

409. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone VII. Weitere Mittheilungen über die Mercaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden, schwefelhaltigen Säuren.

(Eingegangen am 30. Juli 1901.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

Vor einiger Zeit¹⁾ theilte ich Versuche über die Reaction der Ketosäuren mit Aethylmercaptan und das Verhalten der hierbei entstehenden Verbindungen mit. Das Resultat derselben, soweit es die vorliegende Arbeit betrifft, war kurz das folgende. Sowohl die γ -Ketosäuren selbst, als auch ihre Ester bilden mit Aethylmercaptan ziemlich beständige Mercaptole, die durch Oxydation leicht in die entsprechenden Disulfone übergehen. Die Disulfone der Ester liefern bei der Verseifung, ohne dass die Sulfongruppen angegriffen werden, die Disulfone der Säuren, die auch aus den Letzteren selbst direct entstehen. Ebenso verhalten sich die Mercaptole. Die Mercaptole der Ester liefern bei der Verseifung dieselben Mercaptole, die aus den Säuren selbst und Aethylmercaptan entstehen. Dagegen spalten sowohl die Disulfone als auch die Mercaptole der β -Ketosäureester bei der Verseifung zugleich ein Molekül Aethylsulfinsäure beziehungsweise Aethylmercaptan ab und liefern ungesättigte Säuren. Diese Versuche wurden nun nach verschiedenen Seiten hin weiter ausgeführt. Zunächst wurden andere Mercaptane in den Bereich der Untersuchung gezogen, behufs Feststellung, ob die Natur der Alkylgruppe des Mercaptans von irgend welchem Einfluss auf die Bildung und Beständigkeit der Mercaptole ist. Ferner wurden solche β -Ketosäureester untersucht, bei denen an dem zwischen Ketogruppe und Carboxylgruppe stehenden Kohlenstoffatom beide Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituirt sind, da bei der Verseifung der Mercaptole und Disulfone dieser Ester die Abspaltung von Mercaptan beziehungsweise Sulfinsäure in gleicher Weise nicht mehr stattfinden kann, hier also die Bildung gesättigter β -Dithioalkyl- oder β -Dialkylsulfon-Carbonsäuren erwartet werden konnte. In diesem speciellen Falle erschien es möglich, β -Disulfoncarbonsäuren darzustellen, während sich in allen anderen Fällen diese Verbindungen als nicht existenzfähig erwiesen hatten.

Aber auch noch von einem anderen Gesichtspunkte bot die Untersuchung der mono- und di-alkyirten Acetessigestere Interesse. Vor einiger Zeit²⁾ habe ich nämlich nachgewiesen, dass die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Mercaptane durch die Nähe anderer carbonylhaltiger Gruppen in Verbindung mit Substitution an einer be-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2801 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2933 [1900].

nachbarten CH_2 - oder CH_3 -Gruppe stark herabgemindert wird. So liefern α - und β -Diketone, bei denen die in der Nachbarschaft der Ketogruppe stehenden CH_2 - oder CH_3 -Gruppen intact sind, zwar in normaler Reaction Tetrasulfone; sobald jedoch in einer der letzteren Gruppen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl substituirt werden, wird die Reactionsfähigkeit der dieser substituirt Gruppe benachbarten Ketogruppe so stark herabgedrückt, dass nunmehr nur noch die andere Ketogruppe sich mit Mercaptanen zu condensiren vermag und an Stelle von Tetrasulfonen stets Ketodisulfone erhalten werden.

Ganz analoge Verhältnisse liegen bei den Acetessigestern vor. In einfachen Acetessigestern ist, wie zu erwarten war, die Beeinflussung der Ketogruppe durch die in β -Stellung stehende $\text{COO.C}_2\text{H}_5$ -Gruppe so gering, dass dieselbe noch in guter Ausbeute Disulfone liefert und die mit Mercaptanen erhaltenen Condensationsproducte sich überhaupt als recht beständige Körper erweisen.

Tritt aber in einer benachbarten CH_2 -Gruppe Substitution ein, wie bei den Monoalkylacetessigestern, so verliert die Ketogruppe an Reactionsfähigkeit. Ihre Condensationsproducte mit Mercaptanen müssen bereits wesentlich unbeständiger sein und Disulfone in viel schlechterer Ausbeute liefern.

Bei den dialkylierten Acetessigestern musste diese Beeinflussung in noch stärkerem Maasse hervortreten, und es war zu erwarten, dass ihre Condensationsproducte mit Mercaptanen noch geringere Tendenz zur Bildung von Disulfonen zeigen würden, wenn anders die von mir beobachtete Gesetzmässigkeit Anspruch auf Allgemeinheit hat.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind nun kurz zusammengefasst die folgenden. Zunächst zeigte sich, dass die Natur des angewendeten Mercaptans thatsächlich von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Condensationen bezw. auf die Beständigkeit der entstehenden Mercaptole ist. Als das am leichtesten zur Condensation zu bringende Mercaptan erwies sich hier, wie auch in später zu veröffenthlichen Versuchen über Diketone und ungesättigte Ketone, das Benzylmercaptan. Dasselbe wirkte sogar meist leichter ein als das Aethylmercaptan, und seine Derivate zeigten in einzelnen Fällen (s. die weiter unten erwähnte Verseifung der Mercaptolester) eine unerwartet grosse Beständigkeit. Es folgt dann das Aethylmercaptan, das dem Benzylmercaptan, an Reactionsfähigkeit meist gleichkommt, zuweilen nachsteht, dieselbe in vereinzelt Fällen jedoch sogar übertrifft. Das Amylmercaptan zeigt bereits eine deutlich geringere Reactionsfähigkeit und damit Hand in Hand gehend geringere Beständigkeit der entstehenden Verbindungen, die ebenfalls bei den Verseifungsversuchen zu Tage trat. Ausserordentlich stark herabge-

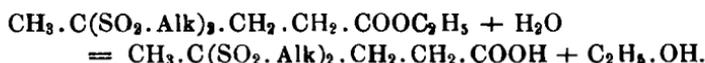
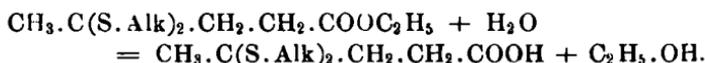
mindert ist diese Reactionsfähigkeit bei dem Phenylmercaptan. Hier konnten in allen den Fällen, in welchen auch die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe herabgemindert war, gar keine Disulfone mehr erhalten werden.

Deutlich trat auch bei diesen Versuchen die früher von mir beobachtete Gesetzmässigkeit über die Beeinflussung der Reactionsfähigkeit einer Ketogruppe durch eine andere Carbonylgruppe in Verbindung mit Substitution zu Tage. Während beim gewöhnlichen Acetessigester mit allen Mercaptanen beständige Mercaptole entstehen, die sich in guter Ausbeute zu den Disulfonen oxydiren lassen, findet die gleiche Reaction bei den monoalkylirten Acetessigestern zwar auch noch stets statt, doch ist die Ausbeute stets eine sehr geringe und die Mercaptole zeigen eine starke Tendenz, unter Rückbildung der Ketogruppe zu zerfallen. Bei den dialkylirten Acetessigestern, Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester, ist die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe so stark herabgemindert, dass die entsprechenden Disulfone mit voller Sicherheit nur mit Aethyl- und Benzyl-Mercaptan, und zwar nur aus dem Dimethylacetessigester und auch hier nur in sehr geringer Ausbeute isolirt werden konnten. Aus Diäthylacetessigester mit den beiden genannten Mercaptanen, sowie in beiden Fällen mit Amylmercaptan, entstehen die Disulfone wohl noch in gewisser Menge, liessen sich aber nicht reinigen und identificiren. In allen diesen Fällen waren die Hauptproducte der Oxydationsversuche grosse Mengen der zurückgebildeten Acetessigester, soweit dieselben gegen kalte Permanganatlösung beständig sind, und die directen Oxydationsproducte der wieder abgespaltenen Mercaptane: Benzylsulfon, Phenyldisulfid usw. Mit Phenylmercaptan entstanden hier keine Disulfone mehr, da hier die geringere Reactionsfähigkeit des Mercaptans mit der Beeinflussung der Ketogruppe zusammen wirkt. Uebrigens scheint die Beeinflussung der Ketogruppe durch eine zweite Carbonylgruppe in Verbindung mit Substitution auch abhängig zu sein von der Grösse der substituierenden Alkylgruppe, denn der Dimethylacetessigester zeigte durchweg grössere Tendenz zur Disulfonbildung als der Diäthylacetessigester.

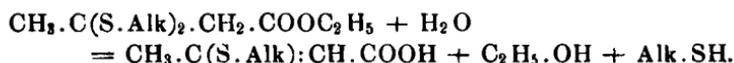
Steht die Carbonylgruppe zur Ketogruppe in γ -Stellung, so findet keine nachweisbare Beeinflussung mehr statt, und die Lävulinsäure und ihr Aethylester lieferten, wie zu erwarten war, mit allen Mercaptanen glatt und in vorzüglicher Ausbeute Mercaptole und Disulfone, die sich als ausserordentlich beständige Verbindungen erwiesen.

Schliesslich wurden alle erhaltenen Mercaptole und Disulfone auf ihr Verhalten bei der Verseifung untersucht. Wie dies auch schon aus der vorher genannten Arbeit hervorgeht, verhalten sich fast durchweg die Mercaptole ihren zugehörigen Disulfonen bei der Verseifung völlig analog. Als allgemeine Regel ergibt sich aus den vorliegenden

Versuchen in Uebereinstimmung mit den Resultaten der früheren Arbeit Folgendes. Die Mercaptole und Disulfone der γ -Ketocarbonsäureester liefern alle, ohne weiter zu zerfallen, bei der Verseifung die zugehörigen gesättigten γ -Dithioalkyl- bzw. γ -Dialkylsulfon-Carbonsäuren:

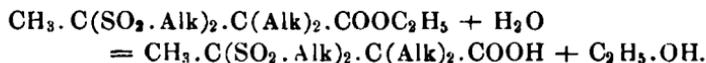


Die Mercaptole und Disulfone der β -Ketocarbonsäureester spalten dagegen zugleich mit der Verseifung ein Molekül Mercaptan bzw. Alkylsulfinsäure ab, indem die Thioalkyl- bzw. Alkyl-Sulfongruppe mit einem Atom Wasserstoff der benachbarten CH_2 -Gruppe unter Bildung ungesättigter Verbindungen (Isocrotonsäuren) abgespalten wird:



Isoliren lassen sich von den Sulfonisocrotonsäuren nur die Derivate des Aethyl- und Phenyl-Mercaptans, die entsprechenden Thioalkylisocrotonsäuren dagegen in allen Fällen.

