sup> vor kurzem beschrieben hat.

Zu solchen Versuchen schien besonders geeignet eine von Wislicenus<sup>4)</sup> vor längerer Zeit dargestellte schwefelhaltige Verbindung, das von ihm sogenannte Duplosulfaceton, welchem nach Dampfdichtebestimmungen von Wislicenus die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$  zukommt. Die Constitution dieses leicht veränderlichen Körpers ist daher sehr wahrscheinlich die Folgende:



Wislicenus gibt zur Darstellung dieses Körpers folgende Vorschrift an:

»Beim Zusammenbringen von Dreifachschwefelphosphor und Aceton im Verhältnisse von 1 Molekül des Ersteren mit 6 Molekülen Aceton findet ohne Wärmezufuhr eine energische Reaction statt, die zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird.«

Nach meinen Erfahrungen wirkt der Dreifachschwefelphosphor auf ganz reines Aceton aus Bisulfit bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig und nur sehr allmählich ein. Nach mehreren vergeblichen Versuchen zur Darstellung des Körpers von Wislicenus habe ich es schliesslich vortheilhaft gefunden in folgender Weise zu verfahren:

<sup>1)</sup> Otto, B. 13, 1280.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2814.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2182.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für Chemie 1869, 224.

50 g reines, aus Bisulfit dargestelltes Aceton werden mit 50 g Dreifachschwefelphosphor im geschlossenen Rohre 6—8 Stunden lang im Chlorcalciumbade erhitzt, wobei eine Temperatur von 120—130° erreicht wurde. Das dunkelbraune Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Hierbei geht ein gelbliches Oel über, das schwerer als Wasser ist, während eine graue, schmierige Masse zurückbleibt, welche aus schwefel- und phosphorhaltigen organischen Substanzen besteht. Das bei der Destillation gewonnene Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Siedekolben überdestillirt, wobei der grösste Theil zwischen 180—190° übergeht.

Das Product ist ein röthlich gefärbtes, intensiv unangenehm riechendes Oel, das nicht ganz ohne Zersetzung siedet. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gering und beträgt nur 6—8 g aus 50 g Aceton. Es existirt kein Zweifel darüber, dass die von mir gewonnene Substanz identisch ist mit dem von Wislicenus dargestellten Körper, der bei 183—185° (corr.) siedet. Das Duplothiacion zeigt das Verhalten der einfachen Sulfide, indem es mit Jodmethyl schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sich verbindet. Dieses Additionsproduct bildet grosse, farblose Krystalle.

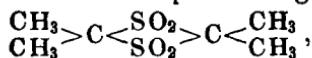
Das Duplothiacion lässt sich mit einer 5 procentigen Kaliumpermanganatlösung leicht oxydiren; es ist zweckmässig von Zeit zu Zeit mit dem Permanganatzusatz etwas Schwefelsäure oder Essigsäure hinzuzufügen. Die Oxydation ist bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden beendigt. Man kann dann direct die Oxydationsmischung mit Aether schütteln, welcher das Oxydationsproduct aufnimmt. Bei Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt es sich nach Beendigung der Oxydation vom abgeschiedenen Mangansuperoxyd abzufiltriren und diesen mit Alkohol und Aether zu extrahiren. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das gesuchte Disulfon als weisse Masse, welche durch einmaliges Umkristallisiren aus heißem Alkohol das reine Disulfon in Form von feinen, weissen Krystallnadeln liefert, deren Analyse Werthe ergab, welche mit der Formel  $C_6H_{12}S_2O_4$  genau übereinstimmten.

#### Analyse:

| Ber. für $C_6H_{12}S_2O_4$ |    |       | Gefunden |       |         |
|----------------------------|----|-------|----------|-------|---------|
|                            |    |       | I.       | II.   | III.    |
| $C_6$                      | 72 | 33.96 | 33.87    | 33.78 | — pCt.  |
| $H_{12}$                   | 22 | 5.66  | 5.39     | 5.72  | — »     |
| $S_2$                      | 64 | 30.19 | —        | —     | 30.31 » |
| $O_4$                      | 64 | 30.19 | —        | —     | — »     |

Wislicenus hat den Nachweis geführt, dass das Duplothiacion nicht die Formel  $C_3H_6S$ , sondern  $C_6H_{12}S_2$  zukommt; es ergiebt sich hieraus unmittelbar, dass auch das Oxydationsproduct einen Körper

mit 6 Kohlenstoffatomen darstellt. Da es solche Sulfone, in welchen der Schwefel der Sulfongruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist, nicht gibt (ebensowenig wie es Ketone gibt, in welchen die Kohlenoxydgruppe an ein und dasselbe Kohlenstoffatom doppelt gebunden vorkommt), so bleibt als mögliche Constitutionsformel für unseren Körper nur folgender Ausdruck:



durch welchen es als Tetramethyldimethylendisulfon zu bezeichnen ist<sup>1)</sup>.

In seinem Verhalten zeigt das vorliegende Disulfon manche Aehnlichkeit mit den bekannten Disulfonen. Es ist in kaltem Wasser so gut wie nicht, in heissem sehr schwer löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform löst es sich leicht auf, dagegen nicht in Petroläther. Bei 170° färbt es sich gelblich, zwischen 220—225° schmilzt es unter Zersetzung. Concentrirtre Schwefelsäure löst es leicht auf; beim Erhitzen dieser Lösung tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Rauchende Salpetersäure löst es gleichfalls leicht in der Kälte auf. Die Lösungen in concentrirten Säuren scheiden auf Wasserzusatz unverändertes Disulfon aus. In Brom löst sich das Disulfon, ohne jedoch Substitutionsproducte zu bilden; nach dem Abdunsten des Broms bleibt es unverändert zurück. Doch gelingt es Bromsubstitutionsproducte zu erhalten, wenn man Brom in Gegenwart von Alkalien einwirken lässt. Doch ist auch in diesem Falle die Einwirkung eine geringe, weshalb die Producte nicht näher untersucht wurden. Gegen Alkalien ist das Disulfon beständig; beim Kochen mit verdünnten Alkalien wird es nicht verändert, erst bei längerem Erhitzen mit concentrirten Laugen findet eine vollständige Zersetzung statt. Durch Natriumamalgam wird das in Wasser vertheilte Disulfon allmählich gelöst, dabei entsteht eine geringe Menge von Schwefelmetall, ein Unterschied von den bisher bekannten Disulfonen, welche von Natriumamalgam überhaupt nicht angegriffen werden.

Bei der Oxydation des Duplothiacionts wird Schwefelsäure abgespalten; die Ausbeute von Disulfon ist eine relativ günstige. 2 g des Thiacionts lieferten 0.96 g Disulfon und 0.66 g Schwefelsäure.

Das Permanganat lässt sich bei der Oxydation nicht durch Salpetersäure ersetzen, sowohl verdünnte, wie concentrirte Salpetersäure wirken auf das Thiaciont heftig ein; selbst bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen grosse Mengen Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Dieser Name scheint mir präziser zu sein, als die Bezeichnung Disulfondiketon, welche missverständlich gedeutet werden könnte.

Freiburg i. Br., im Februar 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.