

titriren der Kalilauge 49.9 ccm gebunden; ebenso konnte das Ausgangsmaterial wieder gewonnen werden. In der gleichen Weise verliefen die Versuche, welche mit dem Trimethyldibenzylsulfon ausgeführt wurden. In vollkommener Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel werden somit die Trimethyldisulfone,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{smallmatrix}$ , durch Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich wesentlich von ihren niedrigeren Homologen, den Aethyldisulfonen vom Typus  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R}$

$\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R}$

Freiburg i. Br. April 1899.

## 210. W. Autenrieth und K. Wolff: Ueber cyclische Disulfide und Disulfone.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Univ.-Labor. zu Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen in grosser Zahl und Mannigfaltigkeit bekannt geworden sind, ist die Zahl der Substanzen, welche ausser Kohlenstoff noch Schwefel im Ringe enthalten, eine verhältnissmässig geringe. Lange Zeit ist das von Victor Meyer entdeckte Thiophen fast der einzige Repräsentant von schwefelhaltigen heterocyclischen Verbindungen gewesen. Später hat E. Baumann<sup>1)</sup> mit seinen Schülern, besonders mit E. Fromm, gefunden, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff erhältlichen Trithioaldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe schwefelhaltige cyclische Verbindungen darstellen, welche je 3 Kohlenstoff- und 3 Schwefel-Atome im Ringsystem enthalten. Schon früher hatte Wislicenus<sup>2)</sup> aus Aceton und Phosphortrisulfid ein geschwefeltes Aceton erhalten, welchem nach der Bestimmung der Dampfdichte die doppelte Molekulargrösse zukommt und das somit als Duplosulfacetone angesehen werden muss. — W. Autenrieth<sup>3)</sup> hat aus dieser Substanz durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure das viergliedrige Disulfon,  $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , dargestellt und dasselbe als Tetramethyldimethyldisulfon bezeichnet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2600; 23, 60, 69.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Chem. 1869, 324.

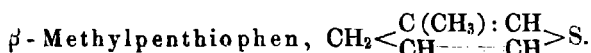
<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 375.

Weiterhin hat H. Fasbender<sup>1)</sup> eine Reihe von fünfgliedrigen cyclischen Disulfiden kennen gelehrt und zwar durch Condensation von Aethylenmercaptan mit Aldehyden bezw. Ketonen, und aus diesen Condensationsproducten durch Oxydation die zugehörigen Disulfone erhalten. — Aber erst E. Baumann und G. Walter<sup>2)</sup> ist es geglückt, die den Fasbender'schen Körpern zu Grunde liegenden Stammsubstanzen, das Trimethylenedisulfid,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , und das

Trimethylenedisulfon,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , zu isoliren.

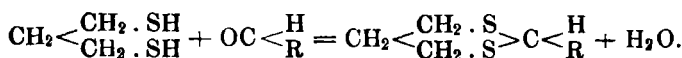
Es schien uns von Interesse zu sein, festzustellen, ob es gelingen würde, Stoffe mit sechs- und noch mehr-gliedrigen schwefelhaltigen Ringen darzustellen.

Eine heterocyclische sechs-gliedrige Verbindung mit einem Schwefelatom und fünf Kohlenstoffatomen im Ringe ist schon seit längerer Zeit bekannt, nämlich das



Nach den Untersuchungen von Krekeler<sup>3)</sup> ist dasselbe eine sehr wenig beständige Verbindung, deren Ringsystem leicht gesprengt wird. Schon durch 0.2-procentige Permanganatlösung in der Kälte wird es unter reichlicher Bildung von Essigsäure und Oxalsäure oxydirt und ebenso durch verdünnte Salpetersäure völlig zerstört. Hierdurch unterscheidet sich die Penthiofphengruppe sehr wesentlich von derjenigen des Thiophens.

Eine Reihe von Versuchen, welche wir in der letzten Zeit ausgeführt haben, hat ergeben, dass das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Trimethylenmercaptan eine Substanz ist, mit welcher man leicht zu sechs-, sieben- und selbst acht-gliedrigen, schwefelhaltigen, cyclischen Verbindungen gelangen kann. Dieses Mercaptan condensirt sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren leicht, wenn man in das Gemisch des Trimethylenmercaptans und der betreffenden Carbonylverbindung einige Minuten trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Mit einem Aldehyd tritt hierbei im Sinne der folgenden Gleichung Reaction ein:



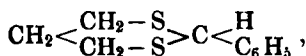
Die hierbei entstehenden Condensationsproducte, welche man als Trimethylenmercaptale und Trimethylenmercaptole der betreffenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 461 und 21, 1473.

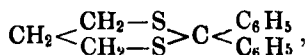
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1129.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 3270.

Aldehyde und Ketone bezeichnen kann, werden fast immer in befriedigender Ausbeute erhalten; sie sind meist farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeiten, die im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren. Das Trimethylenmercaptal des Benzaldehyds,

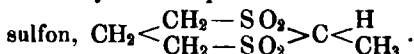


und das Trimethyleumercaptol des Benzophenons,

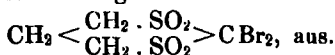


sind feste, prachtvoll krystallisirende, aromatisch riechende Stoffe.