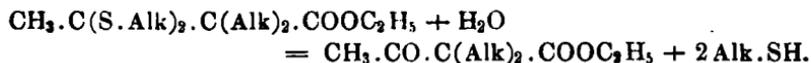
Von dieser Regel machen naturgemäss diejenigen Verbindungen eine Ausnahme, bei denen die zwischen Keto- und Carboxyl-Gruppe stehende CH_2 -Gruppe vollständig alkyliert ist. Da hier die Alkylsulfongruppe keinen Wasserstoff zur Abspaltung mehr vorfindet, unterbleibt dieselbe, und man erhält die normalen gesättigten Disulfoncarbonsäuren, wenn die Reaction nicht eine weitergehende Zersetzung zur Folge hat. Es ist dies der einzige Fall, in welchem es gelingt, solche Verbindungen darzustellen, in denen die Sulfongruppen in β -Stellung zum Carboxyl stehen:



In der Praxis durchführbar erwies sich diese einfache Verseifung nur bei den Aethyl-disulfonen. Bei den Derivaten anderer Mercaptane konnten meist nur Producte weitergehender Zersetzung, wie Valeriansäure, Sulfinsäuren, Benzoësäure etc., isolirt werden.

In einem Falle, der Verseifung des Amyldisulfons vom Diäthylacetessigester mit alkoholischer Kalilauge, resultirte, neben anderen Producten, ein neutrales Oel, das sich destilliren liess, und dessen Analysen auf eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{SO}_2$ schliessen lassen. Die Constitution derselben konnte nicht aufgeklärt werden.

Mit den entsprechenden Mercaptolen der dialkylierten β -Ketocarbonsäureester konnten Resultate bei der Verseifung nicht erhalten werden, weil diese aus den oben erläuterten Gründen eine zu starke Tendenz haben, bei allen Reactionen unter Rückbildung der Keto-Gruppe zu zerfallen.



Die Disulfone derjenigen β -Ketocarbonsäureester, bei denen ein Wasserstoffatom der zwischen Ketogruppe und Carboxyl stehenden CH_2 -Gruppe durch Alkyl ersetzt ist, erleiden bei der Verseifung stets eine weitgehende Zersetzung, wie auch schon die Arbeiten früherer Forscher ergeben haben¹⁾. Es gelang hier in keinem Falle, gesättigte oder ungesättigte schwefelhaltige Säuren der erwarteten Art mit Sicherheit zu isoliren.

Der Verlauf der Verseifung war jedoch in allen Fällen ein sehr verschiedener und lieferte zum Theil interessante Resultate.

Bei der Verseifung des α -Methyl- β -diamylsulfonbuttersäureäthylesters wurde, neben Amylsulfinsäure, eine schwefelfreie, feste, wohlcharakterisirte Säure erhalten, die noch später besonders Erwähnung finden wird. Sicher findet durch die Verseifung eine Abspaltung beider Disulfongruppen mit Wasserstoffatomen der benachbarten oder anderer Methylen- resp. Methyl-Gruppen statt. Es wird später noch näher auf diesen Vorgang eingegangen werden.

Konnte in diesem Falle der Process der Verseifung einigermaassen verfolgt werden, so war dies bei der Verseifung des α -Aethyl- β -diamylsulfonbuttersäureäthylesters nicht möglich. Es ergab sich ein öliges Product, dessen augenscheinlich verschiedene Bestandtheile nicht zu trennen waren, und zwar lehrte die nähere Untersuchung, dass ein Säuregemisch vorlag, welches höchst wahrscheinlich aus Amylsulfinsäure und α -Aethyl- β -amylsulfonisocrotonsäure besteht.

Die Verseifung des α -Aethyl- β -diphenylsulfonbuttersäureäthylesters hatte, wie bereits erwähnt, schon Autenrieth ein negatives Resultat geliefert. Dasselbe ergab sich auch in Bezug auf den α -Methyl- β -diphenylsulfonbuttersäureäthylester. Im letzteren Falle war es mir zwar möglich, einen festen Körper als Verseifungsproduct zu isoliren, doch zeigte derselbe trotz mehrfachen Umkrystallisirens nur zum geringen Theil die Eigenschaften einer Säure. Auch die Bildung eines Salzes misslang, wie überhaupt die Säure sich äusserst leicht zersetzt.

Ein ähnliches Resultat hatte ich bei Wiederholung des Autenrieth'schen Versuches. Es scheint aber doch, als ob in beiden Fällen

¹⁾ Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 351.

thatsächlich die Verseifung zunächst normal verläuft, dass aber sodann die freie Säure eine sofortige Zersetzung erleidet.

Die Ester der Dibenzylsulfone, α -Methyl- β -dibenzylsulfonbuttersäureäthylester und α -Aethyl- β -dibenzylsulfonbuttersäureäthylester, lieferten beide bei der Verseifung Benzoësäure. Es muss also nothwendiger Weise eine Oxydation der Benzylgruppe vor sich gegangen sein. Diese kann sich nur auf Rechnung des Sauerstoffs der Sulfongruppen vollzogen haben, da unter den obwaltenden Umständen eine Oxydation durch die verdünnte Natronlauge wenig wahrscheinlich ist.

Bei der Verseifung der Mercaptole der monoalkyilirten Acetessigestester entstehen aus den Derivaten des Aethylmercaptans, wie ich in meiner früheren Arbeit gezeigt habe, vollkommen analoge, ungesättigte Säuren wie aus den Mercaptolen der nicht alkyilirten Acetessigestester, d. h. Thioalkylderivate der Methyl- und Aethyl-Isocrotonsäuren.

In vorliegender Arbeit verlief die Verseifung des α -Methyl- β -dithioamylbuttersäureesters und des α -Aethyl- β -dithioamylbuttersäureesters ergebnisslos, da keine Verseifungsproducte isolirt werden konnten.

Dagegen verlief die Verseifung der Phenylmercaptole analog den bisherigen Erfahrungen. Unter Abspaltung eines Moleküls Phenylmercaptan bildeten sich die α -Methyl- β -thiophenylisocrotonsäure und die α -Aethyl- β -thiophenylisocrotonsäure.

Vermuthlich findet auch hier die Abspaltung von Phenylmercaptan noch nicht bei der Verseifung statt. Vielmehr scheinen zunächst die gesättigten Säuren in Form ihrer Salze zu entstehen und sich erst im Augenblicke des Freiwerdens unter Bildung der ungesättigten Säuren zu zersetzen.

Unerwarteter Weise ergaben die entsprechenden Verseifungsversuche des α -Methyl- β -dithiobenzylbuttersäureäthylesters und des α -Aethyl- β -dithiobenzylbuttersäureäthylesters beide die gesättigsten Säuren, die sich als sehr beständig erwiesen. Es zeigt dies, dass, wie auch in anderen, später zu veröffentlichenden Versuchen gefunden worden ist, die Benzylmercaptole eine besonders grosse Beständigkeit zeigen.

Abgesehen von diesen kurz zusammengefassten Resultaten, erhielt ich, wie schon erwähnt, bei der Verseifung des α -Methyl- β -diamylsulfonbuttersäureäthylesters, neben einem öligen Verseifungsproduct, eine feste, wohlcharakterisirte Säure, die sich aus kochendem Wasser gut umkrystallisiren liess und einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Dieselbe enthielt keinen Schwefel.

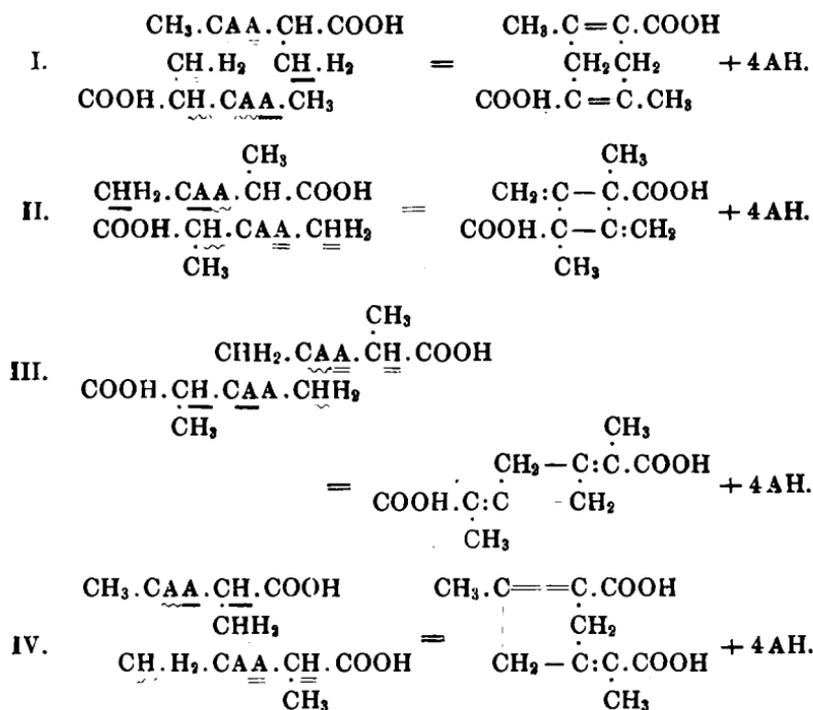
Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, welche durch Analysen des Baryum-Salzes bestätigt wurde.

