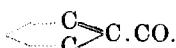


72. **Theodor Posner:** Zur Kenntniss der Disulfone.  
**VIII. Weitere Mittheilungen über Mercaptol- und Sulfon-Bildung der Diketone.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 16. Januar 1902.)

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass die normale Reactionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Mercaptane nach bestimmten Gesetzmässigkeiten herabgemindert oder ganz aufgehoben wird, wenn sich in demselben Molekül eine zweite Carbonylgruppe befindet, gleichgültig, ob Letztere ebenfalls eine Ketogruppe repräsentirt, oder ob sie Bestandtheil einer Carboxylgruppe ist. Die hier stattfindende Gesetzmässigkeit trat am stärksten bei den Diketonen hervor. Hier<sup>2)</sup> zeigte sich, dass zugleich mit der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Ketogruppen die Substitutionsverhältnisse im Molekül von bedeutendem Einfluss sind. Während nämlich alle Diketone, deren beide Ketogruppen an intacte CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>2</sub>-Gruppen gebunden sind, mit beiden Ketogruppen gegen Aethylmercaptan reagirten, d. h. Dimercaptole und Tetrasulfone lieferten, reagirte bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen, in denen in einer der den Carbonyl-Gruppen benachbarten Methyl- oder Methylen-Gruppen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituiert sind, nur noch eine der beiden Ketogruppen mit Aethylmercaptan, und es entstanden Ketomercaptole und Ketodisulfone. Ist eine der beiden Ketogruppen, oder sind alle beide an Phenylreste gebunden, so tritt natürlich die gleiche Herabminderung der Reactionsfähigkeit ein, da die Phenylgruppen ja gewissermaassen vollständig substituirte Methylgruppen darstellen:



In allen diesen Fällen verliert diejenige Carbonylgruppe, die nicht mehr zur Disulfonbildung befähigt ist, völlig den Charakter einer Ketogruppe und bildet auch nach der Condensation der anderen mit Mercaptan weder Oxime, noch Phenylhydrazone, noch Semicarbazone. Bei  $\gamma$ -Stellung der beiden Ketogruppen ist die gegenseitige Beeinflussung so schwach, dass in allen Fällen mit Aethylmercaptan Tetrasulfone erhalten wurden. Umgekehrt war beim Benzil, wo beide Ketogruppen an Phenylreste gebunden sind und in  $\alpha$ -Stellung zu einander stehen, die Beeinflussung naturgemäss besonders stark. Hier trat durch blosses Einleiten von Salzsäuregas überhaupt keine Condensation mehr ein. Durch Chlorzink wurde diese zwar erreicht, aber

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2801 [1899]; 33, 2983 [1900]; 34, 2643 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2983 [1900].

es reagierte nur eine der beiden Ketogruppen, und das entstehende Ketomonomercaptol war so leicht zersetzblich, dass es sich trotz sorgfältigster Vorsichtsmaassregeln nicht zum Disulfon oxydiren liess, sondern hierbei sofort unter Rückbildung von Benzil zerfiel.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, diese merkwürdige Beeinflussung näher zu untersuchen. Da die früher mitgetheilten Versuche sich nur auf die Reaction der verschiedenen Diketone mit Aethylmercaptan beschränkten, und da sich bei anderen Untersuchungen<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass die Reactionsfähigkeit verschiedener Mercaptane gegen Ketogruppen eine sehr verschiedene ist, wurde auch hier die Condensation der Diketone mit verschiedenartigen Mercaptanen untersucht. Es zeigte sich völlig übereinstimmend mit den Resultaten der eben citirten Arbeit, dass durchweg das Phenylmercaptan weit weniger zu Condensationen befähigt ist, als die Mercaptane mit aliphatisch gebundenen SH-Gruppen. Von Letzteren zeigte wiederum Aethylmercaptan das stärkste, Benzylmercaptan etwas weniger starkes Condensationsvermögen, während Amylmercaptan in dieser Beziehung zwischen diesen beiden und dem Thiophenol steht. Gegen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketone erwies sich das Condensationsvermögen des Thiophenols, bezw. die Beständigkeit seiner Mercaptole als so gering, dass hier überhaupt keine Sulfone erhalten werden konnten. Ausserdem wurde in denjenigen Fällen, in welchen eine der beiden Carbonylgruppen die Fähigkeit der Sulfonbildung verloren hatte, der Mechanismus der Reaction näher untersucht. Hier lagen nämlich offenbar zwei Möglichkeiten vor: Entweder reagirten bei der gewöhnlichen Condensation zunächst beide Ketogruppen unter Bildung eines Dimercaptols, dessen eine Mercaptolgruppe jedoch so unbeständig war, dass sie bei der Oxydation unter Rückbildung der Carbonylgruppe wieder gespalten wurde, sodass trotz Dimercaptolbildung als Endprodukte nicht Tetrasulfone, sondern nur Disulfone erhalten wurden, oder es reagierte von vornherein nur eine der Carbonylgruppen mit Mercaptan. Dies konnte durch Untersuchung der Mercaptole entschieden werden. Obwohl die meisten der gebildeten Mercaptole nicht krystallisirende Oele waren, die sich wegen ihrer leichten Zersetzblichkeit auch durch Destillation nicht reinigen liessen, wurden auch in dieser Hinsicht bestimmte Resultate erhalten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren, kurz zusammengefasst, die Folgenden. Die aliphatischen Diketone, deren Ketogruppen an intakte Methylgruppen gebunden sind, gaben unabhängig von der  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung der Ketogruppen eben so gut, wie mit Aethylmercaptan, auch mit Amyl- und Benzyl-Mercaptan Dimercaptole. Das Phenylmercaptan reagierte in den meisten Fällen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2643 [1901].

