

**120. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. IX.  
Weitere Mittheilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter  
Ketone.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald].

(Eingegangen am 1. Februar 1902).

Wie meine bisherigen Arbeiten<sup>1)</sup> ergeben haben, wird die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Mercaptane nach einer ganz bestimmten Gesetzmässigkeit beeinflusst, d. h. entweder abgeschwächt oder gänzlich aufgehoben, wenn sich im selben Molekül noch eine zweite Carbonylgruppe vorfindet. Da es sich hierbei gezeigt hat, dass es wahrscheinlich ganz gleichgültig ist, ob die zweite Carbonylgruppe ebenfalls eine Ketogruppe oder Bestandtheil einer Carboxylgruppe ist, so lag der Gedanke nahe, dass der wesentlich beeinflussende Factor, nicht die speciell charakterisirte Carbonylgruppe, sondern vielmehr ganz allgemein die Nachbarschaft einer Doppelbindung  $>C:O$  sei. Unter diesen Umständen war es nicht unwahrscheinlich, dass auch die Nachbarschaft einer anderen Doppelbindung, also z. B. einer solchen zwischen zwei Kohlenstoffatomen,  $>C:C<$ , in ähnlicher Weise beeinflussend auf die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe einwirken würde. Dies erschien mir umsomehr von Werth, als durch die grundlegenden Arbeiten Thiele's solche Systeme verschiedener Doppelbindungen in den Vordergrund des allgemeinen Interesses getreten sind, und ich hoffe, durch diese Untersuchungen einige Aufklärungen über das Verhalten der Doppelbindungssysteme zu erhalten. Auf theoretische Erörterungen in diesem Sinne einzugehen, erscheint mir jedoch das gesammelte experimentelle Material heute noch nicht ausreichend. Ich möchte mich daher in diesen vorläufigen Mittheilungen darauf beschränken, die experimentellen Ergebnisse über das Verhalten ungesättigter Ketone mitzutheilen, und die Herren Fachgenossen bitten, mir dieses Arbeitsgebiet, die Einwirkung von Mercaptanen auf aliphatische und cyclische ungesättigte Verbindungen verschiedener Art, vorläufig zu überlassen.

Vor einiger Zeit machte ich bereits eine kurze Mittheilung<sup>2)</sup> über das Verhalten einiger ungesättigter Ketone gegen Aethylmercaptan. Aus den damals gemachten Versuchen glaubte ich folgern zu müssen, dass in allen ungesättigten Ketonen die Ketogruppe in normaler Weise mit Aethylmercaptan reagirt. Hinsichtlich des Verhaltens der doppelten Bindung zeigte sich indess scheinbar ein scharfer Unterschied zwischen den einfach ungesättigten und den zweifach ungesättigten Ketonen. Aus den Ketonen der ersten Art wurden analog den Con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2983, 3165 [1900]; 34, 2643 [1901] u. 35, 493 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1395 [1901].

densationsproducten des früher untersuchten<sup>1)</sup> Methyl- resp. Aethyl-Isonitrosoacetons Trithioverbindungen und Trisulfone erhalten, aus den Ketonen mit zwei Doppelbindungen erhielt ich dagegen nur Disulfone, statt der zu erwartenden Tetrasulfone. Diese Resultate schie-  
nen zu zeigen, dass eine Beeinflussung der Ketogruppe durch Doppelbindungen nicht stattfindet, dass Letztere dagegen zuweilen reagieren, in anderen Fällen aber unverändert bleiben, ohne dass sich hierfür eine bestimmte Regelmässigkeit auffinden liess.

Nur das Benzylidenacetophenon zeigte ein abweichendes Verhalten, indem hier neben dem normalen Trisulfon noch eine zweite Verbindung mit weit geringerem Schwefelgehalt entstand. Wie ich damals ausgeführt habe, muss der Körper durch einfache Addition eines Mercaptanmoleküls an die Doppelbindung entstanden sein, und sein Oxydationsproduct dementsprechend die Formel,  $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , haben. Da nun die aus den ersten Untersuchungsergebnissen gefolgerten Regelmässigkeiten kaum zu verstehen waren, untersuchte ich dieselben ungesättigten Ketone auf ihr Verhalten gegen andere Mercaptane, durch welche Methode ich auch schon in anderen Fällen zu dem erwünschten Resultat gekommen war. Das Ergebniss war auch hier in jeder Weise zufriedenstellend. Wie im Folgenden näher ausgeführt werden wird, zeigte es sich, dass die aus den ersten Versuchen erhaltenen Resultate nach einer Seite hin damals irrtümlich gedeutet worden sind, während andererseits die Gesamtheit der jetzt vorliegenden Ergebnisse sowohl beweist, dass die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe auch durch benachbarte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen zweifellos beeinflusst wird, sowie dass hierbei eine Gesetzmässigkeit stattfindet, die den bei den gegenseitigen Beeinflussungen von Carbonylgruppen aufgefundenen ganz analog ist.