Zur weiteren Aufklärung wurde eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht, die unzweideutig erwies, dass die Säure bimolekular ist

und ihr die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ zukommt. Es liegt also eine zwei-basische Säure vor.

Um etwa vorhandene doppelte Bindungen nachzuweisen, wurde die Säure bromirt. Das nach möglichster Reinigung analysirte Bromderivat zeigte an, dass zwei doppelte Bindungen im Molekül vorliegen.

Entstanden muss man sich die Säure dadurch denken, dass unter Abspaltung von vier Molekülen Amylsulfinsäure zwei Moleküle des Disulfons mit einander reagirt haben. Für diese Reaction liegen folgende vier Möglichkeiten vor¹⁾:



Von diesen Formeln hat die erste die weitaus grösste Wahrscheinlichkeit und zwar aus folgenden Gründen:

Der analoge α -Aethyl- β -diamylsulfonbuttersäureäthylester liefert keine entsprechende schwefelfreie Säure. Dies macht es wahrscheinlich, dass die Methylgruppe des α -Methyl- β -diamylsulfonbuttersäureesters wesentlich bei der Reaction betheiligt ist. (Ausschaltung der Formeln II und III.)

¹⁾ Der Buchstabe A bedeutet in den folgenden Formeln die gesammte Amylsulfongruppe $C_5H_{11}SO_2$.

Nach allen bisher gemachten Erfahrungen tritt bei der Verseifung derartiger Disulfonester stets zunächst eine Alkylsulfongruppe mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe aus. (Ausscheidung der Formel II.)

Die Thatsache, dass derartige Reactionen zwischen zwei gleichen Molekülen gewöhnlich symmetrisch erfolgen, macht die Formel IV wenig wahrscheinlich.

Mit Sicherheit konnte die Constitution der fraglichen Säure nicht festgestellt werden, da die Oxydationsversuche resultatlos verliefen.

Experimenteller Theil.

A) Versuche mit Lävulinsäure.

1. Lävulinsäure und Benzylmercaptan.

25 g Benzylmercaptan werden mit einer Lösung von 11.6 g Lävulinsäure in ca. 30 ccm 90-procentiger Essigsäure gemischt und ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet, bis sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte. Das Mercaptol, das sich beim Eingiessen in Wasser und Durchschütteln als dickes weisses Oel abschied, erstarrte beim Stehen in der Kälte sehr bald zu einer krystallinischen Masse, die aus sehr wenig heissem Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser auskrystallisirte und den Schmp. 70° zeigte. Die später erfolgte Oxydation zum Disulfon liess erkennen, dass γ -Dithiobenzylvaleriansäure (Lävulinsäurebenzylmercaptol), $\text{CH}_3\text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, vorlag, deren Analysen an späterer Stelle folgen.

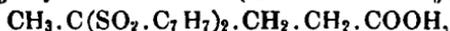
Das Mercaptol wurde in kaltem Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von kalter, concentrirter, wässriger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt. Das nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit schwefeliger Säure ausgeschiedene Oel wurde nochmals in gleicher Weise oxydirt. Das Product war ein zäher dicker Brei, der auch beim wochenlangen Stehen in der Kälte bezw. im Vacuum nicht krystallinisch fest, sondern höchstens pechartig spröde wurde.

Derselbe wurde in Ammoniak gelöst, zur Entfernung von Unreinheiten, die sich dabei flockig abschieden und abfiltrirt werden konnten, kurz aufgekocht und die Lösung langsam verdunstet. Hierbei dissozirt das Ammoniumsalz, und die Säure scheidet sich in seidenglänzenden weissen Blättchen und Nadeln ab, die, abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, bei 120° zusammensintern und erst bei 145° schmelzen und sich zersetzen.

Mit Salzsäure aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällt, bildete die Säure nach kurzer Zeit fest werdende Flocken, die zur Rei-

nigung im Mörser mit kaltem Wasser, in welchem die Substanz völlig unlöslich ist, verrieben und schnell abgesogen wurden, wobei sie vorübergehend schmierig zusammenbackten. Im Vacuumexsiccator erhärtete die Säure vollkommen und bildete zerrieben ein grauweisses amorphes Pulver vom Schmelz- und Zersetzungs-Punkt 143—145°. Die

γ-Dibenzylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäurebenzylidisulfon),



als welche die Analysen sie identificiren, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, auch in heissem Wasser und giebt gute Silber-, Baryum-, Kupfer- und Blei-Salze.

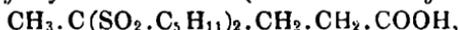
0.1560 g Sbst.: 0.1805 g BaSO₄. — 0.1576 g Sbst.: 0.1804 g BaSO₄.

C₁₉H₂₂S₂O₆. Ber. S 15.6. Gef. S 15.9, 15.8.

2. Lävulinsäure und Amylmercaptan.

Die Lösung von 11 g Lävulinsäure in ca. 30 ccm 90-procentiger Essigsäure wurde mit 21 g Amylmercaptan gemischt und in dieses Gemisch ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet. Nach vollkommener Sättigung trat Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten ein. Zur Befreiung von der Salzsäure wurde nun das Condensationsproduct mit wenig kaltem Wasser durchgeschüttelt, wobei sich ein dickes weisses Oel abschied, welches auch nach längerem Stehen im Exsiccator und in der Kälte nicht erstarrte. Es ist, wie die Oxydation bewies, Dithioamylvaleriansäure (Lävulinsäureamylmercaptol), CH₃·C(SC₅H₁₁)₂·CH₂·CH₂·COOH. Dieses Oel, das weiter unten ausführlicher behandelt wird, wurde, wie vorher beschrieben, oxydirt und dann zum Entfärben der Flüssigkeit schweflige Säure in dieselbe eingeleitet. Nach einmaliger Vornahme dieses Oxydationsprozesses schied sich ein dickes weisses Oel ab, das zum zweiten Male einer energischen Oxydation unterworfen wurde. Nach dem Entfärben zeigte sich diesmal das erwartete Disulfon als flockige Ausscheidung, die abfiltrirt und aus heissem Alkohol unter Zusatz von wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

γ-Diamylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäureamylidisulfon),



krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 98 - 100° und ist sehr leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0.1704 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.1298 g H₂O. — 0.1298 g Sbst.: 0.1725 g BaSO₄.

C₁₅H₃₀S₂O₆. Ber. C 48.7, H 8.1, S 17.3.

Gef. » 48.7, » 8.5, » 17.7.

Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt schwer lösliche Salze mit Baryumchlorid, Silbernitrat und Kupfersulfat.

Baryumsalz, $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}]_2 \text{Ba}$.
 0.1594 g Sbst.: 0.1237 g BaSO_4 . — 0.1774 g Sbst.: 0.0484 g BaSO_4 .
 $(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{S}_2\text{O}_6)_2 \text{Ba}$. Ber. Ba 15.6. Gef. Ba 15.8, 16.0.

3. Lävulinsäure und Phenylmercaptan.

Zwei Mol.-Gew. Phenylmercaptan und ein Mol.-Gew. Lävulinsäure wurden in gleicher Weise wie in den vorstehenden Versuchen mit Salzsäuregas condensirt. Nach dem Eingiessen in Wasser schied sich ein schweres rötliches Oel ab, welches nach kurzem Stehen in der Kälte zum Theil zu grossen quadratischen Tafeln erstarrte. Die Substanz wurde auf Thon abgesogen und aus wenig heissem Alkohol nach vorsichtigem Zusatz von etwas heissem Wasser in kleinen, wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 67° erhalten; es ist γ -Dithiophenylvaleriansäure (Lävulinsäurephenylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, die weiter unten genauer beschrieben wird.

0.1672 g Sbst.: 0.3897 g CO_2 . 0.0890 g H_2O . — 0.1770 g Sbst.: 0.2550 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 64.15, H 5.66, S 20.1.
 Gef. » 63.6, » 5.8, » 19.8.

Escales und Baumann¹⁾ war es nicht gelungen, diese auf gleiche Weise dargestellte Phenylmercaptollävulinsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen zu einem Disulfon zu oxydiren. Ich nahm diese Versuche wieder auf, erhielt aber trotz energischer Oxydation mit kalter Permanganatlösung zu wiederholten Malen immer nur unverändertes Mercaptol. Dasselbe wurde dann in Eisessig gelöst und von neuem und zwar mit heisser Permanganatlösung geschüttelt. Schon nach einmaliger Oxydation schied sich das Disulfon beim Erkalten der Lösung in weissen Flocken ab.

γ -Diphenylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäurephenyldisulfon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$,

ist sehr löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und wird am besten aus Letzterem krystallinisch erhalten. Die Lösung der Substanz in heissem Wasser wurde längere Zeit mit Thierkohle gekocht und dann filtrirt; aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Disulfon als krystallinisches weisses Pulver vom Schmp. 140° ab.

0.1815 g Sbst.: 0.3535 g CO_2 , 0.0787 g H_2O . — 0.2024 g Sbst.: 0.2415 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. C 53.4, H 4.7, S 16.7.
 Gef. » 53.4, » 4.9, » 16.4.

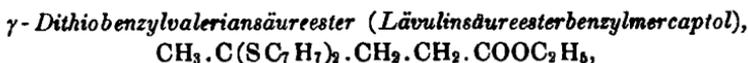
¹⁾ Diese Berichte 19, 1790 und 2810 [1886].

B) Versuche mit Lävulinsäureäthylester.

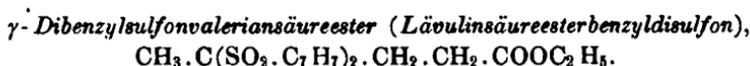
1. Lävulinsäureester und Benzylmercaptan.

25 g Benzylmercaptan wurden mit 14.4 g Ester gemischt und dann in gewohnter Weise condensirt.

