

209. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.

VI. Ueber Sulfonlderivate ungesättigter Ketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. April 1901.)

Bei den früheren Untersuchungen über die Disulfone¹⁾ haben sich interessante Gesetzmässigkeiten ergeben bezüglich des Einflusses gewisser benachbarter Gruppen auf die Fähigkeit der Ketogruppen, Disulfone zu bilden. Es erschien mir im weiteren Verlauf dieser Studien von Interesse, zu prüfen, ob das Vorhandensein einer oder mehrerer doppelter Bindungen im Molekül die bekannte Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe beeinflusst. Auch das Verhalten der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen selbst bei der Reaction mit Mercaptan, sowie bei der darauf folgenden Oxydation war zu prüfen, da ich früher²⁾ gefunden hatte, dass andersartige doppelte Bindungen, nämlich solche zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, unter Umständen durch Anlagerung eines Moleküls Mercaptan ebenfalls Sulfonderivate liefern können. Verhielt sich die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ebenso, so mussten aus Ketonen mit einer oder mit zwei doppelten Bindungen Tri- bzw. Tetra-Sulfone erhalten werden. Reagirte die doppelte Bindung nicht mit Mercaptan, verhielt sich aber die Ketogruppe normal, so konnten ungesättigte Disulfone erwartet werden. Solche ungesättigten Disulfone, eine Körperklasse, von der noch kein Repräsentant bekannt ist, boten aber noch ein besonderes Interesse. Autenrieth hat nämlich gefunden³⁾, dass sich die Aethylsulfoncrotonsäuren, d. h. ungesättigte Monosulfone, welche eine Sulfongruppe direct an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome enthalten, sich nicht wie andere ungesättigte Verbindungen verhalten, indem sie kein Brom zu addiren vermögen, und dies Verhalten habe ich bei einer anderen, analog constituirten Verbindung, der β -Benzylsulfonallylphtalaminsäure⁴⁾, bestätigt gefunden. Es handelte sich darum, festzustellen, ob die Vorbedingung für dies anormale Verhalten der doppelten Bindung der Eintritt einer Sulfongruppe an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome selbst ist, oder ob überhaupt Sulfongruppen im Molekül, auch wenn sie an anderer Stelle stehen, die Additionsfähigkeit der doppelten Bindung vermindern.

Da sich früher gezeigt hatte, dass in Bezug auf die hier studirten Reactionen die Gegenwart von Phenylgruppen im Molekül

¹⁾ Posner, diese Berichte 32, 1239, 2749, 2801 [1899] und 33, 2983 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 1241 [1899]. ³⁾ Ann. d. Chem. 259, 341 [1890].

⁴⁾ Posner und Fahrenhorst, diese Berichte 32, 2764 [1899].

von gewisser Bedeutung ist, wurden sowohl rein aliphatische Ketone als auch Benzolderivate in den Kreis dieser Untersuchung gezogen. Die vorliegende Arbeit, die nur eine vorläufige Mittheilung ist, behandelt als aliphatische Ketone das einfach ungesättigte Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, und das zweifach ungesättigte Phoron, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus der aromatischen Reihe das einfach ungesättigte Benzylidenacetone, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, und das zweifach ungesättigte Dibenzylidenacetone, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, sowie das Benzylidenacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, und Dypnon, $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$. Versuche mit anderen ungesättigten Ketonen, sowie mit anderen Mercaptanen sind im Gange.

Die bisherigen Resultate dieser Arbeit sind folgende. Bezüglich der Ketogruppe ergab sich keine Anomalität, d. h. in allen bisher untersuchten, ungesättigten Ketonen reagirt die Ketogruppe in gewohnter Weise mit Mercaptan, und das entstehende Mercaptol lässt sich glatt zum Disulfon oxydiren. Nur beim Benzalacetophenon entstand neben dem normalen Trisulfon, d. h. dem Körper, bei dessen Bildung die Ketogruppe condensirend und die doppelte Bindung addirend reagirt hatte, noch eine zweite Verbindung von weit geringerem Schwefelgehalt. Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich auf zwei verschiedene Arten erklären. Entweder hat an der doppelten Bindung keine Addition stattgefunden und zu gleicher Zeit die Ketogruppe, anstatt sich mit zwei Molekülen Mercaptan zu condensiren, nur ein solches Molekül angelagert, oder aber die doppelte Bindung hat in normaler Weise ein Molekül Mercaptan addirt, die Ketogruppe aber garnicht reagirt, bezw. ist ihr Mercaptol vor der Oxydation unter Rückbildung des Ketons wieder hydrolysiert worden. Die nach diesen beiden Erklärungen möglichen Formeln wären:

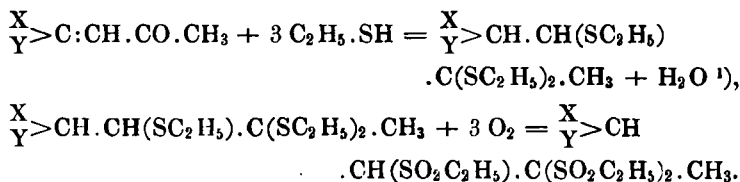
- I. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}_6\text{H}_5$
und II. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Meiner Meinung nach ist die letzte Erklärung die richtige, da das rohe Mercaptol die der Aufnahme von drei Mercaptanresten entsprechende normale Zusammensetzung zeigt und derartige Rückbildungen der Ketogruppe während der Oxydation schon mehrfach¹⁾ beobachtet worden sind.

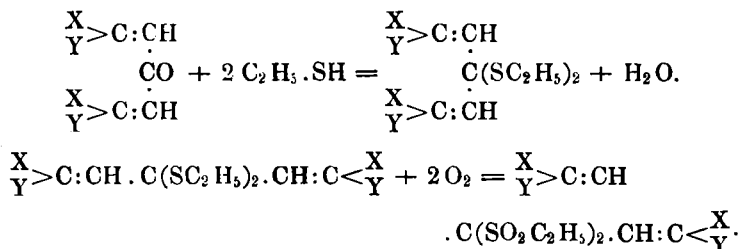
Sehr merkwürdig ist indessen das Verhalten der doppelten Bindungen. Hier zeigte sich nämlich ein scharfer Unterschied zwischen Ketonen mit einer Doppelbindung und solchen mit zwei Doppelbindungen. Bei den einfach ungesättigten Ketonen reagirte ausser der Ketogruppe auch die Doppelbindung mit Mercaptan, erstere con-

¹⁾ In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über die Derivate der dialkylirten Acetessigester.

densirend, letztere anlagernd. Es entstanden also aus den einfach ungesättigten Ketonen, und zwar gleichmässig aus dem aliphatischen und dem aromatischen Keton, gesättigte Trisulfone:



Hiernach sollte man erwarten, dass aus den Ketonen mit zwei doppelten Bindungen ganz analog Tetrasulfone, wenigstens aber auch Trisulfone entstehen würden. Dies ist jedoch beides nicht der Fall, sondern bei Gegenwart zweier Doppelbindungen reagiert einzig und allein die Ketogruppe, während beide Doppelbindungen völlig intact bleiben.



Auch hier zeigen die aliphatischen und die aromatischen Verbindungen unter einander völlig gleiches Verhalten.

Da in diesem Falle thatsächlich ungesättigte Disulfone erhalten wurden, prüfte ich mit Rücksicht auf die Beobachtung von Autenrieth deren Verhalten gegen Brom. Lässt man zu einer Lösung der Verbindungen in Eisessig die berechnete Menge Brom tropfen, so tritt zunächst keine Entfärbung, d. h. Addition von Brom, ein. Lässt man diese Flüssigkeit aber mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verschwinden die Färbung und der Geruch des Broms fast vollständig; es tritt Bromwasserstoff auf, und aus der Lösung fällt Wasser ein bromhaltiges Product, das jedoch, wie die Analyse ergab, kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct des Ausgangsmaterials darstellt. Diese Substitution muss jedoch in einem gewissen Zusammenhang mit dem Vorhandensein einer doppelten Bindung stehen,