Im Unterschied zu der so labilen Penthiophengruppe ist der ebenfalls sechsgliedrige Tetramethyldisulfidring recht beständig. Man kann die mit Trimethylenmercaptan erhältlichen Tetramethyldisulfidderivate (Mercaptale und Mercaptole) selbst mit sehr viel überschüssigem 5-procentigem Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmen, ohne dass der Sechsering gesprengt wird. Hierbei erhält man stets, manchmal mit fast quantitativer Ausbeute, die zugehörigen Disulfone, z. B. aus dem Trimethylenmercaptal des Acetaldehyds das Methyltetramethyldisulfon,



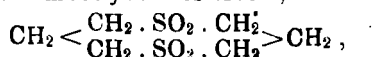
Diese Disulfone sind ohne Ausnahme vollkommen geruchlose, schön krystallisirende Stoffe, welche zu den beständigsten organischen Substanzen gehören dürften; Mineralsäuren wirken auf dieselben nicht ein; die meisten dieser Disulfone sind in warmer concentrirter Schwefelsäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die aus den Aldehyden erhältlichen Disulfone haben einen schwach sauren Charakter, welcher durch die beiden negativen Sulfurylgruppen bedingt ist. Im Tetramethyldisulfon sind die zwei Wasserstoffatome des zwischen den beiden Sulfurylgruppen gelegenen Methylens durch Brom und Alkyle ersetzbar. Wird die heisse Lösung des Tetramethyldisulfons mit gesättigtem Bromwasser versetzt, so tritt sofort Entfärbung ein und beim Erkalten scheidet sich das Dibromid,



In den monosubstituirten Tetramethyldisulfonen vom Typus  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$  ist nur ein ersetzbares Wasserstoffatom

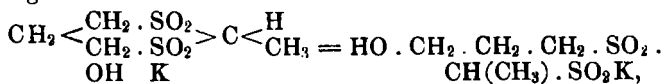
vorhanden, nämlich das der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$ . Diese Disulfone lassen sich aber nur schwer alkyliren; dabei hat sich ergeben, dass die Benzylirung leichter gelingt, als die Methylirung oder gar die Aethylirung.

Die disubstituirten Tetramethyldisulfone von der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} (\text{R}_1) \end{smallmatrix}$  sind vollkommen neutrale Stoffe, welche sich weder alkyliren lassen, noch mit Brom reagiren. Hieraus geht hervor, dass im Tetramethyldisulfon nur der Wasserstoff desjenigen Methylen durch Brom und Alkyl vertretbar ist, welches zwischen den beiden Sulfurylgruppen gelegen ist. Der acidificirende Einfluss der Sulfurylgruppen erstreckt sich somit nicht auf die 6 Wasserstoffatome der drei andern Methylengruppen. Auch ein siebengliedriges cyclisches Disulfon, nämlich das Pentamethyldisulfon,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} >$ , und das achthgliedrige Hexamethyldisulfon,



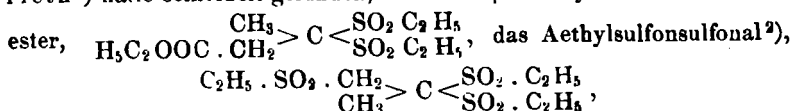
könnten von uns dargestellt werden; diese Disulfone haben keinen ersetzbaren Wasserstoff: Brom wirkt auf dieselben nicht ein, ebenso wenig lassen sie sich alkyliren.

Im Folgenden wurden einige der Tetramethyldisulfone auf ihre Verseifbarkeit durch Kalilauge untersucht. Nach dem ersten Satze der Stuffer'schen Regel (vgl. die vorher. Abhandlung) mussten diese Disulfone gegen die Alkalien beständig sein. Der Versuch mit dem Methyltetramethyldisulfon hat aber bestimmt ergeben, dass dasselbe theilweise verseift wird und 1 Mol. Aetzkali von 1 Mol. des Disulfons verbraucht wird. Sehr wahrscheinlich tritt hierbei Spaltung in dem folgenden Sinne ein:



also unter Bildung einer complicirt zusammengesetzten Oxysulfonsulfinsäure. Trotz verschiedener darauf gerichteter Versuche ist es uns nicht geglückt, aus dem Reactionsproducte eine einheitlich zusammengesetzte Substanz zu isoliren. Das erste Spaltungsproduct des Disulfons dürfte ein sehr labiler Körper sein, der sehr wahrscheinlich durch eine secundäre Reaction ein Gemenge von verschiedenen Verseifungsproducten liefern wird.