Der gebildete



erstarre weder beim Stehen in der Kälte noch im Vacuum und wurde energisch mit Kaliumpermanganat oxydirt, das noch ölige Product in Eisessig gelöst und nochmals der Oxydation unterworfen und nun das Disulfon in weissen Flocken erhalten. Dasselbe krystallisirt in feinen weissen Krystallen vom Schmp. 118—119° aus heissem Alkohol, in welchem es ebenso leicht wie in Aether löslich ist, und stellt dar:

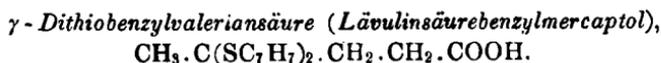


0.1940 g Sbst.: 0.2105 g BaSO₄.

C₂₁H₂₆S₂O₆. Ber. S 14.6. Gef. S 14.9.

Der Ester wurde mit verdünnter Natronlauge verseift. Die Verseifung schien sehr schwer vor sich zu gehen und ergab ein schmierig-öliges Product, das sich zwar durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen als Säure erwies, aber nicht umzukrystallisiren war. — Aus ihrer ammoniakalischen Lösung schied sich die Säure jedoch ebenso wie die direct aus der Lävulinsäure dargestellte Säure durch langsame Dissociation des Ammoniumsalzes in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die Substanz färbte sich bei ca. 130° gelb, zersetzte sich bei 145—148° unter lebhafter Gasentwicklung und erwies sich als mit der direct dargestellten Säure völlig identisch.

Die directe Verseifung des Mercaptols lieferte auch hier glatt die gesättigte Mercaptolsäure, die feste



Dieselbe wurde wie gewöhnlich gereinigt und schied sich aus ihrer Lösung in wenig heissem Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser in Krystallaggregaten ab. Der Schmp. von 70° lässt ihre Identität mit dem direct dargestellten Mercaptol der Lävulinsäure zur Genüge erkennen; sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, auch in heissem Wasser, dagegen unlöslich in kaltem Wasser.

0.2126 g Sbst.: 0.2809 g BaSO₄.

C₁₉H₂₂S₂O₂. Ber. S 18.5. Gef. S 18.2

2. Lävulinsäureester und Amylmercaptan.

Ein Gemisch von 14.4 g Lävulinsäureester und 20.8 g Amylmercaptan wurde wie gewöhnlich condensirt und der

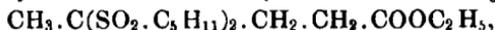
γ -Dithioamylvaleriansäureester (*Lävulinsäureesteramylmercaptol*),



als weisses Oel erhalten, das auch beim längeren Stehen in der Kälte und im Vacuum nicht fest wurde.

Nach zweimaliger energischer Oxydation resultirte eine braunflockige Substanz, die in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte das Disulfon in reichlicher Menge aus, und zwar in zum Theil stark getrübbten Krystallen. Dieselben zeigen geringe Licht- und schwache Doppelbrechung, löschen schief aus und gehören dem ganzen Habitus der Flächenvertheilung nach dem triklinen System an; denn ausser einer Reihe schief liegender Prismen in einer Zone, kommen Domen der Makrozone vor, welche ebenfalls schief liegen.

γ -Diamylsulfonvaleriansäureester (*Lävulinsäureesteramyldisulfon*),



ist sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol; der Schmp. liegt bei 46°.

0.1802 g Sbst.: 0.3365 g CO₂, 0.1330 g H₂O. — 0.1853 g Sbst.: 0.2167 g BaSO₄.

C₁₇H₃₄S₂O₆. Ber. C 51.3, H 8.5, S 16.1.

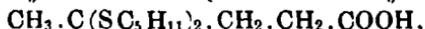
Gef. » 50.9, » 8.3, » 16.1.

Wie zu erwarten war, gab die Verseifung dieses Esterdisulfons das entsprechende, oben schon erwähnte Disulfon der Lävulinsäure. Der Ester wurde ca. fünf Stunden mit verdünnter Natronlauge gekocht, nach dem Erkalten die Verunreinigungen ausgeäthert, aus der Lösung ihres Natriumsalzes die freie Säure mit verdünnter Schwefelsäure flockig ausgefällt und aus Alkohol, in welchem sie sich leicht löst, in schönen Nadeln vom Schmp. 100° erhalten. Schmelzpunkt und Verhalten bezüglich der Löslichkeit und Salzbildung lassen die Säure als vollkommen identisch mit dem direct dargestellten Säuredisulfon erkennen.

Ein Theil des Dithioamylvaleriansäureesters wurde der directen Verseifung mit verdünnter Natronlauge unterworfen. Schon nach circa zweistündigem Kochen, namentlich aber beim Erkalten der Lösung, schied sich das Natriumsalz der Mercaptolsäure in dicken, weissen Flocken ab. Aus der Lösung des Verseifungsproductes in viel Wasser wurde die freie Säure mit Schwefelsäure ausgefällt und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten sie als dickes, gelblich gefärbtes Oel zurückblieb, welches auch nach der Reinigung

durch Ausschütteln mit Sodalösung und nach längerem Stehen im Vacuum nicht fest wurde. Diese gesättigte ölige Säure, die

γ-Dithioamylvaleriansäure (Lävulinsäureamylmercaptol),



giebt ein schwerlösliches Baryum- und Ammonium-Salz, leicht lösliche Quecksilber- und Blei- und leicht zersetzliche Silber- und Kupfer-Salze.

0.2835 g Sbst.: 0.4303 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 20.9. Gef. S 20.9.

Baryumsalz (bei 125° getrocknet): 0.5298 g Sbst.: 0.1610 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{S}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 18.2, Gef. Ba 17.8.

Die so dargestellte Säure musste identisch sein mit dem öligen Mercaptol, welches ich direct durch Condensation von Amylmercaptan mit Lävulinsäure erhalten und dann zum Disulfon oxydirt hatte. Zum Beweis dieser Identität wurde ein Theil der durch Verseifung gewonnenen Mercaptolsäure ebenfalls der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure unterworfen. Es entstand ein festes, weisses Product, das, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 98° zeigte (Disulfon rein: Schmp. 98—100°).

2. Lävulinsäureester und Phenylmercaptan.

14.5 g Ester wurden mit 22 g Mercaptan condensirt und der so erhaltene ölige

γ-Dithiophenylvaleriansäureester (Lävulinsäureesterphenylmercaptol),



in Eisessig gelöst und zweimal energisch oxydirt. Das Oxydationsproduct, der zuerst zähflüssige

γ-Diphenylsulfonvaleriansäureester (Lävulinsäureesterphenyldisulfon),



erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch und wurde aus der Lösung in heissem Alkohol in kleinen Krystallen vom Schmp. 112—113° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

0.1903 g Sbst.: 0.3770 g CO_2 , 0.0957 g H_2O . — 0.1958 g Sbst.: 0.2192 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. C 55.6, H 5.4, S 15.6.

Gef. » 54.9, » 5.6, » 15.4.

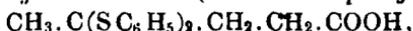
Ein Theil des Disulfons wurde mit verdünnter Natronlauge wie gewöhnlich verseift. Nach dem Erkalten wurden die Verunreinigungen ausgeäthert, die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure

im Ueberschuss versetzt und die Säure mit Aether extrahirt: zu ihrer nochmaligen Reinigung wurde der ätherische Auszug mit Sodalösung durchgeschüttelt, die Säure mit Schwefelsäure wieder ausgefällt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine feste, weisse, krystallinische Substanz zurück, die in wenig heissem Alkohol gelöst und hieraus in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 150° erhalten wurde.

Zweifellos ist diese Säure identisch mit der oben beschriebenen γ -Diphenylsulfonvaleriansäure vom Schmp. 140° , obwohl trotz mehrfacher Versuche kein einheitlicher Schmelzpunkt der beiden Substanzen erhalten wurde, da der ihres Gemisches bei 147° lag.

Auch hier wurde das Mercaptol (der γ -Dithiophenylvaleriansäure-ester) der directen Verseifung unterworfen. Schon nach einstündigem Kochen war derselbe völlig gelöst und glatt verseift, und das Natriumsalz schied sich beim Erkalten gallertartig ab. Wie früher vom Amylmercaptol, so wurde auch hier aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes die Mercaptolsäure, also die gesättigte Säure, erhalten.

γ -Dithiophenylvaleriansäure (Lävulinsäurephenylmercaptol),



ist eine feste, in tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 67° aus heissem Alkohol krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften sie als vollkommen identisch erkennen lassen mit dem direct durch Condensation von Lävulinsäure und Phenylmercaptan erhaltenen Mercaptol.

Die Krystalle bilden wasserklare, zum Theil durch Einschlüsse etwas getrübe Tafeln von rechtwinkligem Umriss, welche an zwei Seiten domatische Endigungen aufweisen; auf den beiden anderen Seiten scheint ein Pinakoid entwickelt zu sein. Die Doppelbrechung ist schwach, die Lichtbrechung dagegen eine ziemlich kräftige. Die Auslöschung ist auf den grossen Flächen der Tafeln gerade, dagegen schieb senkrecht zu der Hauptfläche und beträgt in der einen Richtung $34-35^{\circ}$. Das Krystallsystem scheint demgemäss monoklin zu sein, doch lassen ohne genaue Messungen die einzelnen Formen sich nicht benennen. Die Spaltung scheint quer zu den Kanten der grossen Flächen zu verlaufen und ist wohl eine prismatische; Achsenaustritt findet an der Hauptachse nicht statt.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, wenig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser und giebt gute Kupfer-, Silber-, Baryum- und Blei-Salze.

0.2114 g Sbst.: 0.3146 g BaSO_4 .

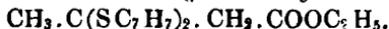
$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 20.1. Gef. S 20.4.

C) Versuche mit Acetessigester.

1) Acetessigester und Benzylmercaptan.

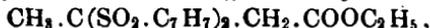
25 g Mercaptan und 13 g Ester wurden condensirt zum öligen

β -Dithiobenzylbuttersäureester (β -Acetessigesterbenzylmercaptol),



und dieses Mercaptol einer zweimaligen energischen Oxydation unterworfen. Nach dem Entfärben schied sich der

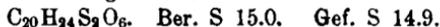
β -Dibenzylsulfonbuttersäureester (β -Acetessigesterbenzyl-disulfon),



in reichlicher Menge in weissen, käsigen Flocken ab, wurde abgesogen, in wenig heissem Alkohol gelöst, von geringem Rückstande abfiltrirt und aus dem Filtrat in dichten, weissen Flocken erhalten.