anders als die beiden aliphatischen Mercaptane, und zwar zeigte das-selbe ein geringeres Reactionsvermögen gegen die Ketogruppe. Ein Condensationsproduct des Diacetyls mit Phenylmercaptan konnte nicht isolirt werden, es wurde hier stets Phenyldisulfid erhalten, das offen-bar aus dem Thiophenol auf Kosten der Oxydationswirkung des Di-ketons entstanden ist. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass eine Con-densation zwischen Diacetyl und Thiophenol stattfindet, da das durch-weg schwächer reagirende Benzil, wie weiter unten erwähnt wird, mit Thiophenol noch ein Monomercaptol bildet. Beim Acetylaceton-trat zwar auch mit Phenylmercaptan Condensation ein, das Product war aber nicht einheitlich. Trotzdem macht die Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches es ziemlich wahrscheinlich, dass beide Keto-gruppen mit Thiophenol zu reagiren vermögen. Die gegenseitige Bee-influssung der in  $\beta$ -Stellung stehenden Carbonylgruppen ist also so-schwach, dass auch Phenylmercaptan jedenfalls noch normal reagirt, doch zeigt sich auch hier das schwächere Condensationsvermögen des Letzteren den aliphatischen Mercaptanen gegenüber deutlich in der grossen Unbeständigkeit der Mercaptole. Die Condensationsproducte mit Acetylaceton sind bei allen drei Mercaptanen Dimercaptole. Hier, wo die gegenseitige Beeinflussung der beiden Carbonylgruppen durch die weite Entfernung derselben von einander nur sehr gering ist, vermag also auch das schwächer wirkende Phenylmercaptan noch in-ganz normaler Weise zu reagiren, und die Reactionsproducte sind sehr beständige Verbindungen.

Wird jedoch bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen in einer der den Carbonylgruppen benachbarten Methylgruppen ein Wasser-stoffatom substituirt, oder tritt an die Stelle einer der beiden Methyl-gruppen Phenyl, so werden in allen Fällen, dem Aethylmercaptan analog, nur Monomercaptole gebildet, indem die eine Ketogruppe ihre Reac-tionsfähigkeit vollständig verliert.<sup>1)</sup> Dieselbe Erscheinung zeigt sich natürliche umso stärker, wenn an die Stelle beider Methylgruppen Phenyl tritt, wie beim Benzil, wo ebenfalls nur Monomercaptole ent-stehen. Das Dimethylacetonylaceton gab als  $\gamma$ -Diketon trotz seiner zweifachen Substituirung mit Benzylmercaptan ein Dimercaptol; die Condensationsproducte mit Phenyl- und Amyl-Mercaptan waren anscheinend Gemische der beiden möglichen Mercaptole. Es zeigt sich also schon bei der Mercaptolbildung ein deutlicher Einfluss, den die

<sup>1)</sup> In vereinzelten Fällen scheint es nach der Analyse der Mercaptole nicht ganz ausgeschlossen, dass neben den Monomercaptolen zunächst in geringer Menge Dimercaptole entstehen. Wenn dies wirklich der Fall ist, so sind die Letzteren jedoch sehr unbeständig, denn bei der Oxydation wurden ohne Ausnahme nur Disulfone, d. h. Oxydationsproducte der Mono-mercaptole, erhalten.

