

nach dem Eingiessen in Wasser trat die Abscheidung eines gelben Oeles ein, das aber nach kurzer Zeit beinahe vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Die aus Alkohol umkristallisierten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 61° und erwiesen sich, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist, als reines Phenyldisulfid.

0.2181 g der Substanz gaben 0.5302 g Kohlensäure = 66.27 pCt. Kohlenstoff und 0.0958 g Wasser = 4.88 pCt. Wasserstoff.

Berechnet		Gefunden
für Phenyl- disulfid	für Thiophenyl- acetessigester	
C 66.05	60.50	66.27 pCt.
H 4.58	5.88	4.88 »

Ich kann somit die Beobachtung von Hantzsch (loc. cit.) durchaus bestätigen.

Es scheint, dass der Thiophenylacetessigester entweder nicht existirt, oder aber, dass derselbe sehr grosse Neigung hat, sich zu zersetzen.

Aus den Angaben von Otto und Rössing ist nicht zu ersehen, ob dieselben reinen Thiophenylacetessigester in Händen gehabt haben, da analytische Belege derselben nicht vorliegen.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

29. W. Autenrieth: Zur Kenntniss einiger substituirten Sulfonale.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das Sulfonal gehört nach den Untersuchungen von E. Baumann zu den beständigsten organischen Verbindungen. Die Halogene wirken auf dasselbe nicht ein unter Bildung von Substitutionsproducten. Es gelingt nicht, auf diese Weise ein Chlor- oder Bromsulfonal darzustellen. Ebenso beständig ist das Sulfonal gegen oxydirende Agentien oder die Einwirkung wässriger oder alkoholischer Kalilauge, mit der das Sulfonal Tage lang erhitzt werden kann, ohne dass Zersetzung eintritt. — Es schien nun von einem Interesse zu sein, zu untersuchen, ob in den substituirten Sulfonalen die grosse Beständigkeit des Sulfonalmoleküls erhalten bleibt oder nicht. In ähnlicher Richtung hat schon E. Stuffer¹⁾ im hiesigen Laboratorium ausgedehnte Ver-

¹⁾ E. Stuffer: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen. Diese Berichte XXIII, 3226.

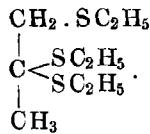
suche angestellt, indem derselbe dem Sulfonal homologe und analoge Substanzen hinsichtlich ihrer Verseifbarkeit gegen Aetzkali untersucht hat.

In der vorliegenden Arbeit sind das Aethylsulfonsulfonal, Phenylsulfonsulfonal und Chlorsulfonal beschrieben und hauptsächlich bezüglich ihres Verhaltens gegen Alkali untersucht worden. Es hat sich hierbei ergeben, dass alle drei substituirten Sulfonale durch Kalilauge leicht und vollständig verseift werden, während das Sulfonal unter diesen Bedingungen nicht zersetzt wird. — Dieses eigenartige Verhalten der substituirten Sulfonale im Vergleiche mit dem einfachen Sulfonal hat manche Analogien bei anderen organischen Verbindungen. — Denn es ist eine bekannte Thatsache, dass die Eigenschaften und die Beweglichkeit von Atomen resp. Atomgruppen in einem Moleköl durch Eintritt neuer Atomcomplexe eine wesentliche Änderung erfahren können. Während z. B. im Monochlorbenzol das Chlor sehr fest gebunden und nicht eines Austausches gegen Hydroxyl fähig ist, reagirt dasselbe nach Eintritt von 3 Nitrogruppen in das Moleköl schon mit Wasser unter Bildung von Pikrinsäure. — Andererseits ist bekannt, dass Wasserstoffatome in einem Moleköl nach Eintritt bestimmter negativer Gruppen saure Eigenschaften erhalten u. s. w.

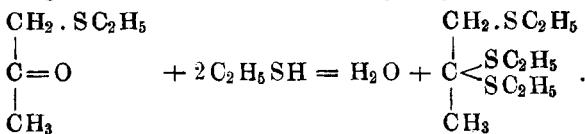
Weiterhin konnte bei diesen 3 Sulfonalen constatirt werden, dass dieselben bei Thieren, welche auf Sulfonal leicht und sicher reagiren, ganz unwirksam sind; selbst in grösserer Dosis äussern dieselben keine Spur einer hypnotischen Wirkung.