Die Thatsache, dass ein cyclisches Tetramethyldisulfon durch wässriges Alkali verseift wird, lässt sich nicht ohne Weiteres mit der Stuffer'schen Verseifungsregel in Einklang bringen. — W. Autenrieth<sup>1)</sup> hatte seinerzeit gefunden, dass der  $\beta$ -Diäthylsulfonbuttersäure-



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 259, 351.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1522.

das Chlorsulfonal<sup>1)</sup>,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , und eine Reihe anderer Körper, welche man als »substituierte Sulfonale« bezeichnen kann, durch wässrige Kalilauge leicht verseift werden, während doch die Stammsubstanz, das Sulfonal, selbst tagelang mit Kalilauge gekocht werden kann, ohne dass irgend welche Spaltung erfolgt. Hieraus geht somit deutlich hervor, dass durch Eintritt bestimmter Atome, bezw. Atomgruppen, wie Cl,  $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in das Molekül der nicht verseifbaren Disulfone vom Typus  $\text{R} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{SO}_2 \text{R} \end{smallmatrix}$  eine Lockerung des Moleküls gegen Alkali hervorgerufen wird. Stuffer (l. c.) hat diese Thatsachen in einem zweiten Satz zusammengefasst, der lautet, dass »ferner diejenigen Sulfone verseifbar sind, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen an dem einen ein, bezw. zwei Sulfonreste, an dem andern eine stark negative Gruppe gebunden sind«. Auch unter diesen Satz lässt sich nicht gut die Thatsache registrieren, dass die cyclischen Tetramethylenedisulfone durch wässrige Alkalien verseift werden. Vielleicht sind Spannungsverhältnisse innerhalb des Moleküls die Ursache, dass das Ringsystem durch Alkali gesprengt wird. Gegen eine derartige Annahme spricht freilich die Thatsache, dass der Ring gegen so energisch wirkende Agentien, wie concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure, äusserst beständig ist. — Es scheint also, dass die Verseifungsregel der Sulfone noch einer Erweiterung oder Ergänzung bedarf und dass die Gesetzmässigkeiten über deren Verseifbarkeit noch nicht völlig erkannt worden sind.

Bezüglich der Nomenclatur sei bemerkt, dass die sämtlichen im Folgenden beschriebenen, 6-gliedrigen, cyclischen Disulfide und Disulfone als Abkömmlinge des Tetramethylenedisulfids bezw. Disulfons angesehen werden müssen. Die Schwefelatome stehen in der 1.3-Stellung zu einander; demnach kommt den beiden Stammsubstanzen

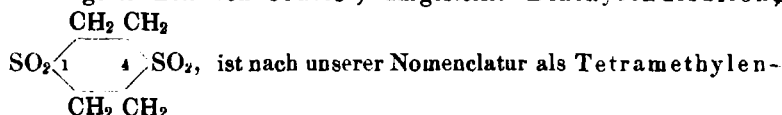
die Bezeichnung Tetramethylen-1.3-disulfid,  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} & \text{CH}_2 \\ \diagup & \diagdown \\ \text{CH}_2 & \text{S} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ ,

und Tetramethylen-1.3-disulfon,  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \text{CH}_2 \\ \diagup & \diagdown \\ \text{CH}_2 & \text{SO}_2 \text{CH}_2 \\ \diagdown & \diagup \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , zu. Bei der

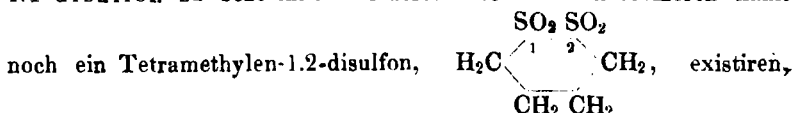
Numerirung der 6 Atome des Ringsystems beginnt man mit dem Schwefel, wie man bei ähnlichen heterocyclischen Ringen zu verfahren pflegt. Die Stellung der beiden Schwefelatome muss schon deshalb hervorgehoben werden, weil nach der Theorie drei isomere

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 166.

Tetramethylen-Disulfide, resp. -Disulfone möglich sind. Das schon vor längerer Zeit von Crafts<sup>1)</sup> dargestellte Diäthylendisulfon,



1.4-disulfon zu bezeichnen. Ausser diesen beiden Isomeren kann

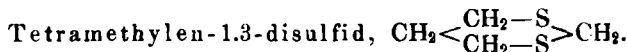


welches bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.

### Experimenteller Theil.

#### Ueber Trimethylenmercaptale und ihre entsprechenden Disulfone.

Mischt man Trimethylenmercaptan mit einem Aldehyd in äquivalenten Mengen und leitet durch die Mischung kurze Zeit trocknen Chlorwasserstoff, so erwärmt sich dieselbe erheblich, wird trübe und alsbald scheidet sich am Boden des Gefässes wässrige Flüssigkeit aus. Die Reaction ist meist in wenigen Minuten beendet; manchmal verläuft dieselbe so heftig, dass für gute Kühlung gesorgt werden muss. Sehr wahrscheinlich entsteht zuerst beim Mischen des Mercaptans mit dem Aldehyd ein Additionsproduct, welches wenig beständig ist, und erst beim Einleiten von Chlorwasserstoff tritt Condensation ein. Die hierbei entstehenden Disulfide lassen sich leicht zu den Disulfonen oxydiren. Die Oxydation wurde in allen Fällen mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (10-proc.) ausgeführt; sie vollzieht sich leicht schon in der Kälte unter reichlicher Abscheidung von Braunstein und ist beendet, wenn die Permanganatlösung auch bei längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird. In der Flüssigkeit schwimmt dann meist eine Masse glänzender Kryställchen, die aus dem betreffenden Disulfon bestehen; dieses wird durch Auskochen des abfiltrirten Braunsteins mit Wasser oder verdünntem Alkohol leicht rein erhalten.