Mercaptanradicale auf den Verlauf der Condensation ausüben, indem offenbar das Benzylmercaptan die stärkste, das Thiophenol die schwächste Reactionsfähigkeit gegen Ketogruppen zeigt.

In viel stärkerem Maasse tritt die Gesetzmässigkeit der Beeinflussung jedoch bei der Oxydation zu Disulfonen zu Tage. Bei der Oxydation sämmtlicher Phenylmercaptole der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketone trat Zersetzung ein, und es wurde in allen Fällen nur Phenyldisulfid unter Rückbildung der Ketone erhalten. Selbst mit Benzylmercaptan konnte bei den nicht substituirten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen nur in einem Falle, und zwar als Oxydationsproduct des Diacetylbenzylmercaptols ein Tetrasulfon isolirt werden, bei allen anderen Amyl- und Benzyl-Merceptolen wurde die eine der bei der Condensation entstandenen Mercaptolgruppen unter Bildung von Disulfonen abgespalten. Dies zeigt, dass alle drei hier untersuchten Mercaptane weniger beständige Merceptole bilden als das früher untersuchte Aethylmercaptan. Während dort aus den nicht substituirten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen Tetrasulfone erhalten wurden, entstehen hier zwar zunächst die diesen entsprechenden Dimercaptole, doch ist die eine der entstandenen Mercaptolgruppen von so geringer Beständigkeit, dass sie bei der Oxydation unter Rückbildung der Ketogruppe gespalten wird. Die Acetonylacetondimercaptole dagegen gingen glatt in Tetrasulfone über; der weiten Entfernung der beiden Carbonylgruppen von einander wegen war hier eine gegenseitige Beeinflussung nicht mehr zu bemerken. Die monosubstituirten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketone gaben ihrer Monomercaptolbildung entsprechend Disulfone; während die Benzylmercaptole eine so leichte Zersetlichkeit zeigten, dass bei ihrer Oxydation überhaupt kein isolirbares Disulfon entstand, sondern stets das als Ausgangsmaterial verwendete Benzil zurückerhalten wurde. Als letztes wurde das zweifach substituirte  $\gamma$ -Diketon, das Dimethylacetonylacetone, der Untersuchung unterzogen. Als  $\gamma$ -Diketon hatte es mit Aethylmercaptan trotz der zweifachen Substituirung ein Tetrasulfon gegeben. Ebenso ging auch das Benzylmercaptol dieses Ketons in das Tetrasulfon über. Anders verhielt sich jedoch das Condensationsproduct mit Phenylmercaptan, indem hier bei der Oxydation das Disulfon entstand. Beim Amylmercaptan ergab die Analyse des Sulfons, dass ein Gemisch der beiden möglichen Oxydationsprodukte vorlag, das sich nicht in seine Bestandtheile trennen liess, da es auch nach langem Stehen nicht krystallisierte.

Dies Resultat ist insofern von Wichtigkeit, als das schwächere Condensationsvermögen des Thiophenols den Beweis ermöglichte, dass auch bei  $\gamma$ -Stellung der Ketogruppen noch eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet.

In Folge der weiten Entfernung der beiden Ketogruppen ist hier die Beeinflussung so schwach, dass selbst bei zweifacher Sub-

stitution in einer Methyl-Gruppe, nämlich beim Dimethylacetonylaceton, mit Aethyl- und Benzyl-Mercaptan glatt Tetrasulfone entstehen. Dass aber trotzdem die Reactionsfähigkeit der einen der beiden Ketogruppen herabgemindert ist, zeigt sich deutlich darin, dass mit Thiophenol nur ein Ketodisulfon entsteht, während das nichtsubstituirte Acetonyl-aceton auch mit diesem Mercaptan ein Tetrasulfon liefert.

Die stufenweise Herabminderung der Reactionsfähigkeit der Ketogruppen kommt am anschaulichsten in der folgenden kleinen Tabelle zum Ausdruck. Die Zahlen 2, 1 und 0 geben an, ob beide Ketogruppen, eine derselben oder keine der Beiden mehr befähigt sind, Mercaptole beziehungsweise Disulfone zu bilden. Bei den mit 1—2 bezeichneten Fällen liegen nach den Analysen offenbar Gemische der Mono- und Bi-Condensationsprodukte vor.