¹⁾ Die Anlagerung von Mercaptan an die Doppelbindung kann auch im umgekehrten Sinne vor sich gegangen und die Verbindung $\text{X} > \text{C} (\text{SC}_2\text{H}_5) . \text{CH}_2 . \text{C} (\text{SC}_2\text{H}_5)_2 . \text{CH}_3$ entstanden sein. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte noch nicht entschieden werden.

und das scheinbare Substitutionsproduct ist wahrscheinlich durch Addition von 2 Atomen Brom und darauf folgende Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff entstanden, denn die oben erwähnten, aus Ketonen mit nur einer Doppelbindung entstehenden Trisulfone, die ja den eben besprochenen Verbindungen ziemlich analog constituirt sind, zeigen auch nach 14-tägigem Stehen mit Brom Farbe und Geruch des letzteren unverändert, und aus ihrer Lösung wird durch Wasser unverändertes Ausgangsmaterial gefällt. Während man jedoch aus dem Phorondisulfon ein Dibromderivat erhält, zeigt das Bromderivat des Dibenzylidenacetons nur die Hälfte des erwarteten Bromgehaltes, sodass, unter Annahme obiger intermediärer Addition, eine solche Addition hier nur an einer der beiden Doppelbindungen stattgefunden hätte. Die hier vielleicht zu Grunde liegenden Regelmässigkeiten sollen noch eingehender untersucht werden.

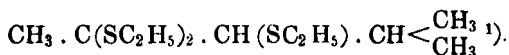
Bisher scheint es mir, dass durch die Nachbarschaft von Sulfongruppen die Additionsfähigkeit doppelter Bindungen nicht aufgehoben, sondern nur in gewisser Weise geschwächt wird. Ersteres scheint nur der Fall zu sein, wenn eines der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome selbst eine Sulfongruppe trägt.

Experimenteller Theil.

Mesityloxyd. Das verwandte Mesityloxyd wurde zugleich mit dem weiter unten behandelten Phoron durch Sättigen von Aceton mit Chlorwasserstoffgas und dreiwöchentliches Stehenlassen gewonnen, und beide Körper durch fractionirte Destillation sorgfältig von einander getrennt.

Mischt man 10 g Mesityloxyd mit 13 g Aethylmercaptan und leitet in das Gemisch trocknes Salzsäuregas ein, so findet leicht Condensation statt, die sich wie gewöhnlich durch Scheidung der Flüssigkeit in zwei Schichten zu erkennen giebt. Das erhaltene leichte Oel wird zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt und ist, wie die Oxydation beweist,

3.4.4-Trithioäthyl-2-methylpentan (Mesityloxydsesquimercaptan),

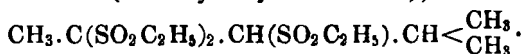


Oxydirt man dasselbe durch Schütteln mit überschüssiger, allmählich zugesetzter, kalter Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure und entfärbt die Flüssigkeit durch Einleiten von schwefliger Säure, so erhält man eine flockige

¹⁾ Siehe die Fussnote auf S. 1397.

Ausscheidung oder durch Ausäthern ein Oel, das bald erstarrt. Bleibt die Krystallisation aus, so muss das Product nochmals in gleicher Weise oxydirt werden. Die Substanz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und ist, wie die Analysen ergeben,

3.4.4-Triäthylsulfon-2-methylpentan,
(Mesityloxydtrisulfon),



Dasselbe krystallisirt in tafelförmigen, anscheinend rhombischen, sechsseitig begrenzten Krystallen, die starke Doppelbrechung zeigen und bei 100° schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser.

0.2278 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.1401 g H₂O. — 0.1758 g Sbst.: 0.3351 g BaSO₄.

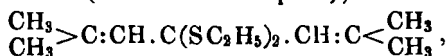
C₁₂H₂₆O₆S₃. Ber. C 39.7, H 7.1, S 26.5.

Gef. » 39.1, » 6.8, » 26.2.

Die Formel des normalen Disulfons hätte verlangt C₁₀H₂₀S₂O₄ C 44.8, H 7.5, S 23.9. Es liegt also zweifellos das Trisulfon vor.