Von allen Condensationen, welche mit Aldehyden und Trimethylenmercaptan ausgeführt wurden, hat die des Formaldehyds die grösste Schwierigkeit bereitet und zwar wohl deshalb, weil mit einer wässrigen, höchstens 40-procentigen Lösung desselben gearbeitet werden musste und zudem der Formaldehyd zu denjenigen Substanzen gehört, die

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 125, 124.

sich unter Bildung fester Stoffe leicht polymerisiren. Die Folge davon war, dass trotz verschiedener Versuche, bei welchen die Reaktionsbedingungen stets geändert wurden, die Ausbeute an Tetramethylen-Disulfid bzw. -Disulfon immer eine geringe war. Das folgende Verfahren giebt noch die beste Ausbeute an Disulfon. Man schüttelt die berechneten Mengen von Trimethylenmercaptan und 40-procentigem Formaldehyd mit 2–4 ccm frisch bereiteter, alkoholischer Salzsäure so lange gut durch, bis der Mercaptangeruch verschwunden ist, giesst das Gemisch in viel Wasser und zieht mit Aether aus. Die Aetherlösung hinterlässt beim Abdestilliren auf dem Wasserbad ein kaum gefärbtes Oel, welches im Wesentlichen aus Tetramethylen-1.3-disulfid besteht. Dasselbe wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct durch Oxydation in der angegebenen Weise in das Tetramethylen-1.3-disulfon,  $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2 \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2$ , übergeführt. Zur Gewinnung des Disulfons wird das Ganze tüchtig ausgekocht, der Braunstein abfiltrirt, das sauer reagirende Filtrat mit Natriumcarbonat fast neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird dann mit nicht zu viel Wasser gut durchgerührt und einige Zeit stehen gelassen. Das Disulfon bleibt hierbei grösstentheils ungelöst und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol in feinen Nadeln erhalten. Die Analyse dieser Krystalle lieferte Werthe, welche mit denen für Tetramethylen-1.3-disulfon gut übereinstimmen.

0.2096 g Sbst.: 0.2004 g  $\text{CO}_2$ , 0.0876 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

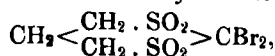
0.0835 g Sbst.: 0.02942 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4$ . Ber. C 26.08, H 4.34, S 34.78.

Gef. » 26.07, » 4.64, » 35.24.

Dieses Disulfon ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter löslich, in Aether und Chloroform ist es unlöslich und wird auch von Alkohol, selbst kochendem, nur wenig gelöst; es schmilzt über  $300^\circ$  unter theilweiser Zersetzung; schon einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes färbt es sich braun bis schwarz. Wird das Tetramethylen-1.3-disulfon in wenig heissem Wasser gelöst und mit gesättigtem Bromwasser im Ueberschuss versetzt, so krystallisirt beim Erkalten das

2.2-Dibrom-Tetramethylen-1.3-disulfon,



in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche bei  $288^\circ$  schmelzen, in kaltem Wasser sowie Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser etwas leichter löslich sind; von Aether und Chloroform wird die Substanz garnicht aufgenommen.

0.0757 g Sbst.: 0.0827 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_4\text{Br}_2$ . Ber Br 46.78. Gef. Br 46.48

2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfid,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{S} \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ .

Die Condensation zwischen reinem Acetaldehyd und Trimethylenmercaptan verläuft leicht und glatt ohne Bildung von Nebenproducten. Zur Reindarstellung des Mercaptals wird das Condensationsproduct in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt und letzterer abdestillirt. Hierbei hinterbleibt ein farbloses Oel, welches bei der Destillation im Vacuum bei einem Druck von 8—10 mm grösstentheils zwischen 79° und 80° übergeht. Dieses Destillat besteht aus reinem Methyltetramethylen-1.3-disulfid.

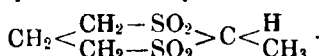
0.228 g Sbst.: 0.3585 g CO<sub>2</sub>, 0.141 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 44.70, H 7.46.

Gef. » 42.88, » 6.81.

Dieses Disulfid verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur in erheblicher Menge; in Folge dessen wurden zu niedrige Analysenwerthe für Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden. Sobald das Gläschen, in welchem sich das Disulfid befand, zertrümmert wurde, machte sich der Geruch desselben im ganzen Verbrennungsapparat bemerkbar und auch nach der Verbrennung trat der Geruch im Kaliapparat und in der Chlorcalciumröhre auf. Das Methyltetramethylen-1.3-disulfid ist in Wasser vollkommen unlöslich, lässt sich aber mit den organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischen. Bei der Oxydation mit Permanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entsteht mit fast theoretischer Ausbeute das

2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Sowohl aus dem abfiltrirten Braunstein, als aus dem eingedampften Filtrat gewinnt man durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol das Disulfon. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Weingeist wird dasselbe in farblosen, mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten.

0.1892 g Sbst.: 0.208 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O.

0.2001 g Sbst.: 0.4707 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 30.30, H 5.05, S 32.32.