	Mercaptolbildung				Sulfonylbildung			
	2	2	2	2	2	2	2	2
ehesubstituirtes $\gamma$ -Diketon . . . . .	2	2	2	2	2	2	2	2
betituirtes $\gamma$ -Diketon . . . . .	1—2	1—2	2	2	1	1—2	2	2
ehesubstituirtes $\alpha$ -Diketon . . . . .	?	2 (?)	2	2	0	1	2	2
ehesubstituirtes $\beta$ -Diketon . . . . .	1—2	1—2	2	2	0	1	1	2
bstituirtes $\alpha$ -Diketon . . . . .	?	1	1—2	1—2 (?)	0	1	1	1
bstituirtes $\beta$ -Diketon . . . . .	1	1	1—2	1—2 (?)	0	1	1	1
Diketon mit einer Phenylgruppe . . . . .	1	1	1—2	1—2 (?)	0	1	1	1
Diketon mit zwei Phenylgruppen . . . . .	1	1 (?)	1	1	0	0	0	0
Phenyl-Amyl-Benzyl-Aethyl-Mercaptan					Phenyl-Amyl-Benzyl-Aethyl-Mercaptan			

### Experimenteller Theil.

Die hier angewendeten Arbeitsmethoden decken sich, falls nichts anderes angegeben ist, völlig mit den in der früheren Arbeit<sup>1)</sup> angegebenen und sollen daher in den einzelnen Fällen nicht mehr beschrieben werden. Das Diketon wurde stets mit etwas mehr als vier Mol.-Gew. des Mercaptans vermischt, feste Diketone nach vorheriger Lösung in der nöthigen Menge kalten Eisessigs, und die Mischung unter Kühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und dann mit einigen Stängchen geschmolzenen Chlorzinks über Nacht stehen gelassen. Dann wird die Masse in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel entweder als solches oder nach dem Aufnehmen mit Tetrachlorkohlenstoff von der wässrig-salzauren Lösung getrennt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2983 [1901].

Zur Gewinnung der Sulfone wird die Tetrachlorkohlenstofflösung zuerst unter Kühlung und unter ganz allmählichem Zusatz des Oxydationsmittels, schliesslich mit einem grossen Ueberschuss des Oxydationsmittels, Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und unter stundenlangem heftigem Durchschütteln mit einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert. Das Sulphon scheidet sich nach dem Entfärben der Masse mit schwefliger Säure entweder fest aus oder wird aus der Tetrachlorkohlenstofflösung durch Verdampfen erhalten. Zur Analyse wurden diejenigen Mercaptole, die nicht durch Krystallisation zu reinigen sind, in Aether aufgenommen und durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von überschüssigem Mercaptan befreit. Dann wurde der Aether ohne Erwärmung abgedunstet und das zurückbleibende Oel durch sehr langes Stehenlassen im Vacuumexsiccatoren getrocknet.

### 1. $\alpha$ -Diketone.

a) Diacetyl. Bei der Condensation von Diacetyl mit Benzylmercaptan wurde bei dem ersten Versuch ein Rohmercaptol erhalten, das der Hauptmenge nach aus einem dünnflüssigen Oel, zum kleineren Theil aus weissen Krystallnadeln bestand.

Das abfiltrirte feste Product wurde ohne vorherige Umkrystallisation analysirt; es ist:

*2.2.3.3-Tetrathiobenzylbutan (Diacetyl dibenzyl mercaptol),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{S})_2 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{S})_2 \cdot \text{CH}_3$ .

0.1071 g Sbst.: 0.1800 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{S}_4$ . Ber. S 23.4. Gef. S 23.1.

Die Verbindung krystallisiert in kurzen Nadeln. Sie schmilzt bei  $164 - 165^\circ$ <sup>1)</sup> und ist in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Dass auch der ölige Anteil im Wesentlichen aus der gleichen Verbindung besteht, ergiebt das Resultat der Oxydation. Das Rohmercaptol lieferte hierbei in guter Ausbente

*2.2.3.3-Tetrabenzylsulfonbutan (Diacetyl tetrabenzylsulfon),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Die Verbindung krystallisiert in warzig gruppierten Nadeln, die bei  $195 - 196^\circ$  schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig löslich, unlöslich in kaltem Wasser.

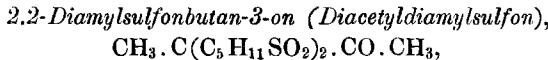
0.0780 g Sbst.: 0.1077 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{S}_4\text{O}_6$ . Ber. S 19.0. Gef. S 19.0.

Die Condensation von Diacetyl mit Amylmercaptan ergab ein Product, das zum weitaus grössten Theil aus *Diacetyl diethyl-*

<sup>1)</sup> Sämmtliche Schmelzpunktsangaben sind corrigirt.