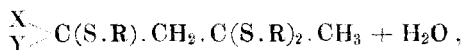
Bezüglich der im Folgenden mitgetheilten theoretischen Ergebnisse möchte ich vorausschicken, dass der Mechanismus der einzelnen Reaction vorläufig absichtlich nach den bisher herrschenden Anschauungen erklärt worden ist, und dass ich alle Schlüsse auf andersartigen Verlauf der Reactionen infolge der vorhandenen Systeme conjugirter oder gekreuzter Doppelbindungen aufschieben möchte, bis mir das gesammelte Material hierzu ausreichend erscheint.

Nach den gebräuchlichen Anschauungen über die Reaction von Ketonen mit Mercaptanen liegen für den Verlauf der Umsetzung bei ungesättigten Ketonen folgende drei Möglichkeiten vor: 1. die Doppelbindungen addiren je ein Molekül Mercaptan; 2. die Ketogruppe condensirt sich mit zwei Molekülen Mercaptan unter Wasserabspaltung; 3. die unter 1. und 2. genannten Reactionen finden neben einander statt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1241 [1899].

Die mit den einfach ungesättigten Ketonen erhaltenen Resultate schliessen sich den schon früher (loc. cit.) gemachten Erfahrungen an, indem hier entweder nur die Doppelbindung oder aber Doppelbindung und Ketogruppe mit Mercaptan reagiren.

Der erste dieser beiden Fälle, die Bildung der Monosulfone, von denen in der vorliegenden Arbeit eine ganze Reihe erhalten wurde, tritt nach ganz bestimmten Gesetzmässigkeiten ein, die sich sowohl von der Beschaffenheit des Ketons als auch von der Reactionsfähigkeit des Mercaptans ableiten lassen. Im Allgemeinen zeigt sich bei den einfach ungesättigten Ketonen zunächst die Neigung zur Bildung von Trithioverbindungen, indem sowohl die Ketogruppe normal reagirt, als auch die Doppelbindung ein Molekül Mercaptan anlagert.



Diese Trithioverbindungen sind jedoch meist wenig beständig; sie zersetzen sich leicht schon bei längerem Stehen an der Luft unter Abspaltung von Mercaptan und zerfallen theilweise bei der Oxydation unter Bildung von Ketomonosulfonen, die auch als Additionsproducte von einem Molekül Alkylsulfinsäure,  $\text{R} . \text{SO}_2\text{H}$ , an die Doppelbindung des im Uebrigen unveränderten, ungesättigten Ketons aufgefasst werden können. Je vollständiger die Wasserstoffatome der an der Doppelbindung theilnehmenden oder der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatome durch Alkyl- oder Phenyl-Gruppen substituirt sind, um so mehr verliert die Ketogruppe das Bestreben, sich mit Mercaptan zu condensiren, und um so günstiger stellen sich die Bedingungen für die Bildung der Monosulfone. Es liegen also auch hier ganz ähnliche Gesetzmässigkeiten vor, wie sie von mir bei den Diketonen nachgewiesen worden sind. Die in der Nachbarschaft stehende Doppelbindung vermindert offenbar die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe, und diese Beeinflussung, die an sich nur schwach ist, wird verstärkt, wenn in dem Bereich derselben Wasserstoffe durch Alkyl- oder Phenyl-Gruppen substituirt werden. Daneben zeigt sich, dass stets, und zwar gleichgültig, ob die Ketogruppe reagirt oder nicht, mit grösster Leichtigkeit ein Molekül Mercaptan an die Doppelbindung angelagert wird, und dass diese Anlagerungsproducte bei der Oxydation stets ohne Zerfall Sulfone liefern.