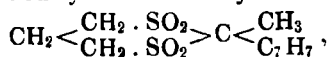
Gef. » 29.96, » 5.60, » 32.26.

Das 2-Methyltetramethylen-1.3-disulfon schmilzt bei 261—262°, ist in heissem Wasser und siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, wird aber von Aether sowie Chloroform nicht gelöst. Es lässt sich, wenn auch nicht leicht, alkyliren, indem das Wasser-



stoffatom der  $>C<\overset{H}{CH_3}$ -Gruppe durch Alkyle vertretbar ist. Bei der Benzylirung wurde das schön krystallisirende

2.2-Methylbenzyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



erhalten.

Um dasselbe darzustellen, löst man 0.25 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol auf, fügt 2 g Methyltetramethylen-disulfon, sowie überschüssiges Benzylchlorid hinzu und erhitzt das Ganze 12–14 Stunden lang unter Rückfluss. Als bald beginnt die Ausscheidung von Chlornatrium; nimmt dieselbe nicht mehr zu, so wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in ziemlich viel verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten wurde hierbei eine erste Krystallisation erhalten, welche, wie die Analyse und der Schmelzpunkt ergaben, aus reinem Ausgangsmaterial bestand. Aus der eingedampften Mutterlauge wurden schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren glänzende Blättchen vom Schmp.  $158^{\circ}$  erhalten, welche Analysenwerthe lieferten, die auf ein monobenzylirtes Methyltetramethylen-disulfon gut stimmten.

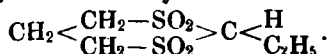
0.1266 g Sbst.: 0.2294 g  $CO_2$ , 0.0656 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}S_2O_4$ . Ber. C 50.00, H 5.55.

Gef. » 49.41, » 5.75.

Das Benzyl-methyl-tetramethylen-disulfon ist in Alkohol erheblich leichter löslich, als das Ausgangsmaterial. Wie alle hierher gehörenden Disulfone wird es von Aether nicht gelöst.

2-Aethyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Propionaldehyd condensirt sich mit dem Trimethylenmercaptan zu einem farblosen, eigenthümlich riechenden Oel, welches bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure das prachtvoll krystallisirende 2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfon liefert; dasselbe schmilzt bei  $209^{\circ}$  und verhält sich gegen Lösungsmittel wie sein Homologes, das 2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfon.

0.1942 g Sbst.: 0.2382 g  $CO_2$ , 0.1042 g  $H_2O$ .

0.1020 g Sbst.: 0.2255 g  $SO_4Ba$ .

$C_6H_{12}S_2O_4$ . Ber. C 33.91, H 5.66, N 30.18.

Gef. » 33.54, » 5.96, » 30.35.

2-Phenyl-tetramethylen-1.3-disulfid,  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2-S \\ CH_2-S \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}.$

In ganz derselben Weise wie bei den angeführten aliphatischen Aldehyden verläuft die Condensation des Trimethylenmercaptans mit dem Benzaldehyd. Beim Eingiessen in viel Wasser wird das

Reactionsproduct fest und beim Umkrystallisiren der erstarrten und ausgewaschenen Masse aus Alkohol wird das 2-Phenyl-tetramethylen-1.3-disulfid in glänzenden Blättchen vom Schmp. 70—71° erhalten.

0.1860 g Sbst.: 0.4156 g CO<sub>2</sub>, 0.1060 g H<sub>2</sub>O.

0.1172 g Sbst.: 0.2810 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 61.22, H 6.12, S 32.65.

Gef. » 60.93, » 6.33, » 32.82.

Dieses Disulfid wird von Wasser nicht, von Alkohol, Aether und Chloroform aber leicht gelöst; demselben ist ein angenehm aromatischer Geruch eigen. — Wird es in der angegebenen Weise oxydirt, so entsteht mit fast quantitativer Ausbeute 2-Phenyl-tetramethylen-1.3-disulfon,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{SO}_2 \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , welches aus dem abgesaugten Braunstein durch Auskochen mit Alkohol und nochmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird.

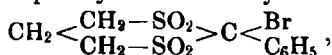
0.1888 g Sbst.: 0.3178 g CO<sub>2</sub>, 0.086 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.15, H 4.61.

Gef. » 45.86, » 5.61.

Dieses Disulfon krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 264—265° schmelzen; es lässt sich leichter, als die bisher beschriebenen Disulfone bromiren; dies ist ohne Zweifel dadurch bedingt, dass der bewegliche Wasserstoff sich an einem Kohlenstoffatom befindet mit zwei Sulfongruppen und dem gleichfalls negativen Phenylrest:  $\text{SO}_2 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Wird dasselbe in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem, starkem Bromwasser versetzt, so krystallisirt während des Erkalzens das

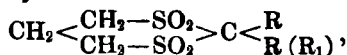
2-Brom-2-phenyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



in flachen Nadeln und Blättchen aus, welche bei 233° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Alkohol, sowie Aether fast unlöslich sind.

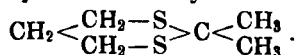
Ueber Trimethylenmercaptole der Ketone und ihre zugehörigen Disulfone.