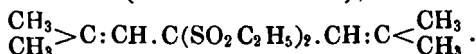
Phoron. Condensirt man 14 g Phoron mit 13 g Aethylmercaptan durch Einleiten von Chlorwasserstoff, so entsteht, wie sich aus dem Producte der Oxydation ergibt, nicht das der vorstehend beschriebenen Reaction analoge Product, sondern das ungesättigte Mercaptol

4-Dithioäthyl-2.6-dimethyl-hepta-2.5-diën
(Phoronmercaptol),



ein wenig gefärbtes Oel, das durch mehrfach wiederholte Oxydation übergeht in

4-Diäthylsulfon-2.6-dimethyl-hepta-2.5-diën
(Phorondisulfon),



Dasselbe wurde zunächst als ein Oel gewonnen, das nur langsam erstarrte. Die feste Ausscheidung wurde durch Verreiben mit etwas Aether vermehrt, auf Thon abgesogen und krystallisirte nun in schönen, grossen Krystallen aus Alkohol. Dieselben schmelzen bei 101° und sind leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser.

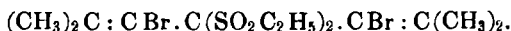
0.1784 g Sbst.: 0.3255 g CO₂, 0.1317 g H₂O. — 0.1482 g Sbst.: 0.2325 g BaSO₄.

C₁₃H₂₄S₂O₄. Ber. C 50.6, H 7.8, S 20.8.

Gef. » 49.8, » 8.2, » 21.4.

Einwirkung von Brom auf die Sulfone des Mesityloxyds und Phorons.

Löst man das vorher beschriebene Trisulfon des Mesityloxyds in Eisessig und fügt die vier Atomen entsprechende Menge Brom in Eisessig hinzu, so behält die Lösung auch nach wochenlangem Stehen Farbe und Geruch des Broms unverändert bei, und beim Verdünnen mit Wasser fällt aus ihr stets unverändertes Trisulfon nieder. Behandelt man dagegen das Disulfon des Phorons in gleicher Weise, so tritt zwar auch keine sofortige Addition ein, aber nach ca. 5—6 Tagen ist Farbe und Geruch des Broms völlig verschwunden; dagegen sind deutlich Nebel von Bromwasserstoff bemerkbar, und Wasser fällt aus der Lösung ein bromhaltiges Product. Dasselbe scheidet sich beim Versetzen der Lösung mit viel Wasser erst im Verlauf mehrerer Tage aus und lässt sich aus absolutem Alkohol gut umkrystallisiren. Es schmilzt bei 139—140° und hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{22}O_4S_2Br_2$. Danach hat entweder Substitution zweier Wasserstoffatome durch Brom oder Anlagerung von vier Atomen Brom und dann Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff stattgefunden. Nach letzterer Annahme wäre die Formel des Körpers die folgende:



In jedem Falle ist die Verbindung als

Dibromphorondiäthylsulfon

zu bezeichnen.

Die Analyse ergab:

0.1510 g Sbst.: 0.1233 g AgBr.

$C_{13}H_{22}O_4S_2Br_2$. Ber. Br 34.4. Gef. Br 34.7.

Monobenzylidenaceton.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Methode von Claisen und Ponder¹⁾ durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton erhalten. Da die Condensation bei aromatischen Verbindungen erfahrungsgemäss schwieriger verläuft, wurde das Verfahren hier etwas modificirt. 14.6 g Benzylidenaceton wurden in 25 cem Eisessig gelöst, mit 13 g Mercaptan versetzt und mit etwa 10 g Chlorzink über Nacht stehen gelassen. Es zeigt sich, dass auch hier nicht nur Condensation der Ketogruppe mit zwei Molekülen Mercaptan, sondern ausserdem Anlagerung eines dritten Moleküls Mercaptan an die doppelte Bindung stattgefunden hat. Das entstandene Product:

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 139 [1884].

2.2.3-Trithioäthyl-4-phenylbutan (Benzylidenacetonesesquimercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁾, liefert bei einmaliger Oxydation mit kalter wässriger Lösung von Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure in vorzüglicher Ausbeute

2.2.3-Triäthylsulfon-4-phenylketon (Benzylidenacetontrisulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das sich beim Entfärben mit schwefliger Säure krystallinisch ausscheidet und aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisiert. Dieselben sind in kaltem Alkohol ziemlich wenig löslich, in Wasser unlöslich und schmelzen bei 154°.