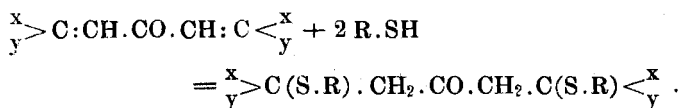
Soweit decken sich die jetzigen Resultate mit den früher erhaltenen vollständig, und die zu Tage tretende Regelmässigkeit in der Beeinflussung der Ketogruppe ist der bei den Diketoverbindungen und Ketosäuren beobachteten völlig analog. Auch die regelmässig beobachtete Thatsache, dass die Doppelbindung viel leichter reagirt

als die Ketogruppe, kann nicht Wunder nehmen, da Harries<sup>1)</sup> und seine Schüler in ihren interessanten Arbeiten über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone bereits ganz analoge Beobachtungen gemacht haben.

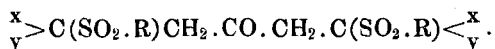
Kaum verständlich waren dagegen die Resultate, die ich bei den Untersuchungen doppelt ungesättigter Ketone erhielt. Ich schloss damals aus meinen Untersuchungen zunächst, dass in diesen Verbindungen die Ketogruppe zwar normal reagierte, die beiden Doppelbindungen aber nicht mehr die Fähigkeit hätten, Mercaptanmoleküle anzulagern. Schon nach den bisher beschriebenen Resultaten der vorliegenden Arbeit musste diese Annahme von vorneherein höchst unwahrscheinlich erscheinen. Die bisher erwähnten Versuche zeigen bereits deutlich, dass einmal die Additionsfähigkeit der Doppelbindung in allen Fällen weit grösser ist, als das Condensationsvermögen der Ketogruppe, und es lässt sich gar kein Grund dafür finden, warum diese Additionsfähigkeit bei den völlig analogen Ketonen mit zwei Doppelbindungen abgenommen haben sollte. Andererseits zeigen die Versuche über die einfach ungesättigten Ketone ganz unverkennbar, dass die Fähigkeit der Ketogruppe, mit Mercaptan condensirend zu reagiren, schon durch die Nachbarschaft der einen Doppelbindung bedeutend abgeschwächt wird. Es war also von vorneherein wahrscheinlich, dass diese Abschwächung in noch höherem Maasse hervortreten würde, wenn die Ketogruppe von zwei benachbarten Doppelbindungen beeinflusst wird, dass also in doppelt ungesättigten Ketonen von der Configuration  $C:C.CO:C:C$  die Ketogruppe meist garnicht mehr condensirend, wohl aber beide Doppelbindungen anlagernd mit Mercaptanen reagiren würden. Diese Annahme wurde durch die im Folgenden beschriebenen Versuche in vollem Umfange bestätigt. Dass ich bei meinen ersten Versuchen zu einer abweichenden Annahme kam, erklärt sich daraus, dass einmal bis dahin derartige Anlagerungen von Mercaptan an Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffen noch garnicht bekannt waren, also zunächst nicht als sehr wahrscheinlich erschienen, und dass andererseits die starke Herabminderung der Reactionsfähigkeit der Ketogruppe unter dem Einfluss zweier Doppelbindungen deshalb nicht vorauszusehen war, weil die damaligen Versuche mit Aethylmercaptan eine solche Beeinflussung durch eine Doppelbindung noch nicht klar erkennen liessen. Dazu kommt, dass die nach der einen bzw. nach der anderen Annahme entstehenden Verbindungen sich nur um die Bestandtheile eines Moleküls Wassers von einander unterscheiden, was bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindungen für die Analysen keine sehr grossen Unterschiede bedingt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 31 und 32 [1897—1899].

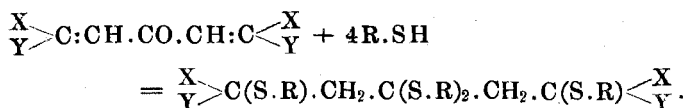
Die Schwefel- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten zahlreichen Verbindungen be- weisen ohne Ausnahme die Richtigkeit der hier ausgesprochenen Ansicht, und auch die damals erhaltenen Verbindungen erwiesen sich bei erneuter sorgfältiger Analyse als zweifellos analog zusammenge- setzt; deren Benennungen und Formeln sind daher dementsprechend zu verändern. Nach den jetzigen Erfahrungen reagiert also in erster Linie nicht die Ketogruppe unter Abspaltung von Wasser, sondern es findet nur eine Anlagerung statt, indem die beiden Doppelbindungen zwei Moleküle Mercaptan aufnehmen.