*mercaptol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2 \cdot \text{CH}_3$ , bestand. Die Analyse ergab 26.1 pCt. Schwefel, während sich für das Dimercaptol 27.4 pCt. Schwefel, für das Monomercaptol jedoch nur 23.2 pCt. Schwefel berechnen.

Die Oxydation lieferte ein hellgelbes, klares Oel, das auch bei monatelangem Stehen in der Kälte nicht erstarrte, sich aber nach der Analyse als reines



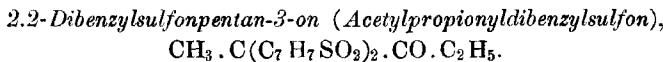
erwies.

0.2303 g Sbst.: 0.3192 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2522 g Sbst: 0.3406 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 18.8. Gef. S 19.0, 18.6.

Das Tetrasulfon hätte 25.5 pCt. Schwefel ergeben müssen. Bei der Oxydation sind also im Gegensatz zu dem entsprechenden Benzylkörper zwei Thioalkylgruppen unter Rückbildung einer Ketogruppe abgespalten worden, während die am anderen Kohlenstoffatom haftenden Thioalkylgruppen in die Sulfongruppen übergeführt sind.

Alle unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuche, Diacetyl mit Thiophenol zu condensiren, ergaben ausnahmslos trotz Eiskühlung Phenyldisulfid, das Oxydationsproduct des Mercaptans.

b) Acetylpropionyl. Das durch Condensation von Acetylpropionyl mit Benzylmercaptan erhaltene Product war nach der Analyse, die 20.7 pCt. Schwefel ergab, während die Mercaptole 19.4 resp. 22.9 pCt. Schwefel erfordern, kein einheitlicher Körper. Er wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und oxydiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein schmieriges Product zurück, dessen Oxydation in essigsaurer Lösung 4 Mal wiederholt wurde. Da der Körper trotzdem nicht fest zu werden schien, auch aus keinem Lösungsmittel umzukristallisiren war, wurde er in Alkohol gelöst und durch starke Abkühlung mittels einer Kältemischung ausgefällt. Nach sechsmaliger Wiederholung dieses Lösungsverfahrens, wobei er sich zuletzt als zähe, zusammenbackende Masse ausschied, wurde er abfiltrirt, bei  $90^\circ$  getrocknet und analysirt. Das Product ist nach der Analyse reines



0.1133 g Sbst.: 0.1341 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 16.3. Gef. S 16.3.

Das bei der Condensation von Acetylpropionyl mit Amylmercaptan erhaltene Oel erwies sich als fast reines

*2.2-Dithioamyl-pantan-3-on (Acetylpropionylmonoamylmercaptol),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

0.2056 g Sbst.: 0.3397 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}$ . Ber. S 22.1. Gef. S 22.7.

Bei der Oxydation wurde ein nicht erstarrendes und nicht destillirbares, zähes Oel erhalten. Obgleich in Folge dessen keine völlig exacten Analysenresultate erhalten wurden, ist das Oel zweifellos:

*2.2-Diamylsulfonpentan-3-on (Acetylpropionyldiamylsulfon),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

0.2246 g Sbst.: 0.3044 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 18.1. Gef. S 18.6.

Mit Thiophenol liess sich das Acetylpropionyl ebenso wenig condensiren wie Diacetyl.

c) Benzil. Das bei der Condensation von Benzil mit Benzylmercaptan entstehende Mercaptol erstarre zu langen Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es ist:

*1.2-Diphenyl-1.1-dithiobenzyl-äthan-2-al (Benzilmnobenzylmercaptol),*  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{S})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Es krystallisiert in langen, bei 101—103° schmelzenden, parallel auslöschenden, anscheinend rhombischen Nadeln, die sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen.

0.1911 g Sbst.: 0.2045 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}$ . Ber. S 14.6. Gef. S 14.7.

Die leichte Zersetzung dieser Körpers und die Unbeständigkeit desselben gegen Oxydationsmittel machten es unmöglich, das entsprechende Disulfon darzustellen. Selbst bei vorsichtigster Oxydation in neutraler Lösung und bei sorgfältigster Kühlung bildet sich stets das als Ausgangsmaterial verwendete Benzil zurück.

Bei der Condensation von Benzil mit Amylmercaptan wurde ein Oel erhalten, das aber nach der Analyse (17.7—18.1 pCt. S) kein einheitlicher Körper, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von Monomercaptol mit wenig Dimercaptol ist. Bei der Oxydation zerfiel es vollständig unter Rückbildung von Benzil.