Aliphatische wie aromatische Ketone condensiren sich ebenfalls mit dem Trimethylenmercaptan zu cyclischen Disulfiden, wenn man in die Mischung des Mercaptans mit dem betreffenden Keton gasförmige Salzsäure einleitet. Die hierbei erhaltenen disubstituirten Tetramethylen-1.3-disulfide liefern bei der Oxydation die disubstituirten Tetramethylen-1.3-disulfone von dem Typus:



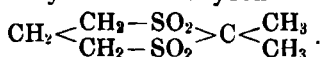
welche keinen beweglichen Wasserstoff mehr enthalten und sich demnach weder bromiren noch alkyliren lassen.

2.2-Dimethyl-tetramethylen-1.3-disulfid,



In der angegebenen Weise aus Aceton und Trimethylenmercaptan erhalten; stellt ein farbloses, aromatisch riechendes Oel dar. Bei einem Druck von 8—10 mm geht es zwischen 79° und 81° unzersetzt über; bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Flüssigkeit liefert es in befriedigender Menge das

2.2-Dimethyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Sowohl aus dem Braunstein, wie aus der abfiltrirten und eingedampften Flüssigkeit, wird durch Auskochen mit Alkohol Disulfon erhalten; durch Krystallisirenlassen aus der gesättigten wässrigen Lösung gewinnt man dasselbe in langen Prismen.

0.2256 g Sbst.: 0.2784 g CO<sub>2</sub>, 0.1228 g H<sub>2</sub>O.

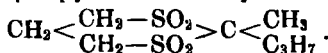
0.1030 g Sbst.: 0.2275 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 33.96, H 5.66, S 30.19.

Gef. » 33.65, » 6.04, » 30.33.

Das Dimethyl-tetramethylendisulfon schmilzt bei 246°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich; von Aether wird es nicht gelöst. Dieses Disulfon ist äusserst schwer oxydirbar; für die quantitative Bestimmung des Schwefels nach Carius musste es mit viel rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr ziemlich lange und stark erhitzt werden; erst dann war die Substanz und mit ihr auch der Schwefel vollständig oxydirt.

2.2-Methyl-propyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Auch gemischte Ketone lassen sich mit Trimethylenmercaptan leicht zu Disulfiden condensiren. Als Beispiel für ein derartiges Keton der aliphatischen Reihe wurde das Methylpropylketon gewählt. Das leicht erhältliche Trimethylenmercaptol dieses Ketons, eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, lieferte ein schön krystallisirendes Disulfon. — Bemerkenswerth ist, dass auch bei Anwendung von viel überschüssigem 5-proc. Permanganat die Oxydation nicht weiter geht und nicht etwa die Propylgruppe wegoxydirt wird. Stets erhält man das Methylpropyltetramethylendisulfon in fast theoretischer Ausbeute.

0.1906 g Sbst.: 0.2772 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O.

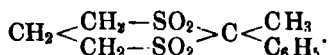
0.1122 g Sbst.: 0.2205 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.00, H 6.6, S 26.66.

Gef. » 39.66, » 6.5, » 26.97.

Dieses Disulfon wird aus Alkohol in langen Prismen vom Schmp. 202—204° erhalten.

## 2.2-Methyl-phenyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Auch das typische gemischt aliphatisch-aromatische Keton, das Acetophenon, lässt sich mit Trimethylenmercaptan zu einem farblosen, nicht fest werdenden Oel leicht condensiren, welches bei der Oxydation das entsprechende Disulfon giebt. Dieses krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Prismen, die bei 260° schmelzen.

0.199 g Sbst.: 0.3516 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

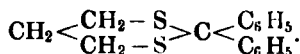
0.0805 g Sbst.: 0.135 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 48.18, H 5.11, S 23.35.

Gef. » 48.18, » 5.49, » 22.98.

Das Methylphenyltetramethylen-1.3-disulfon ist gegen Salpetersäure sehr beständig; selbst durch die rauchende Säure wird es beim Erhitzen im geschlossenen Rohr nur unvollständig oxydirt. Bei der Bestimmung des Schwefels nach Carius wurde beim Verdünnen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser eine krystallinische Säure erhalten, welche, wie der Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung ergaben, Metanitrobenzoesäure war. Die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C-Gruppe wird also zu Benzoessäure oxydirt, und gleichzeitig tritt Nitrirung ein.

## 2.2-Diphenyl-tetramethylen-1.3-disulfid,



Zur Darstellung dieses Disulfids wird fein zerriebenes Benzophenon in der äquivalenten Menge Trimethylenmercaptan gelöst und durch die Lösung gasförmige Salzsäure geleitet. Unter Erwärmen wird die Flüssigkeit trübe und dicklich, indem gleichzeitig der Mercaptangeruch verschwindet. Beim Schütteln mit viel Wasser wird die Masse vollkommen fest; löste man dieselbe in ziemlich viel siedendem Alkohol auf, so krystallisirten beim Erkalten grosse, farblose, glänzende Blättchen aus, die nach dem Ergebniss der Analyse aus reinem 2.2-Diphenyl-tetramethylen-1.3-disulfid bestanden.

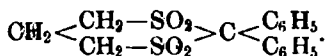
0.1576 g Sbst.: 0.406 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.26, » 5.94.