Durch Oxydation des Mercaptols erhält man das entsprechende Disulfon:



Sind die Bedingungen für das Zustandekommen einer Tetrathio- verbindung besonders günstig, so entsteht schliesslich diese:



Die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe, bzw. die Beständigkeit der entstehenden Mercaptole scheint auch hier wieder in gleicher Weise wie bei den einfach ungesättigten Verbindungen von den Sub- stitutionsverhältnissen im Molekül abzuhängen.

Bei der Oxydation zerfallen die Tetrathioverbindungen stets unter Rückbildung der Ketogruppe, während die an die Doppelbindungen angelagerten Mercaptanmoleküle in normaler Weise oxydiert werden.

Alle Versuche der vorliegenden Arbeit zeigen also übereinstim- mend, dass die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe bereits durch den Einfluss einer Doppelbindung deutlich abgeschwächt wird, und dass unter der Einwirkung zweier Doppelbindungen die Fähigkeit der Keto- gruppe, Sulfonderivate zu bilden, gänzlich aufgehoben ist; dagegen zeigen sich die Doppelbindungen in allen Fällen befähigt, Mercaptan anzulagern und dann durch Oxydation Sulfone zu liefern. In ein- zelnen Fällen, in denen bei einfacher Salzsäurecondensation die Keto- gruppe nicht reagierte, gelang es, dieselbe durch Anwendung von Chlor- zink zur Condensation zu bringen. Am übersichtlichsten wird die fort- schreitende Beeinflussung der Reactionsfähigkeit in der folgenden kleinen Tabelle, in welcher die Zahlen die Anzahl der in Reaction getretenen

Mercaptanmoleküle angeben. Da Condensation ohne Addition nie eintritt, bedeutet 1: Addition an eine, 2: Addition von zwei Doppelbindungen, 3: Condensation der Ketogruppe und Addition an eine, 4: Condensation und Addition an zwei Doppelbindungen. Sind zwei Zahlen angegeben, so entstanden die beiden entsprechenden Verbindungen nebeneinander; ist eine der beiden Zahlen eingeklammert, so entsteht die entsprechende Verbindung nur in geringer Menge und tritt gegen die andere deutlich zurück.

	Mercaptolbildung				Sulfonbildung			
	Aethyl-merc.	Benzyl-merc.	Amyl-merc.	Phenyl-merc.	Aethyl-merc.	Benzyl-merc.	Amyl-merc.	Phenyl-merc.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{H} > \text{C} : \text{CH} . \text{CO} . \text{CH}_3$ . . .	3	3	3	3	3	3	3(1)	3(1)
$\text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{C} : \text{CH} . \text{CO} . \text{CH}_3$ . . .	3	3 1	3(1)	1 3	3	3(1)	1	?
$\text{C}_6\text{H}_5\text{H} > \text{C} : \text{CH} . \text{CO} . \text{C}_6\text{H}_5$ . . .	3	3(1)	3(1)	1	3(1)	1(3)	1	1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{C} : \text{CH} . \text{CO} . \text{C}_6\text{H}_5$ . . .	3	3(1)	3(1)	1	3	1	1	1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{H} > \text{C} : \text{CH} . \text{CO} . \text{CH} : \text{C} < \text{C}_6\text{H}_5\text{H}$	?	4	4	2	2	2	2	2
$\text{CH}_3\text{CH}_3 > \text{C} : \text{CH} . \text{CO} . \text{CH} : \text{C} < \text{CH}_3\text{CH}_3$	?	2	2	2	2	2	2	2

## Experimenteller Theil.

### I. Ketone mit einer Doppelbindung.

Hinsichtlich der Ketone mit einer Doppelbindung wurden, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Resultate der früheren Mittheilung<sup>1)</sup> vollständig bestätigt gefunden.