Mit Thiophenol ergab Benzil ein zu langen Nadeln erstarrendes Mercaptol, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es ist:

*1.2-Diphenyl-1.1-dithiophenyl-äthan-2-al (Benzilmnophenylmercaptol),*  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 138°.

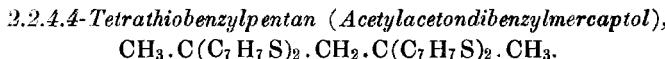
0.1128 g Sbst.: 0.3122 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1733 g Sbst.: 0.1985 g BaSO<sub>4</sub>.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}$ . Ber. C 75.7, H 4.9, S 15.5.  
Gef. » 75.5, » 4.6, » 15.7.

Ein Sulfon konnte auch hier nicht erhalten werden. Der Einfluss der beiden Phenylreste des Benzils zeigt sich also übereinstimmend darin, dass Sulfonderivate dieses Diketons in keinem Falle mehr zu erhalten sind.

## 2. $\beta$ -Diketone.

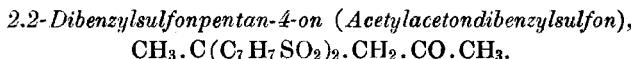
a) Acetylaceton. Das Condensationsproduct von Acetylaceton mit Benzylmercaptan ist ein theilweise erstarrendes Oel. Der feste Anteil lässt sich aus Eisessig umkristallisiren und ist:



Die Substanz bildet lange, schön gruppirte Nadeln vom Schmp. 65—66°, die sich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Eisessig leicht lösen.

0.1583 g Sbst.: 0.2661 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{S}_4$ . Ber. S 22.9. Gef. S 23.1.

Bei der Oxydation entstand:

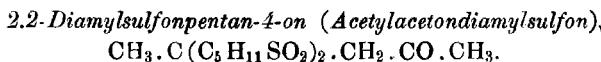


Es krystallisiert aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 137—138°.

0.1385 g Sbst.: 0.1629 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 16.2. Gef. S 16.2.

Das aus Acetylaceton und Amylmercaptan entstandene Condensationsproduct erwies sich auf Grund der Analyse als nicht einheitlicher Körper. Der mit 24.9 und 24.5 pCt. gefundene Schwefelgehalt zeigte, dass ein Gemisch des Mono- und Di-Mercaptols vorlag, die 22.1 pCt. resp. 26.7 pCt. Schwefel enthalten.

Bei der Oxydation dieses Productes, die in saurer Lösung unter Kühlung ausgeführt wurde und mehrere Male wiederholt werden musste, entstand ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, das, da es nach längerem Stehen im Exsiccator bei Winterkälte nicht erstarre, als solches analysirt wurde. Es ist:

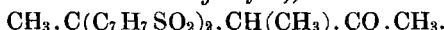


0.2357 g Sbst.: 0.3218 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 18.1. Gef. S 18.6.

Bei der Condensation mit Thiophenol ergab Acetylaceton anscheinend ein Gemisch von Mono- und Di-Mercaptol (23.5 pCt. S), das ebenso wie die anderen Phenylmercaptole bei der Oxydation vollständig zerfiel.

b) Methylacetylacetone. Das mit Benzylmercaptan entstehende Condensationsproduct ist wiederum ein Gemisch von Mono- und Di-Mercaptol (21.5 pCt. S). Bei der Oxydation liefert es:

*2.2-Dibenzylsulfon-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetondibenzylsulfon),*



Der Körper krystallisiert aus Alkohol in kleinen, blätterförmigen Krystallen, die bei 149—151° schmelzen. Er ist in Eisessig und Alkohol leicht löslich.

0.1284 g Sbst.: 0.1469 g BaSO<sub>4</sub>.



Die Condensation von Methylacetylacetone mit Amylmercaptan ergab fast reines Monomercaptol (22.1 pCt. S) und dem entsprechend bei der Oxydation

*2.2-Diamylsulfon-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetondiamylsulfon),*



als ein zähflüssiges Oel, das auch in der Kälte nicht erstarrte.

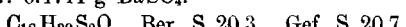
0.2350 g Sbst.: 0.3037 g BaSO<sub>4</sub>.



Das Condensationsproduct von Methylacetylacetone und Thiophenol ist ein hellgelbes Oel, und zwar, wie erwartet wurde,

*2.2-Dithiophenyl-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonmonophenylmercaptol),*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3.$

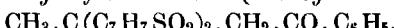
0.3124 g Sbst.: 0.4711 g BaSO<sub>4</sub>.