Das Disulfon ist, bei 100° getrocknet, eine lockere, schneeige, stark elektrische Substanz, die bei 138—139° zusammensintert und bei 141—142° schmilzt. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, dagegen weder in kaltem, noch in heissem Wasser.

0.1965 g Sbst.: 0.2122 g BaSO₄



Bei der Verseifung des Disulfons mit verdünnter Natronlauge trat zuerst Gelbfärbung auf, bis nach ca. zwei Stunden alles klar in Lösung gegangen war und die Verseifung beendet schien. Auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur erkalteten alkalischen Lösung schied sich ein Theil der Säure fest ab, während gleichzeitig ein starker Geruch nach Benzylmercaptan auftrat. Die Säure (als solche liess sie sich durch ihre Löslichkeit in Ammoniak erkennen), wurde mit Aether extrahirt und blieb beim Verdunsten desselben als gelbes Oel zurück, welches auch nach wiederholten Reinigungsversuchen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

0.2545 g Sbst.: 0.2776 g BaSO₄.

Gef. S 15.0.

Die gesättigte β -Dibenzylsulfonbuttersäure (β -Acetessigesterbenzyl-disulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, würde einen Schwefelgehalt von 16.2 pCt., die unter Abspaltung von einem Molekül Benzylsulfonsäure mögliche ungesättigte Säure, die β -Benzylsulfonisocrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, jedoch nur 13.4 pCt. Schwefel erfordern.

Auf keine dieser beiden Säuren stimmt die gemachte Analyse, eine zweite von der öligen Säure auszuführen war aber leider nicht möglich, denn inzwischen — nach ca. fünftägigem Stehen der Substanz im evacuirten Exsiccator — begann dieselbe in büschelförmig angeordneten Nadelchen zu erstarren, indem zugleich intensiver Bittermandelölgeruch auftrat. Die Prüfung der Krystalle, die, aus

heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 104—105° zeigten, ergab, dass dieselben gar keine Säure mehr darstellten; sie waren absolut unlöslich in Alkalien.

Eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat:

0.0520 g Sbst.: 0.0866 g BaSO₄.

Gef. S 18.2.

Es hat demnach eine vollkommene Umsetzung der Säure stattgefunden; welcher Art dieselbe jedoch ist, konnte leider bis jetzt nicht aufgeklärt werden. Der intensive Benzaldehydgeruch rührt vielleicht von der intermediären Bildung der sehr leicht zersetzlichen Benzylsulfinsäure her, bei deren Zerfall derselbe Geruch beobachtet wird.

Das Acetessigesterbenzylmercaptol lieferte bei der Verseifung

β-Thiobenzylisocrotonsäure, CH₃.C(SC₇H₇):CH.CO₂H.

Dieselbe fiel beim Ansäuern der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Schwefelsäure flockig aus, wurde mit Aether ausgezogen, gereinigt, in wenig heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat krystallisirt erhalten. Die Substanz schmilzt constant bei 125° zu einer trüben Flüssigkeit und zersetzt sich bei 146—150°.

0.1814 g Sbst.: 0.2055 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂SO₂. Ber. S 15.4. Gef. S 15.6.

2. Acetessigester und Amylmercaptan.

6.5 g Acetessigester wurden mit 11 g Mercaptan condensirt zu dem

β-Dithioamylbuttersäureester (Acetessigesteramylmercaptol),

CH₃.C(SC₅H₁₁)₂.CH₂.COOC₂H₅,

der ein dickes Oel bildete.

Das Mercaptol wurde der energischen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und als Product ein dicker, weisser Syrup erhalten, der zur Reinigung von noch eventuell beigemengtem Acetessigester mit Wasserdampf behandelt und einige Male abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure durchgeschüttelt wurde. Auf diese Weise wurde der Ester zwar wasserhell erhalten, erstarrte aber weder in der Kälte, noch im Vacuum. Wie die Schwefelbestimmung zeigt, ist es reiner

β-Diamylsulfonbuttersäureester (*β*-Acetessigesteramyldisulfon),

CH₃.C(SO₂.C₅H₁₁)₂.CH₂.COOC₂H₅.

0.2940 g Sbst.: 0.3579 g BaSO₄.

C₁₆H₃₂S₂O₆. Ber. S 16.7. Gef. S 16.8.

Das bei der gewöhnlichen Verseifung dieses Disulfons gewonnene Product war eine ölige, gelbe Säure, die auch beim längeren Stehen

in der Kälte und im Vacuum nicht erstarrte. Es war Amylsulfinsäure, $C_5H_{11}.SO_2H$.

Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle aufgeköcht und die Lösung filtrirt. Auf Zusatz von überschüssigem Silbernitrat zu der fast neutralen Lösung fiel ein weisses Silbersalz aus, das im Vacuum getrocknet wurde.

0.3505 g Sbst.: 0.3180 g CO_2 , 0.1415 g H_2O . — 0.1830 g Sbst.: 0.1770 g $BaSO_4$. — 0.2028 g Sbst.: 0.1290 g Ag.

$C_5H_{11}SO_2Ag$. Ber. C 24.7, H 4.6, S 13.2, Ag 44.4.

Gef. » 24.8, » 4.4, » 13.3, » 44.1.

Ein anderes Product konnte nicht isolirt werden; der Acetessigesterrest ist also bei der Verseifung wahrscheinlich zerstört worden.

β -Dithioamylbuttersäureester wurde ebenfalls der directen Verseifung mit Natronlauge unterworfen. Beim Erkalten schieden sich weisse Flocken des Natriumsalzes der Säure ab; Letztere wurde aus der Lösung des Natriumsalzes in viel Wasser mit überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt, mit Sodalösung wie früher gereinigt und nach dem Verdunsten des Aethers fest erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Säure in sehr schönen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 96° , die leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem und heissem Wasser sind, und aus deren ammoniakalischer Lösung Silbernitrat, Bleiacetat und Kupfersulfat gute, schwer lösliche Salze fällen. Die von der Substanz gemachte Schwefelbestimmung stimmt auf die ungesättigte

Thioamylisocrotonsäure, $CH_3.C(SC_5H_{11}):CH.COOH$.

0.1704 g Sbst.: 0.2094 g $BaSO_4$.

$C_5H_{16}SO_2$. Ber. S 17.0. Gef. N 16.9.

Die gesättigte Mercaptolsäure, die β -Dithioamylbuttersäure,

$CH_3.C(SC_5H_{11})_2CH_2.COOH$,

würde 21.9 pCt. Schwefel erfordern, ist also ausgeschlossen.

3. Acetessigester und Phenylmercaptan.

Schon früher haben Baumann und Escales¹⁾ bei der Condensation von Phenylmercaptan mit Acetessigester das Mercaptol, den β -Dithiophenylbuttersäureester, dargestellt und beschrieben, doch gelang es ihnen nicht, dasselbe zum Disulfon zu oxydiren²⁾. Autenrieth³⁾ jedoch stellte unter bestimmten Bedingungen den β -Diphenylsulfonbuttersäureester dar und gelangte durch Verseifen desselben unter Abspaltung von einem Molekül Benzolsulfinsäure zur β -Phenylsulfonisocrotonsäure, während β -Dithiophenylbuttersäureester bei der directen Verseifung β -Thiophenylisocrotonsäure lieferte.

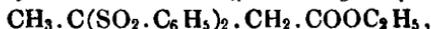
¹⁾ Diese Berichte 19, 1790 [1886].

²⁾ Diese Berichte 19, 2810 [1886].

³⁾ Ann. d. Chem. 259, 367.

Ich stellte diese Versuche der Vollständigkeit wegen nochmals an und fand die Angaben obiger Forscher völlig bestätigt; bei der Oxydation des Mercaptols zum Disulfon bietet sich nicht die geringste Schwierigkeit, wenn man dasselbe in Eisessig löst.

β-Diphenylsulfonbuttersäureester (β-Acetessigesterphenyldisulfon),



krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 98—99° (Autenrieth 97°) und ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.2654 g Sbst.: 0.3100 g BaSO₄.

C₁₈H₂₀S₂O₆. Ber. S 16.2. Gef. S 16.1.

Das Verhalten bezügl. der Verseifung des Disulfons fand ich so bestätigt, wie Autenrieth es angegeben, ebenso das des Mercaptols, das nochmals analysirt wurde.

β-Thiophenylisocrotonsäure, CH₃ · C(SC₆H₅):CH · COOH,

krystallisirt aus heissem Alkohol in federähnlichen Krystallen vom Schmp. 176°, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser aber ganz unlöslich sind.

0.1779 g Sbst.: 0.4035 g CO₂, 0.0903 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 0.2450 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀SO₂. Ber. C 61.5, H 5.6, S 16.4.

Gef. » 61.9, » 5.6, » 16.8.

D) Versuche mit Methylacetessigester.

1. Methylacetessigester und Benzylmercaptan.

Auch in diesem Falle wurden Methylacetessigester und Benzylmercaptan im molekularen Verhältniss 1:2 gemischt und diese Mischung in bekannter Weise mit getrocknetem Salzsäuregas behandelt, wobei nach längerem Durchleiten des Gases Wasserabspaltung zu bemerken war. Die mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit wurde mit sehr viel Wasser versetzt, wobei sich ein weisser krystallinischer Körper ausschied. Derselbe wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die folgenden Analysen zeigen, dass in dem Körper das erwartete Mercaptol vorliegt:

α-Methyl-β-dithiobenzylbuttersäureäthylester \equiv (*Methylacetessigesterbenzylmercaptol*), CH₃ · C(S · CH₂ · C₆H₅)₂ · CH(CH₃) · COOC₂H₅.

0.2543 g Sbst.: 0.6282 g CO₂, 0.1512 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.1820 g BaSO₄.