#### 1. Benzylidenaceton.

Eine Lösung von Benzylidenaceton in wenig Eisessig wurde mit (3 Mol.) Benzylmercaptan gemischt und in dieses Gemisch unter Kühlung ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet, bis in der Flüssigkeit, die allmählich trübe wurde, deutliche Wasserabscheidung zu bemerken war. Zur Befreiung von der Salzsäure wurde nun das Condensationsproduct im Scheidetrichter mit kaltem Wasser wiederholt durchgeschüttelt, wobei sich aus dem Wasser ein dickflüssiges, hellgelbes Oel abschied, das in Aether aufgenommen und durch Behandeln mit sehr verdünnter Natronlauge vom ungebundenen Mercaptan befreit wurde. Nachdem auch die überschüssige

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1398 [1901].

Natronlauge durch Schütteln mit Wasser entfernt war, resultirte das reine Product aus der ätherischen Lösung nach vorsichtigem Verdampfen des Aethers als klares, dickflüssiges, hellgelbes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte nicht erstarrte. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator wurde es durch die Analyse identificirt als

*2.2.4-Trithiobenzyl-4-phenylbutan*

(*Thiobenzylidihydrobenzylidenacetonbenzylmercaptol, Benzylidenacetonsesquibenzylmercaptol*),  $C_6H_5 \cdot CH(SC_7H_7) \cdot CH_2 \cdot C(SC_7H_7)_2 \cdot CH_3$ .

0.1372 g Sbst.: 0.1909 g  $BaSO_4$ .

$C_{31}H_{32}S_3$ . Ber. S 19.2. Gef. S 19.1.

Zur Darstellung des Sulfons wurde das rohe Condensationsproduct durch Schütteln mit Wasser von der Salzsäure befreit, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nun in einer geräumigen Schüttelflasche durch kalte gesättigte Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure und unter Vermeidung starker Erwärmung oxydirt, bis auch nach längerem Schütteln ein Ueberschuss des Oxydationsmittels an der Farbe deutlich erkennbar blieb. Hierauf wurde die Lösung durch schweflige Säure entfärbt. Nach der Trennung der Tetrachlorkohlenstoffschicht von der wässrigen Mangansalzlösung erhält man das Oxydationsproduct durch Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs zunächst als dickflüssige, in der Kälte aber bald erstarrende Substanz, die auf Thon abgesogen und durch öfteres Umkrystallisiren aus ziemlich viel heissem Alkohol gereinigt wurde. Der Körper bildet mikroskopisch kleine, warzenförmig angeordnete Krystalle vom Schmp. 112—113° und ist:

*2.2.4-Tribenzylsulfon-4-phenylbutan*

(*Benzylsulfondihydrobenzylidenacetonbenzyldisulfon, Benzylidenacetontribenzylsulfon*),  $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 C_7H_7)_2 \cdot CH_3$ .

0.1171 g Sbst.: 0.1362 g  $BaSO_4$ . — 0.0894 g Sbst.: 0.1042 g  $BaSO_4$ .

$C_{31}H_{32}S_3O_6$ . Ber. S 16.1. Gef. S 16.0, 16.0.

Mit Amylmercaptan analog condensirt, ergibt Benzylidenaceton ebenfalls ein hellgelbes, dünnflüssiges Oel.

Es ist

*2.2.4-Trithioamyl-4-phenylbutan*

(*Thioamylidihydrobenzylidenacetonamylmercaptol, Benzylidenacetonsesqui-amylmercaptol*),  $C_6H_5 \cdot CH(SC_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot C(SC_5H_{11})_2 \cdot CH_3$ .

0.1728 g Sbst.: 0.2690 g  $BaSO_4$ .

$C_{25}H_{44}S_3$ . Ber. S 21.6. Gef. S 21.4.

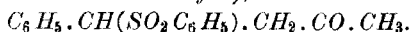
Selbst bei häufig wiederholter Oxydation entstand hieraus stets nur wiederum ein dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel, das nach Möglichkeit durch Ausschütteln gereinigt und im Vacuum getrocknet wurde.

Die Analyse, die einen Schwefelgehalt von 15.15 pCt. ergab, zeigt, dass hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemisch der beiden möglichen Verbindungen, des Mono- und des Tri-Sulfons vorliegt, von denen das Erstere 12.03 pCt. Schwefel, das Letztere 17.91 pCt. Schwefel beansprucht.