Ueber die Thierversuche wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Aethylmercaptol des Thioäethylacetons,

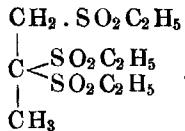


Das in der I. Abhandlung beschriebene Thioäethylaceton schien die geeignete Substanz zu sein, um zu einem sulfonirten Sulfonal zu gelangen. In der That condensiren sich Thioäethylaceton (1 Mol.) und Aethylmercaptan (2 Mol.) leicht nach der Baumann'schen Methode beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas; es findet hierbei beträchtliche Erwärmung statt, weshalb gut gekühlt werden muss. Unter Ausscheidung von Wasser wird das Mercaptol gebildet:



Wird das Reactionsproduct mit Wasser geschüttelt, so scheidet sich das Aethylmercaptol als gelbliches, schwach sulfidartig riechendes Oel aus, das auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden kann; es treten bei der Destillation in vacuo zuerst reichliche Mengen von Aethylmercaptan auf, dann destillirt von 170° an ein sulfidartig riechendes Oel über, das keinen bestimmten Siedepunkt zeigt und keinen einheitlichen Körper darstellt.

Aethylsulfonsulfonal¹⁾,



Das Aethylmercaptol des Thioäethylacetons wird mit Kaliumpermanganat leicht zum zugehörigen Trisulfon, dem Aethylsulfonsulfonal oxydiert; es werden hierbei stets alle drei Schwefelatome oxydiert, wenigstens konnte niemals die Bildung eines Sulfonsulfids beobachtet werden. — Die grosse Krystallisationsfähigkeit des Trisulfons ermöglicht, dasselbe leicht in reinem Zustande darzustellen. — Der abgeschiedene Braunstein, welcher das Trisulfon suspendirt enthält, wird mit Wasser mehrere Male ausgekocht, beim Erkalten der wässerigen Lösung krystallisiert das Trisulfon aus.

Folgende analytischen Werthe wurden gefunden:

- I. 0.1582 g Substanz gaben 0.1930 g Kohlendioxyd = 33.40 pCt. Kohlenstoff und 0.0817 g Wasser = 5.75 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.215 g Substanz gaben 0.4719 g Baryumsulfat = 30.15 pCt. Schwefel.

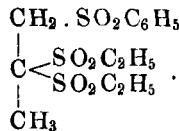
Ber. für C ₉ H ₂₀ S ₃ O ₆			Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	33.75	33.40	— pCt.
H ₂₀	20	6.25	5.75	— »
S ₃	96	30.00	—	30.15 »
O ₆	96	30.00	—	— »
	320	100.00		

Das Aethylsulfonsulfonal habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Stuffer dargestellt; es zeigt die von E. Stuffer (l. c.) angegebenen Eigenschaften: Schmp. 137°. — Wird das Trisulfon mit Methyljodid und der genau berechneten Menge Aetznatron in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang gekocht, so findet keine Alkylierung statt; das Aethylsulfonsulfonal besitzt somit kein negatives Wasserstoffatom. Es

¹⁾ Das auf einem anderen Wege gewonnene Aethylsulfonsulfonal hat schon E. Stuffer in seiner angeführten Arbeit theilweise beschrieben und besonders sein Verhalten gegen Aetzkali untersucht.

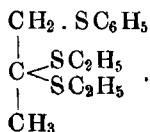
lag die Möglichkeit vor, dass die 2 Wasserstoffatome der Gruppe $C_2H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2$ sauren Charakter zeigen. — Es scheint durch diesen Versuch weiterhin bewiesen zu sein, dass der negative Charakter (in Di- und Trisulfonen) der Sulfongruppen sich nur auf das resp. die Wasserstoffatome bezieht, die am gleichen Kohlenstoffatom sich befinden. — Ähnliche Verhältnisse liegen bekanntlich, wie V. Meyer gezeigt hat, bei den Nitrokörpern vor.