C₂₁H₂₆O₂S₂. Ber. C 67.4, H 6.9, S 17.1.

Gef. » 67.4, » 6.6, » 17.2.

Das Mercaptol zeigt den Schmp. 78° und ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Um das feste Mercaptol der Oxydation zu unterwerfen, löst man es in Eisessig und behandelt es hierauf in gewohnter Weise unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung. Der Oxydationsprocess musste wiederum verschiedentlich wiederholt werden, um das Disulfon rein zu erhalten. Nach dem Entfärben konnte das Oxydationsproduct als fester Körper abfiltrirt werden. Dasselbe liess sich aus Alkohol umkrystallisiren. Es zeigt den Schmp. 130° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether.

Die Analysen dieses Körpers bestätigen ihn als

α -Methyl- β -dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdibenzylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

0.2950 g Sbst.: 0.6181 g CO_2 , 0.1431 g H_2O . — 0.2284 g Sbst.: 0.2504 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. C 57.5, H 5.8, S 14.6.
Gef. » 57.1, » 5.5, » 15.1.

Die Verseifung des Disulfons mit 10-procentiger Natronlauge ging sehr leicht vor sich. Als Verseifungsproduct ergab sich jedoch nur Benzoësäure.

Das gereinigte Mercaptol wurde ebenfalls mit 10-procentiger Natronlauge am Rückflusskühler gekocht. Diesmal nahm die Verseifung mehrere Tage in Anspruch. Nachdem sich das Mercaptol vollständig in der Natronlauge gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung längere Zeit frei stehen gelassen. Fast der ganze Rückstand wurde fest. Die Ausbeute war eine verhältnissmässig geringe. Erst nach mehrfachem Umkrystallisiren konnte reine Analysensubstanz erhalten werden.

0.1858 g Sbst.: 0.2514 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. S 18.5. Gef. S 18.6.

Die Verseifung hat also merkwürdiger Weise die gesättigte Säure

α -Methyl- β -dithiobenzylbuttersäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$,

ergeben. (Die ungesättigte Säure, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, verlangt 14.4 pCt. S).

Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Bei 100° beginnt die Säure zu sintern und schmilzt bei $131-133^{\circ}$.

Es wurde versucht, aus dieser gesättigten Säure durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die *α -Methyl- β -thiobenzylisocrotonsäure* zu erhalten, doch resultirte wieder die gesättigte Säure.

Auch durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde die Säure nicht in die gesuchte Säure übergeführt. Jedoch zeigte sich bei diesem Versuche, dass die Säure hierbei zum Theil vollständig zersetzt wurde, da nur sehr geringe Mengen des Ausgangsproductes zurückgewonnen wurden.

2. Methylacetessigester und Amylmercaptan.

Methylacetessigester und Amylmercaptan wurden wie gewöhnlich condensirt. Nachdem die Salzsäure durch Waschen mit Wasser entfernt war, konnte das auf dem Wasser schwimmende helle Oel im Scheidetrichter vom Wasser getrennt werden. Aus der weiteren Untersuchung ergibt sich, dass dasselbe im Wesentlichen aus

α-Methyl-β-dithioamylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesteramylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

besteht.

Dies Oel wurde wie gewöhnlich unter Kühlung oxydirt. Auch beim Entfärben mit schwefliger Säure erwies sich Kühlung als nöthig.

Das Product war ein helles Oel, das ausgeäthert und zur Entfernung der schwefligen Säure mit Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen wurde. Nach Vertreibung des Aethers wurde das wasserklare, zähe Oel mehrere Tage im Exsiccator getrocknet. Das Product krystallinisch zu erhalten, gelang selbst durch wochenlanges Stehenlassen in der Winterkälte nicht.

Die Analyse des Oeles zeigte, dass in diesem Körper das erwartete Disulfon

α-Methyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdiamylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

vorlag.

0.5528 g Sbst.: 0.6481 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. S 16.1. Gef. S 16.1.

Zu erwähnen ist noch, dass bei diesem wie bei fast allen folgenden Versuchen die vollständige Oxydation des Mercaptols nur schwer zu erreichen war. Es war nöthig, die theilweise oxydirten Producte mehrfach zu isoliren und von Neuem mit Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln.

Der Disulfonester wurde mit 10-procentiger Natronlauge gekocht und hatte sich nach einigen Stunden fast vollständig gelöst. Die erkaltete Lösung wurde zwecks Entfernung unverseifter Producte ausgeäthert und hierauf unter Kühlung angesäuert, wobei sich ein gelbes Oel auf der milchig werdenden Flüssigkeit absonderte. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Aethers restirte ein gelbes Oel, das

nach längerem Stehen im evacuirten Exsiccator Krystalle absetzte. Durch Absaugen wurde der fest gewordene Theil vom Oel getrennt.

Das ölige Product zeigte nur zum Theil die Eigenschaften einer Säure. Es wurde daher in Aether gelöst, und hierauf durch Schütteln mit Ammoniaklösung eine Trennung der Säure und des indifferenten Oeles herbeigeführt. Die Analysen des Letzteren zeigten eine mit jedem Versuch wechselnde Zusammensetzung. Der saure Antheil des Oeles dagegen wurde in sein Silbersalz übergeführt und durch die Analyse desselben als Amylsulfinsäure identificirt.

Der feste Theil erwies sich zunächst als reine Säure, indem er sich vollständig in Natronlauge oder Ammoniak löste und aus diesen Lösungen durch Ansäuern wieder ausfiel. Bei der Prüfung auf Schwefel ergab sich überraschender Weise, dass eine schwefelfreie Säure vorlag. Dieselbe ist aus viel kochendem Wasser, sowie auch aus sehr verdünntem Alkohol gut umzukrystallisiren und zeigt den constanten Schmp. 234° . Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

0.1600 g Sbst.: 0.3573 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$. Ber. C 61.2, H 6.1.

Gef. » 60.9, » 6.5.

Aus den Resultaten der Analysen ergab sich also für die Säure die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$.

Zur weiteren Aufklärung der Constitution dieser Säure wurde zunächst eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht und zwar nach der Landsberger'schen Methode.

0.1674 g Sbst. ergaben in 12.733 g absoluten Alkohols eine Siedepunkterhöhung von 0.08° . Da die molekulare Siedepunkterhöhung für absoluten Alkohol 11.5° beträgt, berechnet sich hieraus das Molekulargewicht der Säure zu 189.

Die Verbindung ist also bimolekular (Molekulargewicht 196) und als

Zweibasische Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$

zu bezeichnen.

Zum Beweis der Richtigkeit dieser Formel, insbesondere des aus derselben hervorgehenden Vorhandenseins zweier Doppelbindungen, wurde ein Bromadditionsproduct hergestellt. 1 g Säure wurde in Eisessig gelöst und die vier Atomen entsprechende Menge Brom hinzugefügt.

Nach zehntägigem Stehen der Lösung war allmähliche Entfärbung eingetreten, ohne dass Bromwasserstoffentwicklung beobachtet wurde, und es hatte sich ein fester, krystallinischer Körper ausgeschieden. Die Lösung wurde nun allmählich mit Wasser verdünnt. Der ausgefallene Körper wurde abgesogen und mit verdünnter Essigsäure nach-

gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator zeigte er den Schmp. 204°, bei dem zugleich Zersetzung eintrat.

Wegen der geringen Ausbeute musste auf eine gänzliche Reinigung des Bromkörpers verzichtet werden.

Die Analyse desselben bestätigte trotzdem das Vorhandensein zweier doppelter Bindungen.

0.1800 g Sbst.: 0.2528 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_4Br_4$. Ber. Br 62. Gef. Br 60.

Zur Bestimmung der Basicität wurde das Baryumsalz der Säure dargestellt. Ungefähr $\frac{1}{3}$ g Säure wurde in heissem Wasser gelöst und mit festem Baryumcarbonat versetzt, wobei Kohlensäureentwicklung eintrat. Die Lösung wurde alsdann vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Das Baryumsalz ist glasig-amorph, sehr leicht löslich in Wasser und wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

0.2992 g Sbst.: 0.2088 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_4Ba$. Ber. Ba 41.4. Gef. Ba 41.1.

Mit Hülfe des Silbersalzes wurde endlich noch der Methyl-ester der Säure hergestellt. Jodmethyl wurde in Methylalkohol gelöst und mit dem Silbersalz am Rückflusskühler gekocht. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wurde eingedampft. Nach einiger Zeit wurde die zurückgebliebene braune Flüssigkeit zum allergrössten Theile fest. Nachdem der feste Theil auf Thon abgepresst war, konnte er aus Alkohol umkrystallisirt werden und zeigte den Schmelzpunkt 148°.

Die nach den gefundenen Daten wahrscheinlichste Constitution der Säure ist im theoretischen Theil besprochen worden.

Bei der Verseifung des α -Methyl- β -dithioamylbuttersäureesters gelang es nicht, irgendwelche wohlcharakterisirte Producte zu isoliren.

3. Methylacetessigester und Phenylmercaptan.

Methylacetessigester und Phenylmercaptan wurden in gewohnter Weise durch trocknes Salzsäuregas condensirt. Es trat sehr bald deutliche Wasserabspaltung in Erscheinung. Das ölige Condensationsproduct wurde durch Schütteln mit viel Wasser von der aufgenommenen Salzsäure befreit. Hierbei wurde es fest und konnte als weisser krystallinischer Körper abfiltrirt werden.

Derselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte der Körper den Schmp. 49° und ergab folgende Analysenwerthe:

0.2035 g Sbst.: 0.2798 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}O_2S_2$. Ber. S 18.5. Gef. S 18.5.

Es hat sich also das erwartete Mercaptol

α-Methyl-β-dithiophenylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterphenylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

gebildet.

Das feste Mercaptol wurde in Eisessig gelöst und der Oxydation unterworfen. Auch in diesem Falle musste der Process mehrfach wiederholt werden, nachdem stets zuvor das erst theilweise oxydirte Mercaptol isolirt worden war. Nach dem Entfärben und Abkühlen der Oxydationsflüssigkeit wurde schliesslich ein fester Körper erhalten.