6 g Benzylidenaceton und 14 g Phenylmercaptan wurden wie gewöhnlich mit Salzsäuregas condensiert und von dem erhaltenen Product ein kleiner Theil mit verdünnter Natronlauge gereinigt und getrocknet. Wie aus der Analyse hervorgeht, handelt es sich hier wohl hauptsächlich um das allerdings durch die Monothioverbindung verunreinigte Trithiomercaptol. Die erstere Verbindung verlangt 12.50 pCt. Schwefel, die Letztere 20.96 pCt. Schwefel. Gefunden wurden 19.99 pCt. Schwefel und 19.27 pCt. Schwefel. Die Substanz, die sich bei der Destillation zersetzt und durch Krystallisationsversuche nicht fest zu erhalten war, neigt schon bei längerem Stehen an der Luft sehr zum Zerfall, woraus vielleicht auch der Unterschied zwischen den beiden gefundenen Werthen zu erklären ist. Wiederholte Oxydationen des Mercaptols ergaben stets nur einen zähen, dicken Brei, der sich in den verschiedensten Lösungsmitteln beim Erwärmen zwar löste, jedoch während des Erkaltsens immer wieder als zähe, wachsähnliche Masse sich ausschied. Wie zu erwarten war, zeigte die mit dieser nach Möglichkeit gereinigten Substanz ausgeführte Analyse, dass auch hier wieder ein Gemenge der beiden möglichen Verbindungen vorlag. In diesem Falle gelang es jedoch, beide Körper von einander zu trennen. Kocht man das Oxydationsproduct einige Zeit mit einem grossen Quantum Wasser, so lösen sich geringe Mengen in demselben, die beim Erkalten der Lösung in Nadeln auskrystallisiren. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Wasser erhält man so einen Körper, der sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst und bei 115° schmilzt. Nach der Analyse ist der Körper:

*4-Phenylsulfon-4-phenylbutan-2-on*

(*Phenylsulfondihydrobenzylidenaceton, Benzylidenacetonketomonophenylsulfon*),



0.0916 g Sbst.: 0.0729 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0889 g Sbst.: 0.0711 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 11.1. Gef. S 10.9, 11.0.

Der wasserunlösliche Theil des Oxydationsproductes lässt sich nur sehr schlecht umkrystallisiren und giebt hierbei unter grossen Verlusten einen Körper vom Schmp. 168°.

In besserer Ausbeute gewinnt man denselben Körper, wenn man die Condensation des vorliegenden Ketons mit Phenylmercaptan, ausser mit Salzsäuregas, noch mit Chlorzink ausführt. Hierdurch erhält man



nach zweimaliger Oxydation eine zähe, jedoch schon festere Masse als bei dem vorher beschriebenen Versuch; dieselbe ergibt nach mehrfach wiederholter Krystallisation aus Alkohol einen in kurzen Nadeln gut krystallisirenden Körper, der sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst und den Schmp. 168° zeigt. Nach der Analyse liegt hier das erwartete Trisulfon vor:

#### 2.2.4-Triphenylsulfon-4-phenylbutan

(Phenylsulfondihydrobenzylidenacetonphenylmercaptol, Benzylidenaceton-triphenylsulfon),  $C_6H_5 \cdot CH(SO_2C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_6H_5)_2 \cdot CH_3$ .

0.1322 g Sbst.: 0.2954 g  $CO_2$ , 0.0567 g  $H_2O$ . — 0.1044 g Sbst.: 0.1316 g  $BaSO_4$ .

$C_{28}H_{26}S_3O_6$ . Ber. C 60.7, H 4.7, S 17.3.

Gef. » 60.9, » 4.8, » 71.3.

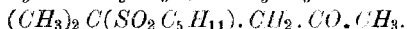
### 2. Mesityloxyd.