Die Analyse ergab:

0.2700 g Subst.: 0.4595 g CO_2 , 0.1484 g H_2O . — 0.2427 g Subst.: 0.4182 g CO_2 . — 0.1369 g H_2O . — 0.1929 g Subst.: 0.3362 g BaSO_4 . — 0.2077 g Subst.: 0.3578 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{S}_3\text{O}_6$. Ber. C 46.8, H 6.3, S 23.4.

Gef. » 46.4, 46.3, » 6.2, 6.3, » 24.0, 23.7.

Die Formel des normalen Disulfons ergibt bei der Berechnung $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4$: C 53.2, H 6.3, S 20.3, ist also ausgeschlossen.

Dibenzylidenacetone. Dasselbe wurde ebenfalls nach der Vorschrift von Claisen und Ponder²⁾ aus Benzaldehyd und Aceton mit Natroudlauge gewonnen. Es condensiert sich ebenfalls mit Mercaptan, wenn man 12 g in 75 ccm Eisessig löst und mit 7 g Mercaptan und Chlorzink über Nacht stehen lässt. Das Product ist jedoch wie sich zeigt, analog dem Phoronderivat zusammengesetzt und daher:

3-Dithioäthyl-1.5-diphenylpenta-1.4-diën (Dibenzylidenacetone-mercaptol), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr guter Ausbeute ein krystallinisches Product, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird.

Es ist wie die Analysen zeigen:

3-Diäthylsulfon-1.5-diphenylpenta-1.4-diën (Dibenzylidenacetondisulfon), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Dasselbe ist ein mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 140–142°, das im Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol sehr leicht löslich ist.

¹⁾ Siehe die Fussnote auf S. 1397.

²⁾ Ann. d. Chem. 223, 131 [1884].

Die Analysen ergaben:

0.1565 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 0.1800 g BaSO₄. — 0.1513 g Sbst.: 0.1773 g BaSO₄.

C₂₁H₂₄S₂O₄. Ber. C 62.4, H 5.9, S 15.9.

Gef. » 62.0, » 5.7, » 15.6, 16.2.

Einwirkung von Brom auf die Sulfone des Monobenzyliden- und Dibenzyliden-Acetons.

Löst man 3.2 g des oben beschriebenen Benzylidenacetonsulfons in warmem Eisessig und fügt die für 2 Atome berechnete Menge (1.6 g) Brom in Eisessiglösung zu, so findet keine Entfärbung statt. Auch nach vierzehntägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur riecht die Flüssigkeit noch stark nach Brom. Entwicklung von Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet. Wasser fällt aus dieser Lösung ein weisses Pulver, das aus Alkohol in massiven Nadeln vom Schmp. 153—154° krystallisirte, bromfrei war und sich als unverändertes Ausgangsproduct erwies.

Löst man 2 g Dibenzylidenacetondisulfon in warmem Eisessig und versetzt mit der für 4 Atome berechneten Menge (1.6 g) Brom in Eisessiglösung, so tritt zwar ebenfalls keine sofortige Entfärbung ein, aber nach vierzehntägigem Stehen ist Farbe und Geruch des Broms verschwunden. Hier wurde deutliche Bromwasserstoffentwicklung beobachtet. Aus dieser Flüssigkeit fällt Wasser ein weisses Pulver, das aus Alkohol in feinen, weissen, seidigen Nadelehen krystallisirt. Dieselben sind stark bromhaltig und schmelzen bei 173°.

Die Analysen ergaben, dass die Verbindung die Zusammensetzung C₂₁H₂₃O₄S₂Br hat und also als

Monobromdibenzylidenacetondiäthylsulfon

zu bezeichnen ist.

I. 0.0325 g Sbst.: 0.0368 g AgBr. — II. 0.1060 g Sbst.: 0.0426 g AgBr.

C₂₁H₂₃O₄S₂Br. Ber. Br 16.2. Gef. Br I. 16.9, Br II. 16.3.