Dieses Disulfid hat einen angenehmen aromatischen Geruch, schmilzt bei 110° und wird von Aether und heissem Alkohol leicht gelöst, in Wasser ist es unlöslich und in kaltem Alkohol nur wenig löslich.

## 2.2-Diphenyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Versucht man das im Vorhergehenden beschriebene Disulfid direct zu oxydiren, so vollzieht sich die Oxydation nur sehr langsam und bleibt stets unvollständig. Dies hängt ohne Zweifel mit der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser zusammen. Wir haben daher versucht, in Lösung zu oxydiren. Zu den Lösungsmitteln, welche von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht oder nur wenig oxydirt werden, gehört das Benzol. W. Autenrieth<sup>1)</sup> hat das Benzol zuerst bei der Oxydation des  $\beta$ -Dithiophenylbuttersäureesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , zum Disulfon mit gutem Erfolge angewandt. Auch in diesem Fall hat uns diese Methode, in Benzollösung zu oxydiren, gute Dienste geleistet. Man löst das Disulfid in wenig warmem Benzol auf und schüttelt die erkaltete Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung, welche sofort entfärbt wird. Erfolgt auch bei längerem Stehen und kräftigem Umschütteln keine Entfärbung mehr, so ist die Oxydation beendet. Es schwimmen dann in der Flüssigkeit massenhaft glänzende Krystalle, die aus dem Disulfon bestehen, welches in Benzol weniger löslich ist, als sein Disulfid.

Fast alles Disulfon findet sich in dem abgesaugten Brannstein vor, welcher mit Alkohol wiederholt ausgekocht werden muss. Die Analyse der erhaltenen Krystalle lieferte die folgenden Werthe:

0.1934 g Sbst.: 0.4036 g  $\text{CO}_2$ , 0.084 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.123 g Sbst.: 0.174 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$ . Ber. C 57.14, H 4.76, S 19.04.

Gef. » 56.91, » 4.82, » 19.38.

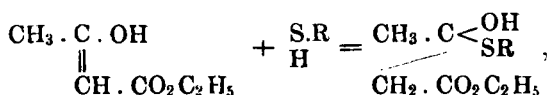
Das 2.2-Diphenyltetramethylendisulfon krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 256–257° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser und Aether fast unlöslich; ferner in Benzol und kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

## Condensation mit Acetessigester.

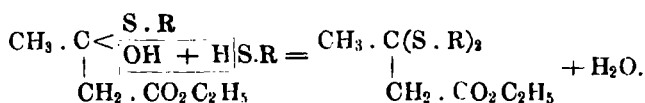
Der Acetessigester condensirt sich mit dem Trimethylenmercaptan, wie mit fast allen Mercaptanen, gerade so leicht, wie das Aceton und die andern untersuchten Ketone. Dieses Verhalten spricht durchaus zu Gunsten der Annahme, dass der Acetessigester

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 259, 367.

als  $\beta$ -Ketobuttersäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ , reagiren kann und hieraus geht hervor, dass derselbe ohne Zweifel in die Reihe der tautomeren Substanzen zu rechnen ist. J. U. Nef<sup>1)</sup> bezweifelt bekanntlich die Tautomerie des Acetessigesters und will alle Reaction desselben mit der von ihm bevorzugten »Oxycrotonsäureformel« erklären. Wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass viele, zumal Condensationsreactionen des Acetessigesters zu Gunsten dieser Formel sprechen, so ist dies keineswegs der Fall für die Mercaptolcondensation desselben. Man müsste wenigstens unter Zugrundelegung der »Oxyform« schon in sehr gezwungener Weise annehmen, dass sich ein Mercaptan in der ersten Phase der Reaction unter Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung an den Acetessigester addirt:

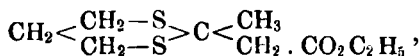


und dass dann dieses Additionsproduct mit einem zweiten Molekül des Mercaptans unter Austritt von Wasser reagiren würde:



So lange es aber nicht gelingt, an ungesättigte Säuren bezw. ihre Ester schon in der Kälte Mercaptane so zu addiren, dass die doppelte Kohlenstoffbindung gelöst wird, scheint uns eine derartige Erklärung für die Mercaptolcondensation des Acetessigesters unzulässig zu sein.

Das Trimethylenmercaptol des Acetessigesters.



erhält man in der üblichen Weise als ein farbloses, sulfidartig riechendes Oel; mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung oxydirt, liefert es, freilich in schlechter Ausbeute, das zugehörige Disulfon, welches aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 157° schmelzen. Die Analyse derselben ergab die folgenden Werthe:

0.137 g Sbst.: 0.1932 g  $\text{CO}_2$ , 0.075 g  $\text{H}_2 \text{O}$ .

0.1465 g Sbst.: 0.23975 g  $\text{SO}_4 \text{Ba}$ .

$\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{S}_2 \text{O}_6$ . Ber. C 38.02, H 5.63, S 22.53.

Gef. » 38.45, » 6.08, » 22.47.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 268 und ebenda 280, 291.