Derselbe ist löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Umkrystallisiren lässt er sich am vortheilhaftesten aus Alkohol. Der gereinigte Körper zeigt den constanten Schmp. 130°.

0.2126 g Sbst.: 0.2434 g BaSO_4 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. S 15.6. Gef. S 15.7.

In dem Körper liegt also das erwartete Disulfon vor:

α-Methyl-β-diphenylsulfonbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdiphenylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der feste gereinigte Ester wurde mit 10-procentiger Natronlauge verseift. Nachdem sich das Disulfon vollständig gelöst hatte, wurde in gewohnter Weise versucht, eventuelle Verseifungsproducte zu isoliren. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure trat jedoch starke Zersetzung ein, und es resultirte ein öliges Product, das in keiner Weise die Eigenschaften einer Säure zeigte. Bei weiteren Versuchen wurde nun der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter möglichster Kühlung vorgenommen. Hierdurch gelang es auch thatsächlich, einen festen Körper zu erhalten, der sich zum grossen Theil in Natronlauge und Ammoniak löste. Jetzt erwies sich aber jeder Versuch, die gebildete Säure zu reinigen, als vergeblich. Beim Umkrystallisiren trat stets Zersetzung ein, denn die so erhaltenen, schmierigen und öligen Producte waren nicht mehr in Ammoniak löslich.

Der Versuch, durch Herstellung von Salzen die Säure zu bestimmen, war gleichfalls vergeblich.

Bei sehr vorsichtigem Arbeiten ist also zwar eine Säure zu erhalten, die jedoch wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit eine Reinigung und somit eine stichhaltige Analyse ausschliesst.

Die Verseifung des entsprechenden Mercaptols erfordert 5—6-tägiges Kochen. Die Verseifungsproducte wurden nach dem Ansäuern ausgeäthert. Es erwies sich als nöthig, den Aether ohne jede Erwärmung zu verdunsten. Es resultirte eine halb feste Masse, die zunächst auf Thon gepresst und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Der Schmelzpunkt war selbst nach noch so

häufigem Reinigen absolut nicht scharf zu erhalten. Vielmehr beginnt die Substanz bei 120°, langsam zu einer trüben Flüssigkeit zusammen zu sintern, die erst bei 151° klar wird.

0.1947 g Sbst.: 0.2217 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₂S. Ber. S 15.4. Gef. S 15.7.

Es liegt also die ungesättigte

α-Methyl-β-thiophenylisocrotonsäure, CH₃.C(SC₆H₅):C(CH₃).COOH, vor und nicht die gesättigte *α-Methyl-β-dithiophenylbuttersäure*, da letztere 20.1 pCt. Schwefel erfordern würde.

E. Versuche mit Aethylacetessigester.

1. Aethylacetessigester und Benzylmercaptan.

Eine Mischung von Aethylacetessigester und Benzylmercaptan im molekularem Verhältniss 1:2 ergab beim Durchleiten von getrocknetem Salzsäuregas und nachherigem Auswaschen des Condensationsproductes mit Wasser ein öliges Mercaptol. Aus der Oxydation ergab sich, dass

α-Aethyl-β-dithiobenzylbuttersäureäthylester (Aethylacetessigesterbenzylmercaptol), CH₃.C(S.CH₂.C₆H₅)₂.CH(C₂H₅).COOC₂H₅,

vorlag.

Dasselbe wurde in gewohnter Weise oxydirt. Erst nachdem der Oxydationsprocess mit Kaliumpermanganatlösung mehrfach wiederholt worden war, gelang es, das zunächst noch ölige Product mit Hülfe einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Es wurde auf Thon getrocknet und alsdann aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt den Schmp. 97° und ist, ausser in Alkohol, auch in Aether, Benzol und Eisessig löslich.

0.2120 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.1195 g H₂O. — 0.2134 g Sbst.: 0.2159 g BaSO₄.

C₂₂H₂₈O₆S₂. Ber. C 58.4, H 6.2, S 14.2.

Gef. » 58.1, » 6.3, » 13.9.

Aus den Analysen ergibt sich, dass sich das erwartete Disulfon *α-Aethyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (Aethylacetessigesterdibenzylsulfon)*, CH₃.C(SO₂.CH₂.C₆H₅)₂.CH(C₂H₅).COOC₂H₅, gebildet hat.

Die Ausbeute war wie bei den analogen früheren Versuchen gleichfalls eine verhältnissmässig geringe.

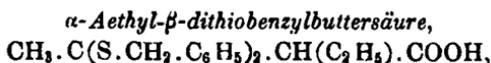
Die Verseifung wurde in derselben Weise wie beim *α-Methyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester* durchgeführt und ergab in vollständig gleicher Weise wiederum nur Benzoësäure.

Für das Verseifungsproduct des *α-Aethyl-β-dithiobenzylbuttersäureesters* ergaben sich folgende Analysenwerthe:

0.0885 g Sbst.: 0.1155 g BaSO₄.

C₂₀H₂₄O₂S₂. Ber. S 17.80. Gef. S 17.90.

Auch hier ist also, ebenso wie bei der Verseifung des Methyl-dithiobenzylbuttersäureesters merkwürdigerweise die gesättigte

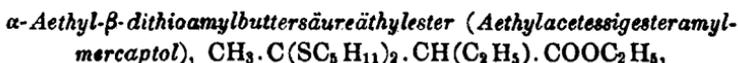


entstanden. Die ungesättigte Säure C₁₃H₁₆O₂S enthält nur 13.6 pCt. Schwefel.

Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie schmilzt bei 86—87°.

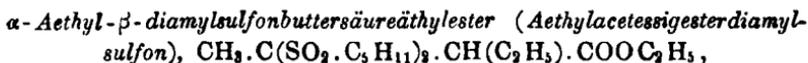
2. Aethylacetessigester und Amylmercaptan.

Genau wie oben wurde zunächst die Condensation des Amylmercaptans und des Aethylacetessigesters zu



durchgeführt, dessen thatsächliche Bildung durch spätere Analyse des zugehörigen Disulfons bewiesen wurde. Es bildet ein leicht zersetzliches Oel.

Das Oxydationsproduct dieses Oeles bildete nach der Reinigung ein wasserhelles, zähes Oel, dessen Analyse es als



erwiesen.

0.4011 g Sbst.: 0.4556 g BaSO₄.

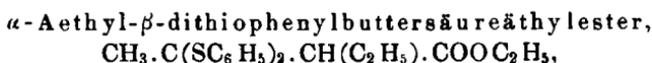
C₁₈H₃₆O₆S₂. Ber. S 15.5. Gef. S 15.6.

Die Verseifung dieses Disulfons wurde unter denselben Bedingungen wie früher durchgeführt. Aus derselben resultirte ein goldgelbes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator keine festen Bestandtheile aussonderte. Die Analysen des Oeles selbst, sowie aus demselben hergestellter Salze zeigten, dass ein Säuregemisch vorlag, welches jedoch auf keine Weise zu trennen war. Es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass dieses Oel ein Gemisch von Amylsulfinsäure und α -Aethyl- β -Diamylsulfonisocrotonsäure ist, da nach anhaltendem Erhitzen auf dem Wasserbade die Analyse des aus dem restirenden Oel hergestellten Silbersalzes annähernde Werthe für α -Aethyl- β -amylsulfonisocrotonsäure, CH₃·C(SO₂·C₅H₁₁):C(C₂H₅).COOH, ergab.

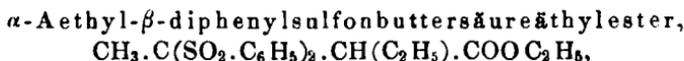
Die Verseifung des α -Aethyl- β -thioamylbuttersäureesters lieferte ebenso wenig wie die des nächst niedrigeren Homologen irgend welche fassbaren Producte.

3. Aethylacetessigester und Phenylmercaptan.

Die entsprechenden Versuche mit Aethylacetessigester hat Autenrieth bereits durchgeführt. Ich fand seine Resultate vollständig bestätigt, indem es mir auf den schon beschriebenen Wegen gelang, sowohl den



als auch den



herzustellen und auf Grund der von Autenrieth angegebenen Schmelzpunkte zu identificiren.

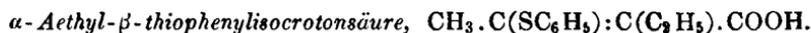
Bei der Verseifung des Disulfonesters erhielt ich ein ganz gleiches Resultat wie bei meinen Versuchen mit Methylacetessigester. Auch hier konnte ich die theilweise Bildung einer Säure nachweisen, ohne jedoch in der Lage zu sein, durch Analyse derselben ein positives Resultat zu erhalten.

Das gereinigte Verseifungsproduct des α -Aethyl- β -dithiophenylbuttersäureesters war in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich. Es zeigte einen höchst unscharfen Schmelzpunkt. Der Körper beginnt bei 88° zu sintern und schmilzt bei 91° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei ungefähr 100° klar wird.

0.0932 g Sbst: 0.0990 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$. Ber. S 14.4. Gef. S 14.6.

Die Säure ist demnach



Die gesättigte α -Aethyl- β -dithiophenylbuttersäure hätte einen Schwefelgehalt von 20 pCt. aufweisen müssen.

F) Versuche mit Dimethylacetessigester.

1. Dimethylacetessigester und Aethylmercaptan.

Dimethylacetessigester und Aethylmercaptan wurden wie gewöhnlich condensirt. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst gelb, nach längerer Einwirkung der Salzsäure röthlich. Während des Einleitens war keine Wasserabscheidung zu bemerken, aber nach ungefähr zwölfstündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeitsmenge in zwei Schichten getrennt. Darauf wurde das Ganze in Wasser gegossen und mit diesem durchgeschüttelt. Hierbei schied sich ein Oel ab, leichter als Wasser; es war, wie die Oxydation ergiebt:

α-Dimethyl-β-Dithioäthylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesteräthylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$.