Merkwürdigerweise hat also hier Substitution nur eines Wasserstoffatoms durch Brom, beziehungsweise die Addition von Brom und darauf folgende Abspaltung von Bromwasserstoff nur an einer der beiden Doppelbindungen stattgefunden.

Benzylidenacetophenon. Löst man Benzylidenacetophenon, das durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetophenon nach der Vorschrift von Claisen und Claparède¹⁾ bequem erhalten wird, in der fünffachen Menge Eisessig, fügt die für drei Moleküle berechnete Menge Aethylmercaptan hinzu und lässt das Gemisch nach dem völ-

¹⁾ Diese Berichte 14, 2461 [1881].

ligen Sättigen mit trockenem Salzsäuregas über Nacht stehen, so erhält man beim Eingiessen in Wasser ein öliges Mercaptol. Da die Zusammensetzung desselben für die Beurtheilung der Oxydationsproducte von Wichtigkeit war, wurde ein Theil desselben soweit als möglich gereinigt und analysirt. Es wurde, da es sich nicht unzer setzt destilliren liess, mit Aether aufgenommen, zur Entfernung der Salzsäure und des überschüssigen Mercaptans wiederholt mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde der Aether ohne Temperaturerhöhung im Vacuum entfernt und das zurückbleibende Oel ebenso getrocknet. Wie die Analyse ergibt, hat das Benzylidenacetophenon, völlig analog den anderen, bisher untersuchten, einfach-ungesättigten Ketonen, drei Moleküle Mercaptan unter Abspaltung eines Moleküls Wasser aufgenommen, das Oel ist daher

1.1.2-Trithioäthyl-1.3-diphenylpropan (Benzylidenacetophenonesquimercaptol),
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SC_2H_5) \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$.)

0.1952 g Sbst.: 0.3548 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{26}S_3$. Ber. S 25.5. Gef. S 25.0.

Das Oel riecht bei längerem Stehen deutlich nach Mercaptan und ist leicht zersetzlich, woraus sich die etwas niedrige Analysenzahl erklärt. Jedenfalls lässt dieselbe keinen Zweifel, dass das Oel im Wesentlichen aus der Trithioäthylverbindung besteht, und dass dasselbe von einer Verbindung $C_6H_5 \cdot C(OH)(SC_2H_5) \cdot CH : CHC_6H_5$, deren Schwefelgehalt nur 11.8 pCt. betragen würde, keine wesentlichen Mengen enthalten kann.

Zur Oxydation löst man das Oel am besten in Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt unter Kühlung mit allmählich zugesetzter, überschüssiger Permanganatlösung lange und intensiv. Beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibt ein hellbraunes Oel, das gewöhnlich bald erstarrt. Beim Umkrystallisiren des Productes erhält man zunächst reichliche Mengen schneeweisser, seidiger Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 156° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind. Wie die Analyse zeigt, haben sie die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_3S$.

0.1144 g Sbst.: 0.0932 g $BaSO_4$. — 0.1358 g Sbst.: 0.0428 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}O_3S$. Ber. S 10.6. Gef. S 11.2, 11.0.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind für diese Formeln zunächst zwei Erklärungen möglich:

I. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH)(SO_2C_2H_5) \cdot C_6H_5$

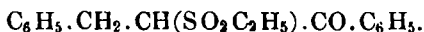
II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

1) Siehe die Fussnote auf S. 1397.

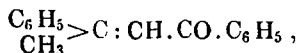
Da die Bildung einer Verbindung von der Formel I aus der Trithioäthylverbindung allen bisher beobachteten Analogien widerspricht, andererseits aber das oxydirte Mercaptol sicherlich keine wesentlichen Mengen der sonst als Zwischenproduct nothwendig anzunehmenden Verbindung $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(SC_2H_5) \cdot C_6H_5$ enthält (siehe oben), muss diese Formel als ausgeschlossen betrachtet werden. Dagegen entspricht die Bildung eines Körpers von der Formel II aus der normalen Trithioäthylverbindung dem Verhalten derartiger Mercaptole in zahlreichen analogen Fällen. Hiernach wird ein Theil des Mercaptols bei der Oxydation unter Rückbildung von Ketoverbindung gespalten und die Mercaptanreste irgendwie weiter oxydirt. Diese Spaltung kann natürlich nur die beiden unter Condensation an der Ketogruppe eingetretenen, nicht aber das an die Doppelbindung addirte Molekül Mercaptan entfernen, sodass als Zwischenproduct die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ entsteht.