Dieses Disulfon ist als Tetramethylen-1.3-disulfon-2.2-Methyleessigäthylester zu bezeichnen; es verhält sich gegen Lösungsmittel, wie die bereits beschriebenen, ähnlich constituirten Tetramethylenendisulfone.

Ueber ein siebengliedriges cyclisches Disulfon.

Pentamethylen-1.4-disulfon,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$

Da die Reaction zwischen Formaldehyd und dem Trimethylenmercaptan so geringe Ausbeute an Tetramethylen-1.3-disulfid lieferte, so haben wir wiederholt versucht, durch Umsetzung von Methyljodid mit dem Natriumsalz des Trimethylenmercaptans in alkoholischer Lösung zu dieser Substanz zu gelangen. Hierbei hat sich aber ergeben, dass die beiden Stoffe leicht, sogar heftig, auf einander einwirken, aber nicht in dem gewünschten Sinne. Unter Abscheidung von Jodnatrium und schwefelhaltigen organischen, amorphen Substanzen findet ohne Zweifel eine complicirtere Reaction statt. Wohl aber ist es geglückt, die Umsetzung des Aethylenbromids mit dem Natriumsalz vom Trimethylenmercaptan zu verwirklichen, welche zu dem siebengliedrigen cyclischen Pentamethylen-1.4-disulfid,

$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$ , geführt hat.

Man löst 2.1 g Natrium in etwa 50 ccm absolutem Alkohol auf, fügt 5 g Trimethylenmercaptan und dann in kleinen Portionen 8.7 g Aethylenbromid hinzu, wobei unter Ausscheidung von Bromnatrium ziemlich heftige Reaction eintritt. Ist alles Aethylenbromid eingetragen, so erhitzt man den Kolben noch einige Minuten auf dem Wasserbad, giesst hierauf den Inhalt in viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren ein farbloses, sulfidartig riechendes Oel, welches im Wesentlichen aus Pentamethylenendisulfid besteht; die Ausbeute hieran ist immer gering gewesen, weil auch bei dieser Reaction noch Nebenprocesse verlaufen. Das Oel wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oxydirt. In dem abgesaugten Braunstein findet sich bei Weitem die grösste Menge des entstandenen Disulfons vor, welches durch Auskochen desselben mit Wasser in Lösung gebracht wird.

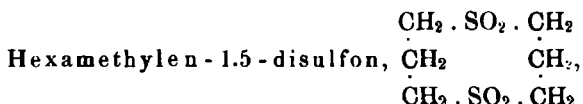
Ein öfteres Umkrystallisiren aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle ist unbedingt nöthig, um die Substanz rein zu erhalten. Die Ausbeute an Disulfon ist daher meist eine geringe.

0.2032 g Sbst.: 0.223 g  $\text{CO}_2$ , 0.0958 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$ . Ber. C 30.30, H 5.05.

Gef. » 29.84, » 5.23.

Das Pentamethylendisulfon krystallisirt aus Wasser in feinen Prismen, die bei 282° schmelzen; in kaltem Wasser wenig löslich, wird es von heissem Wasser, sowie Alkohol ziemlich leicht gelöst; in Aether ist es ganz unlöslich. Das Disulfon lässt sich weder bromiren, noch alkyliren; durch kochende Kalilauge wird es in Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel verseift.



wird in analoger Weise, wie das niedrigere Homologe erhalten, nämlich durch Oxydation des beim Zusammenbringen von Trimethylenbromid und Natriumtrimethylenmercaptid entstandenen Hexamethylen-1.5-disulfids, eines farblosen Oeles. Die Ausbeute an diesem Disulfon ist ebenfalls eine geringe, da demselben stets amorphe Stoffe anhaften, welche die Krystallisation verhindern.

Dieselben lassen sich erst durch öfteres Umkrystallisiren des Disulfons aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Wasser vollständig entfernen.

0.0817 g Sbst.: 0.1026 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 33.96, H 5.66.

Gef. » 34.24, » 5.79.

Das Hexamethylen-1.5-disulfon krystallisirt aus Wasser in glänzenden, schön ausgebildeten Prismen, die bei 258—259° schmelzen und von kaltem Alkohol sehr wenig, von Aether, Chloroform, sowie Benzol garnicht gelöst werden. Es ist ferner in heissem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch die Alkalien wird das Disulfon, in Uebereinstimmung mit der Verseifungsregel, in der Siedehitze gespalten.

Die ausgeführten Versuche mit dem Trimethylenmercaptan zeigen wiederum, dass die Condensationsreaction, welche zwischen einem Mercaptan und einem Aldehyd oder Keton ausgeführt werden kann, einer allgemeinen Anwendung fähig ist; dieselbe kann zum Nachweis der Carbonylgruppe in Verbindungen vom Typus  $\text{R} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{H} \end{array} > \text{CO}$  und

$(\text{R}_1) \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} > \text{CO}$  dienen und wird besonders dann gute Dienste leisten, wenn es sich, wie beim Acetessigester, um den Nachweis der »Ketoform« von tautomeren Substanzen handelt. Die »Mercaptanreaction« lässt sich somit ohne Zweifel den viel bekannteren Aldehyd- und Keton-Reactionen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin an die Seite stellen.

Freiburg i. B., April 1899.