Phenylsulfonsulfonal,



Thiophenylaceton und Aethylmercaptan condensiren sich leicht bei Gegenwart von Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung zu dem Aethylmercaptol. — Wird das Reactionsproduct zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen, so erhält man das Mercaptol als ein gelbliches, nicht unzersetzt destillirbares Oel, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Demselben kommt die Formel



zu; es ist Aethylmercaptol des Thiophenylacetons. — Wird dasselbe mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht das zugehörige Trisulfon. — Das Oxydationsproduct wird am besten mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein dickes, gelbliches, höchst unangenehm riechendes Oel, welches erst bei wochenlangem Stehen im Exsiccator zum Theil krystallinisch erstarrt. — Die Krystallmasse wird am besten durch Absaugen und durch Trocknen auf Thonplatten möglichst vom anhaftenden Oele befreit und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Analyse liess folgende Werthe finden:

I. 0.1790 g Substanz gaben 0.2772 g Kohlensäure = 42.23 pCt. Kohlenstoff und 0.0883 g Wasser = 5.48 pCt. Wasserstoff.

II. 0.186 g Substanz gaben 0.3565 g Baryumsulfat = 26.32 pCt. Schwefel.

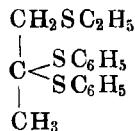
	Ber. für $C_{13}H_{20}S_3O_6$		Gefunden	
			I.	II.
C_{13}	156	42.39	42.23	— pCt.
H_{20}	20	5.43	5.48	»
S_3	96	26.09	—	26.32 »
O_6	96	26.09	—	— »
	368	100.00		

Das Phenylsulfonsulfonal bildet eine aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, die bei 127—128° schmilzt. In kaltem, wie auch kochendem Wasser ist das Trisulfon vollständig unlöslich.

Zur quantitativen Spaltung des Trisulfons durch Kalilauge wurde 1 g Substanz mit 40 ccm Normalkalilauge in einem Kölbchen mit angesetztem Rückflusskühler 3 Stunden lang erhitzt. Unter Gelb-, dann Rothfärbung wird das Trisulfon leicht gelöst. Zum Zurücktitiren der überschüssigen Kalilauge waren 31.4 ccm Normalsäure erforderlich; es wurden somit zur Neutralisation der Spaltungsproducte 8.6 ccm Normalkali verbraucht. Nimmt man an, dass alle drei Sulfonreste abgespalten werden — 1 Mol. Phenylsulfonsulfonal auf 3 Mol. Aetzkali —, so wären 8.16 ccm Normalkalilauge nothwendig. — Es ist somit durch den Versuch bestimmt bewiesen, dass alle drei Sulfonreste abgespalten werden.

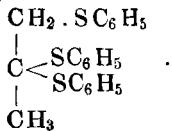
In der Flüssigkeit war die Sulfonsäure nach Ueberführung in Mercaptan mittelst Zink und Salzsäure deutlich durch Geruch und Bleipapier nachzuweisen. — Aus der stark angesäuerten Lösung schieden sich bei einigem Stehen feine Krystallchen aus, die sich wie Benzolsulfinsäure verhielten.

Das Thioäthylaceton condensirt sich auch leicht mit Phenylmercaptan zu dem entsprechenden Mercaptol, welches die Formel:



besitzt und als Phenylmercaptol des Thioäthylacetons zu bezeichnen ist. Es stellt ein Oel dar, das nicht unzersetzt destillirt und bis jetzt nicht in das Trisulfon verwandelt werden konnte.

Phenylmercaptol des Thiophenylacetons,



Thiophenylaceton und Phenylmercaptan condensiren sich leicht unter Bildung des Mercaptols und Austritt von Wasser. Wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen und längere Zeit stehen gelassen, so erstarrt das Oel theilweise zu schön ausgebildeten cubischen Krystallen, welche vom Oele befreit und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

0.1803 g Substanz gaben 0.457 g Kohlensäure = 69.06 pOt. Kohlenstoff und 0.0946 g Wasser = 5.82 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₀ S ₃		Gefunden
C ₂₁	252	68.49	69.06 pCt.
H ₂₀	20	5.43	5.82 »
S ₃	96	26.08	— »
		368 100.00	

Das Phenylmercaptol des Thiophenylacetons schmilzt bei 54 — 55° und ist in Alkohol, Aether leicht löslich, in Wasser vollständig unlöslich. Die Oxydation zu dem entsprechenden Trisulfon gelang bis jetzt nicht. Es scheint hier, wie bei vielen Phenylmercaptolen, eine Zersetzung einzutreten, ehe die Schwefelatome oxydirt werden.

Chlorsulfonal, CH₂Cl · C(SO₂C₂H₅)₂ · CH₃.