Der Körper stellte nach längerem Trocknen über Chlorcalcium eine wasserhelle Flüssigkeit dar. Dieselbe ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern spaltet sich auch im Vacuum unter Rückbildung von Dimethylacetessigester.

Dieses Oel wurde oxydirt, die Flüssigkeit durch Einleiten von schwefliger Säure entfärbt und dann ausgeäthert.

Beim Verdampfen des Aethers erstarrte der Rückstand nur zum Theil. Erst nach dreimaliger Wiederholung der Oxydation, Entfärbung u. s. w. gelang es, den grössten Theil des Rückstandes zum Erstarren zu bringen. Der ölige Theil der erhaltenen Masse erwies sich als Dimethylacetessigester, der sich wahrscheinlich vor der Oxydation durch Hydrolyse eines Theiles des Mercaptols zurückgebildet hatte. Der erhaltene feste Körper war wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol. In Benzol und Ligroin war er leicht löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zugesetzt.

Hieraus krystallisirte der Körper in kurzen, dicken, abgeschrägten Prismen, die nach dem Trocknen bei $131\text{--}133^\circ$ schmolzen. Die Analysen bestätigten die Erwartung, dass in dem Körper

α-Dimethyl-β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterdiäthylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

enthalten ist.

0.1543 g Sbst.: 0.2485 g CO_2 , 0.1060 g H_2O . — 0.1195 g Sbst.: 0.1625 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. C 43.7, H 7.3, S 19.5.

Gef. » 43.9, » 7.6, » 18.8.

Das eben beschriebene Disulfon wurde mit 10-procentiger, wässriger Natronlauge gekocht. Bis auf kleine Mengen verseifte es sich vollständig. Das Verseifungsproduct wurde zunächst filtrirt, zur Reinigung in alkalischer Lösung ausgeäthert, die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und ihrerseits ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein Oel zurück, das nach längerem Stehen im evacuirten Exsiccator krystallinisch erstarrte. Der erhaltene Körper war leicht löslich in Ammoniak, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, daraus abgeschieden zuerst ölig, dann flockig fest, leicht löslich in warmem und kaltem Alkohol.

Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirte er in mikroskopischen Nadeln, die getrocknet bei $102\text{--}103^\circ$ schmolzen.

Die Analysen bestätigten die Vermuthung, dass die gesättigte *α*-Dimethyl-β-Diäthylsulfonbuttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$, vorlag.

0.1780 g Sbst.: 0.2628 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.1894 g Sbst.: 0.2720 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.1529 g Sbst.: 0.2412 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_6$. Ber. C 40.0, H 6.6, S 21.3.
Gef. » 40.3, 40.2, » 6.1, 6.0, » 21.7.

Baryumsalz.

Die reine Säure wurde in heissem Wasser gelöst und mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzt, dann filtrirt, eingedampft und im Toluolbad bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Analyse des erhaltenen Baryumsalzes ergab:

0.2155 g Sbst.: 0.0699 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{S}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 18.7. Gef. Ba 19.0.

Ein Silbersalz, dessen Darstellung noch versucht wurde, war zu unbeständig, als dass es zu Analysen hätte dienen können.

2. Dimethylacetessigester und Benzylmercaptan.

In ein Gemisch von Dimethylacetessigester und Benzylmercaptan im molekularen Verhältniss 1:2 wurde ein langsamer Strom getrockneten Salzsäuregases eingeleitet. Beim Einleiten schon schied sich Wasser aus, und als nach der Sättigung mit Salzsäure die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, setzte sich ein Oel ab, das schwerer als Wasser und, wie die Oxydation ergab,

α-Dimethyl-β-Dithiobenzylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterbenzylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

war.

Dieses Oel wurde mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Nach dem Entfärben zeigte sich eine dicke, weisse Masse, die in Eisessig gelöst und sodann nochmals mit Kaliumpermanganat oxydirt wurde. Das dann nach dem Entfärben durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers gewonnene Product wurde aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen unscharf zwischen 130° und 136° , aber die Analysen bewiesen mit Sicherheit, dass der vorliegende Körper das erwartete Disulfon

α-Dimethyl-β-Dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterdibenzylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

war.

0.1868 g Sbst.: 0.4022 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 0.1569 g BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2$. Ber. C 58.4, H 6.2, S 14.2.
Gef. » 58.7, » 6.1, » 14.0.

Bei der Verseifung des Disulfons konnte nur Benzoësäure isolirt werden.

3. Dimethylacetessigester und Amylmercaptan.

Die beiden Substanzen wurden in gewohnter Weise condensirt und ein Oel erhalten, das vermuthlich

α-Dimethyl-β-Dithioamylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesteramylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$,

war. Es lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wiederum ein Oel, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen oder zu reinigen war.

Es wurde versucht, diesen vermeintlichen

α-Dimethyl-β-Diamylsulfonbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterdiamylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$,

zu verseifen, doch wurde als einziges isolirbares Product Amylsulfonsäure erhalten.

4. Dimethylacetessigester und Phenylmercaptan.

Der durch Condensation dieser beiden Körper zunächst wohl entstehende

α-Dimethyl-β-Dithiophenylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterphenylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$,

ergab bei der Oxydation nur Phenyldisulfid.

G) Versuche mit Diäthylacetessigester.

1. Diäthylacetessigester und Aethylmercaptan.

Durch die übliche Condensation wurde zunächst

α-Diäthyl-β-Dithioäthylbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesteräthylmercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$,

als zersetzliches Oel erhalten. Derselbe ergab durch wiederholte Oxydation in sehr schlechter Ausbeute

α-Diäthyl-β-diäthylsulfonbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesterdiäthylsulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$,

der sich am besten durch Abblasen des zurückgebildeten Acetessigesters mit Wasserdampf reinigen liess.

Der Körper war leicht löslich in Aether, ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in kaltem

Wasser, wenig löslich in heissem Wasser. Er lässt sich aus Wasser, noch besser aber aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Die Krystalle schmolzen bei 84 — 86°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren gaben die Analysen zwar gut übereinstimmende Resultate, die aber nicht sehr gut mit der berechneten Formel übereinstimmten. Immerhin lassen dieselben kaum einen Zweifel, dass das erwartete Disulfon vorliegt.

Der Körper war also wahrscheinlich noch unrein; es musste aber wegen der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien und der ausserordentlich schlechten Ausbeute auf weitere Bearbeitung verzichtet werden.

0.1377 g Sbst.: 0.1942 g BaSO₄.

C₁₄H₂₈S₂O₆. Ber. S 18.0. Gef. S 19.4.

Durch Verseifung dieser Verbindung konnte in geringer Menge eine Säure gewonnen werden, doch war die Ausbeute so gering, dass auf ihre weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

2. Diäthylacetessigester und Benzylmercaptan

ergaben bei der Condensation ein schweres Oel, das wahrscheinlich

α-Diäthyl-β-Dithiobenzylbuttersäureäthylester

war.

Dieses Oel wurde wie gewöhnlich oxydirt. Es entstand stets, ausser einigem zurückgebildetem Diäthylacetessigester, ein Product, das aus heissem Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte, die zwischen 145° und 148° schmolzen. Die Analysen bewiesen, dass in dem erhaltenen Product Benzylsulfon, (C₇H₇)₂SO₂ vorlag.

3. Diäthylacetessigester und Amylmercaptan

ergaben ein hellroth gefärbtes Oel, welches wahrscheinlich

α-Diäthyl-β-Dithioamylbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesteramylmercaptol), CH₃.C(SC₅H₁₁)₂.C(C₂H₅)₂.COOC₂H₅,

war.

Dieses wurde mit wässriger Permanganat-Lösung mehrfach oxydirt, mit schwefliger Säure entfärbt und durch Ausäthern gewonnen. Trotz mehrmaliger Wiederholung des Processes war das Oel, in welchem

α-Diäthyl-β-Diamylsulfonbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesterdiamylsulfon), CH₃.C(SO₂.C₅H₁₁)₂.C(C₂H₅)₂.COOC₂H₅,

vermuthet wurde, nicht zum Erstarren zu bringen oder auf andere Weise zu reinigen. Es wurden daher mit dem Oel selbst Verseifungsversuche gemacht. Dieselben ergaben nur ein Oel von sauren Eigen-

schaften. Dieses wurde zur Reinigung einer Destillation unterzogen und ging zwischen 175° und 185° bei 763 mm Barometerdruck über. Es erwies sich als eine schwefelfreie Säure und zwar nach der Analyse des Silbersalzes als Valeriansäure.

Da die Verseifung unvollkommen war, wurde ein Versuch gemacht, den durch wässrige Natronlauge unverseift gebliebenen Rückstand mit alkoholischer Kalilauge (5:1) zu verseifen. Er wurde mit der Lauge ungefähr 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Product wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Hierbei ging mit dem Alkohol eine ölige Flüssigkeit über. Dieselbe destillirte nach der Isolirung unter gewöhnlichem Druck bei 220 — 230° . Die Analysen liessen auf eine ungesättigte Verbindung $C_{14}H_{28}SO_2$ schliessen.

Die Constitution dieser Verbindung konnte nicht festgestellt werden.

0.1390 g Sbst.: 0.3247 g CO_2 , 0.1400 g H_2O . — 0.0452 g Sbst.: 0.0400 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{28}SO_2$. Ber. C 64.5, H 10.8, S 12.3.
Gef. » 64.7, » 11.2, » 12.2.

4. Diäthylacetessigester und Phenylmercaptan lieferten bei der üblichen Condensation ein Oel, das schwerer als Wasser und vermuthlich

α -Diäthyl- β -Dithiophenylbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesterphenylmercaptol), $CH_3 \cdot C(SC_6H_5)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COOC_2H_5$
war.

Es lieferte bei der Oxydation in saurer Lösung Spaltungsproducte, von denen nur der zurückgebildete Diäthylacetessigester und Phenyl-disulfid isolirt werden konnten.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde von verschiedenen Herren, und zwar die Abschnitte A, B und C von Hrn. A. Deinhardt, D und E von Hrn. O. Claudius und F und G von Hrn. A. Ebers bearbeitet.