Das Dimercaptol enthält 25.1 pCt. Schwefel und ist somit ausgeschlossen. Das Oxydationsproduct ist Phenyldisulfid.

c) Benzoylaceton. Benzoylaceton ergab mit Benzylmercaptan zunächst wieder ein Gemisch der beiden möglichen Mercaptole (18.1 pCt. S). Bei der Oxydation entstand in schlechter Ausbeute ein fester Körper. Da er sich jedoch aus keinem Lösungsmittel umkrystallisierte liess, sondern stets ölig ausfiel, wurde er in wenig Alkohol gelöst und durch starkes Abkühlen in einer Kältemischung ausgeschieden. Mit dem Product wurde das vorstehende Lösungsverfahren sechs Mal wiederholt, bis der ausgeschiedene Körper schliesslich in fester, pulverförmiger Form zurückblieb. Die Analyse ergibt

*1-Phenyl-3,3-dibenzylsulfonbutan-1-al (Benzoylaceton dibenzylsulfon),*



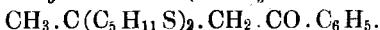
Die Verbindung ist, wahrscheinlich durch geringe Verunreinigungen, die sich nicht fortschaffen liessen, schwach röthlich gefärbt. Sie schmilzt bei 70—76°.

0.0849 g Sbst.: 0.0901 g BrSO<sub>4</sub>.

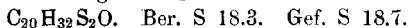


Mit Amylmercaptan ergab Benzoylaceton bei der Condensation reines

*1-Phenyl-3,3-dithioamylbutan-1-al (Benzoylacetonmonoamylmercaptol),*



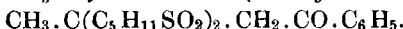
0.3115 g Sbst.: 0.4267 g BaSO<sub>4</sub>.



Das entsprechende Dimercaptol verlangt 23.6 pCt. Schwefel und ist somit ausgeschlossen.

Die Oxydation zum Sulfon wurde wegen des leichten Zerfalls des Productes unter sorgfältiger Kühlung ausgeführt. Es gelang so, ein einheitliches Oxydationsproduct zu erhalten. Nach der Analyse ist das entstandene Oel, das auch bei wochenlangem Stehen in der Kälte nicht erstarrte,

*1-Phenyl-3,3-diamylsulfonbutan-1-al (Benzoylacetondiamylsulfon),*



0.2206 g Sbst.: 0.2400 g BaSO<sub>4</sub>.

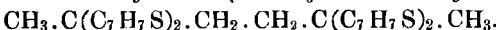


Mit Thiophenol entstand fast reines Monomercaptol (18.1 pCt. Schwefel), das aber bei der Oxydation wie alle Phenylmercaptole nur Phenyldisulfid lieferte.

### 3. $\gamma$ -Diketone.

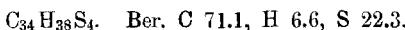
a) Acetonylaceton. Das aus Acetonylaceton mit Benzylmercaptan entstehende Mercaptol erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Es ist

*2.2.5.5-Tetrathiobenzylhexan (Acetonylaceton dibenzylmercaptol),*



Die Substanz krystallisiert aus ziemlich viel Alkohol in langen Nadeln, die bei 98—99° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

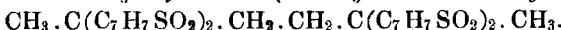
0.1824 g Sbst.: 0.4735 g CO<sub>2</sub>, 0.1149 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2593 g BaSO<sub>4</sub>.



Gef. » 70.8, » 6.9, » 22.3.

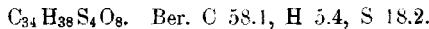
Bei der Oxydation geht es fast quantitativ über in

*2.2.5.5-Tetrabenzylsulfonhexan (Acetonylaceton tetrabenzylsulfon),*



Dasselbe krystallisiert aus Eisessig nach der Verdünnung mit etwas Wasser in Warzen aus, die bei 176° zu sintern anfangen, aber erst bei 222—227° unter starker Bräunung schmelzen.

0.1970 g Sbst.: 0.4193 g CO<sub>2</sub>, 0.1009 g H<sub>2</sub>O. — 0.1298 g Sbst.: 0.1749 g BaSO<sub>4</sub>.



Gef. » 58.1, » 5.1, » 18.5.