Wie schon erwähnt, gelingt es nicht, durch Einwirkung von Chlor auf das Sulfonal ein halogenisiertes Sulfonal darzustellen. Es blieb somit als einzige Möglichkeit, um zum Chlorsulfonal zu gelangen, der Weg übrig, von Chloracetone auszugehen. — Wird 1 Mol. Chloracetone mit 2 Mol. Aethylmercaptan und wenig concentrirter Salzsäure tüchtig geschüttelt, bis der Mercaptangeruch vollständig verschwunden ist, so erfolgt unter beträchtlicher Erwärmung Condensation zu dem Aethylmercaptol des Chloracetons: CH₂Cl · C(SC₂H₅)₂ · CH₃.

Dieses Mercaptol ist ein farbloses, schwach sulfidartig riechendes Öl, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Bei der Darstellung des Mercaptols ist bemerkenswerth, dass stets ein geringer Ueberschuss von Chloracetone angewandt wird, da sonst leicht bei überschüssigem Mercaptan — zumal wenn viel Salzsäure vorhanden ist und das Gemisch sich sehr stark erwärmt — auch das Chlor des Chloracetons durch den Mercaptanrest ersetzt wird unter Bildung von Aethylmercaptol des Thioäthylacetons¹⁾. — Wird das Mercaptol des Chloracetons mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht das Chlorsulfonal, das der Oxydationsmischung am besten mit Aether entzogen wird. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers das Chlorsulfonal als ein dickes, farbloses Öl, das nach kurzer Zeit zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist das Chlorsulfonal rein. — Die Ausbeuten an Chlorsulfonal sind ziemlich günstige, einmal wurden aus 10 g Aethylmercaptan 6 g reines Chlorsulfonal gewonnen. Doch kann die Ausbeute sehr reducirt werden — bis auf nur 10 pCt. des angewandten Mercaptans — aus Gründen, die noch nicht erkannt sind.

Das Chlorsulfonal stellt weisse, leichte, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich das-

¹⁾ Vgl. E. Stuffer I. c.

selbe verhältnissmässig leicht. Beim langsamen Auskristallisiren aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung wird das Chlorsulfonal in grossen, klaren, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 78—79°. Das Chlor im Chlorsulfonal ist ziemlich fest gebunden; es ist bis jetzt nicht gelungen, einen Austausch des Halogens gegen —SR, NH₂, CN u. s. w. herbeizuführen. Es ist dies um so auffallender, als das Chlor des Chloracetons sehr leicht beweglich ist.

Durch Kochen mit Kalilauge wird das Chlorsulfonal vollständig gespalten.

Die Analyse des Chlorsulfonals liess folgende Werthe finden:

- I. 0.2198 g Substanz gaben 0.3912 g Baryumsulfat = 24.50 pCt. Schwefel.
 II. 0.1985 g Substanz gaben 0.1113 g Chlorsilber = 13.82 pCt. Chlor.
 III. 0.1865 g Substanz gaben 0.1866 g Kohlendioxyd = 31.85 pCt. Kohlenstoff und 0.0965 g Wasser = 5.75 pCt. Wasserstoff.

Ber. für C ₇ H ₁₅ S ₂ O ₄ Cl			Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₇	84	32.00	—	—	31.85 pCt.
H ₁₅	15	5.71	—	—	5.75 »
S ₂	64	24.38	24.50	—	— »
O ₄	64	24.38	—	—	— »
Cl	35.5	13.52	—	13.82	— »
	252.5 100.00				

Zur quantitativen Spaltung des Chlorsulfonals durch Aetzkali wurden 2 g desselben mit 50 ccm Normalkalilauge 3 Stunden lang gekocht.

Zum Zurücktitiren des überschüssigen Alkalis waren 28.4 ccm Normalsäure erforderlich; es wurden somit 21.6 ccm Normalkalilauge verbraucht, um die Spaltungsproducte des Chlorsulfonals zu neutralisiren. Es entspricht dies genau 3 Mol. Aetzkali auf 1 Mol. Chlorsulfonal; theoretisch sind bei dieser Annahme 22.8 ccm Normalkali erforderlich; statt dessen sind 21.6 verbraucht worden. — In der Flüssigkeit wurden Chlorkalium und Aethylsulfinsäure, letztere durch Ueberführung in Mercaptan mittelst Zink und Salzsäure, nachgewiesen.

Freiburg i/Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.