In Einklang hiermit steht, dass sich der eben beschriebene Körper um so reichlicher bildet, je grösser die Möglichkeit hydrolysirender Wirkung der Permanganatlösung ist, d. h. bei nicht sorgfältiger Kühlung und bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Der Körper ist somit zu bezeichnen als

2-Aethylsulfon-1.3-diphenyl-propan-1-al (Benzyliden-acetophenonketomonosulfon),



Möglicherweise hängt die leichte Spaltbarkeit des Mercaptols auch hier damit zusammen, dass, ähnlich wie bei den Diketonderivaten¹⁾, die Nachbarschaft anderer Gruppen (Phenyl, Sulfon u. s. w.) die Beständigkeit der Mercaptolgruppe herabdrückt. Ist dies der Fall, so sollte man allerdings bei dem weiter unten behandelten Dypnon,

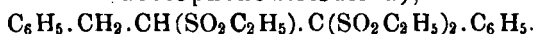


diese Beeinflussung in noch stärkerem Maasse erwarten. Die Isolirung eines analogen schwefelarmen Oxydationsproductes ist bisher jedoch nur in diesem einen Falle gelungen.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen der eben beschriebenen Verbindung, die der Menge nach gewöhnlich das Hauptproduct der Oxydation darstellt, erhält man durch vorsichtiges Verdünnen in der Wärme einen zweiten Körper, der in Alkohol bedeutend leichter löslich ist, aber aus wenig heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren, schmilzt die Verbindung bei 125° und ist, wie die Analyse zeigt, das erwartete

¹⁾ Diese Berichte 33, 2983 [1900].

1.1.2-Triäthylsulfon-1.3-diphenylpropan (Benzyliden-acetophenontrisulfon),

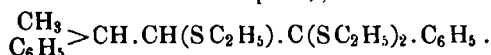


0.0830 g Sbst.: 0.1230 g BaSO₄.

C₂₁H₂₈S₃O₆. Ber. S 20.3. Gef. S 20.4.

Dypnon. Das Ausgangsmaterial wurde in bekannter Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in reines Acetophenon dargestellt. Mischt man Dypnon (10 g) mit der für drei Moleküle berechneten Menge Aethylmercaptan (9 g) und leitet Chlorwasserstoffgas ein, so tritt keine sichtbare Condensation ein. Man lässt daher 2—3 Tage unter Zusatz von Chlorzink stehen und giesst das Product in Wasser. Das ausgeschiedene Product ist, wie die Analyse zeigt,

1.1.2-Trithioäthyl-1.3-diphenylbutan (Dypnonsequimercaptol),

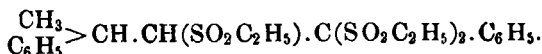


0.1254 g Sbst.: 0.2230 g BaSO₄.

C₂₉H₃₀S₃. Ber. S 24.6. Gef. S 24.4.

Löst man das Oel in Tetrachlorkohlenstoff und oxydirt in gewohnter Weise mit Kaliumpermanganat, so erhält man durch Abdampfen der Tetrachlorkohlenstoffschicht ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte ziemlich wenig löslich ist, in farblosen Nadeln, die unlöslich in kaltem Wasser sind und bei 120—120.5° schmelzen. Nach der Analyse sind dieselben das erwartete normale Oxydationsproduct:

1.1.2-Triäthylsulfon-1.3-diphenylbutan (Dypnontrisulfon),



0.1136 g Sbst.: 0.1668 g BaSO₄.

C₂₂H₃₀S₃O₆. Ber. S 19.8. Gef. S 20.2.

Die Isolirung eines Nebenproductes gelang hier nicht, doch soll die Untersuchung noch fortgesetzt werden.