Bei der Condensation mit Amylmercaptan entstand

*2.2.5.5-Tetrathioamylhexan (Acetonylaceton di amyl mercaptol),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2 \cdot \text{CH}_3.$

Da dieses Product, ein farbloses Oel, bei der Oxydation in fast quantitativer Ausbeute das entsprechende Tetrasulfon lieferte, konnte von einer Analyse des Mercaptols abgesehen werden. Das Oxydationsproduct ist

*2.2.5.5-Tetraamylsulfonhexan (Acetonylaceton tetra amyl sulfon),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3.$

Das Tetrasulfon ist ein fester Körper, der mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Er bildet lange Nadeln und schmilzt bei  $139-140^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser.

0.1384 g Sbst.: 0.2110 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{S}_4\text{O}_8$ . Ber. S 20.6. Gef. S 20.9.

Das Condensationsproduct mit Phenylmercaptan erstarrte sofort und war

*2.2.5.5-Tetrathiophenylhexan (Acetonylaceton di phenyl mercaptol),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2 \cdot \text{CH}_3.$

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $137-138^\circ$ ; er ist unlöslich in Wasser.

0.1688 g Sbst.: 0.3077 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{S}_4$ . Ber. S 24.7. Gef. S 25.0.

Das vorliegende Mercaptol ist das erste Phenylmercaptol, von dem ein Oxydationsproduct erhalten werden konnte. Bei schwacher Kühlung tritt auch in saurer Lösung kein Zerfall des Mercaptols ein. Es wird in fast quantitativer Ausbeute das

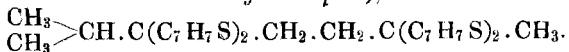
*2.2.5.5-Tetraphenylsulfonhexan (Acetonylaceton tetra phenyl sulfon),*  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3,$

gewonnen. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig als sandartiges Pulver ans, besitzt den Schmp.  $244^\circ$  nach vorhergegangener Zersetzung und ist in Alkohol schwer löslich.

0.1411 g Sbst.: 0.2030 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{S}_4\text{O}_8$ . Ber. S 19.8. Gef. S 19.8.

b) Dimethylacetonylaceton. Da die Oxydation des Condensationsproducts mit Benzylmercaptan in fast quantitativer Ausbeute das Tetrasulfon lieferte, konnte von einer Analyse des Mercaptols abgesehen werden. Es stellt ein farbloses Oel dar und ist, wie das Oxydationsproduct zeigt,

*2-Methyl-3,3,6,6-tetrathiobenzylheptan (Dimethylacetonylaceton-benzylmercaptol),*



Bei der Oxydation entsteht daraus

*2-Methyl-3,3,6,6-tetrabenzylsulfonheptan (Dimethylacetonylaceton-tetrabenzylsulfon),*  $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3.$

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in weissen, feinblättrigen Krystallen vom Schmp. 202—203°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1014 g Sbst.: 0.1302 g BaSO<sub>4</sub>.

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{S}_4\text{O}_8$ . Ber. S 17.5. Gef. S 17.6.

Die Condensation mit Amylmercaptan führt in diesem Falle zu keinem einheitlichen Körper. Die Analyse des möglichst gereinigten Productes ergab kein für eines der Mercaptole stimmendes Resultat, sodass sofort zur Oxydation des Körpers geschritten wurde. Hierbei resultirte ein zähflüssiges Oel, nach dessen Analyse auch hier ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Sulfone vorlag. Diese würden 16.2 resp. 19.7 pCt. Schwefel verlangen, während 17.7 pCt. Schwefel gefunden wurden. Ein Einfluss der doppelten Substitution der Methylgruppe lässt sich also hier auch bei γ-Stellung der Carbonylgruppen nachweisen, sobald man mit schwächer reagirenden Mercaptanen condensirt, indem hier offenbar vorwiegend ein Ketodisulfon entsteht.

Auch mit Phenylmercaptan entstand zunächst anscheinend ein Gemisch der beiden möglichen Mercaptole (20.7 pCt. Schwefel). Daselbe lieferte bei der Oxydation als einziges isolirbares Product

*2-Methyl-6,6-diphenylsulfonheptan-3-on (Dimethylacetonylaceton-diphenylsulfon),*  $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3.$

Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein sandartiges Pulver vom Schmp. 117—118° dar.

0.1513 g Sbst.: 0.1742 g BaSO<sub>4</sub>.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 15.7. Gef. S 15.8.

Trotz γ-Stellung der beiden Carbonylgruppen hat also hier die zweifache Substitution eine Beeinflussung der einen Ketogruppe zur Folge gehabt, die aber nur den träger wirkenden Mercaptanen gegenüber deutlich hervortritt.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde von Hrn. K. Bartelt ausgeführt.

Greifswald, Januar 1902.