Mischt man Mesityloxyd mit 3 Mol.-Gew. Benzylmercaptan und leitet in das Gemisch trocknes Salzsäuregas ein, so findet leicht Condensation statt. Das erhaltene, specifisch leichte Oel ist nach der Analyse, die 17.04 pCt. Schwefel ergab, während die Mono- resp. Tri-Verbindung 14.41 pCt. Schwefel resp. 21.20 pCt. Schwefel enthalten, ein Gemisch beider möglichen Verbindungen. Der grössere Theil des Mercaptols wurde mehrere Male oxydirt. Die erhaltene zähe Masse wurde vielfach aus Alkohol umkrystallisirt. Es schied sich zunächst immer ein wachsähnliches Product ab, das nach und nach fester wurde. Die siebente Krystallisation ergab einen farblosen Körper, der einen sehr ungenauen Schmelzpunkt zeigte und sich nach der Analyse als das durch das Monosulfon wohl stark verunreinigte Trisulfon erwies. Es wurden 16.52 pCt. Schwefel gefunden, während das Trisulfon 17.5 pCt. Schwefel erfordert. Für das Monosulfon berechnen sich 12.5 pCt. Schwefel. Zwei weitere Versuche, von denen der eine unter denselben Bedingungen wie vorhin, der andere durch Condensation mit Salzsäure und Chlorzink ausgeführt wurde, führten ebenfalls zu keinem einheitlichen Körper.

Auch bei der Condensation von Mesityloxyd mit Amylmercaptan wurde ein dünnflüssiges Oel erhalten. Es liegt wiederum ein nicht zu trennendes Gemenge der Monothio- und Trithio-Verbindung vor. Erstere Verbindung enthält 15.76 pCt. Schwefel, Letztere 24.49 pCt. Schwefel. Gefunden wurden 21 pCt. Schwefel. Das durch mehrfache Oxydation erhaltene feste Product ergab nach dreimaliger Umkrystallisation glänzende, die Form von flachen Prismen zeigende, anscheinend rhombische Krystalle, die bei 71° schmelzen und sich äusserst leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, sehr schwer in Wasser lösen. Nach der Analyse liegt folgende Verbindung vor:

*4-Amylsulfon-4-methylpentan-2-on*

(*Amylsulfondihydromesityloxyd, Mesityloxydketomonoamylsulfon*),



0.1262 g Sbst.: 0.1301 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1276 g Sbst.: 0.1289 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 13.7. Gef. S 14.2, 13.9.

Eine mit Chlorzink ausgeführte Condensation führte lediglich zu dem gleichen Resultat.

Aus Mesityloxyd und Thiophenol entsteht ebenfalls ein Oel, das wiederum aus einem Gemisch der beiden möglichen Verbindungen besteht. Es wurden 18.9 pCt. Schwefel gefunden, während die Mono- und Trithio-Verbindung 15.3 pCt., bezw. 21.3 pCt. Schwefel verlangen. Bei allen Oxydationsversuchen entstand nur Phenyldisulfid.

3. Benzylidenacetophenon.

Bei der Condensation dieses Ketons mit Benzylmercaptan entstand wiederum ein Oel, das aus einem Gemisch der beiden möglichen Verbindungen bestand. (Gef. 15.1 pCt., ber. 9.8, bezw. 17.1 pCt. S). Die Oxydation dieses Productes verlief sehr langsam und musste mehrmals wiederholt werden.

Nach den einzelnen Oxydationen nahm die Masse eine immer festere Form an, sodass das zuletzt erhaltene Product, dass ein schwammiges Aussehen hatte, nach öfterem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol in sehr geringer Ausbeute einen constant bei 147—148° schmelzenden Körper ergab, der in Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich ist. Nach der Analyse handelt es sich hier um:

*3-Benzylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-on*

(*Benzylsulfondihydrobenzylidenacetophenon, Benzylidenacetophenonketomono-benzylsulfon*), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

0.1459 g Sbst.: 0.3863 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1103 g Sbst.: 0.0692 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. C 72.5, H 5.5, S 8.8.

Gef. » 72.2, » 6.0, » 8.6.

Der Versuch wurde wiederholt, und zwar wurde mit Salzsäuregas und mit Chlorzink condensirt. Das erhaltene Product wurde einmal in Tetrachlorkohlenstofflösung, ein anderes Mal in essigsaurer Lösung oxydirt. Der hiernach resultirende Körper, der eine lockere Masse bildete, löste sich grösstentheils beim Erwärmen in Alkohol, während ganz geringe Mengen eines feinen, krystallinischen Pulvers zurückblieben, die in heissem Alkohol äusserst schwer löslich sind und daraus beim Erkalten in feinen, glänzenden Nadeln ausfallen. Aus Alkohol dreimal umkrystallisirt, schmilzt dieser Körper bei 217° und ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in

Eisessig. Nach der Analyse liegt hier zweifellos folgende Verbindung vor:

*1.1.3-Tribenzylsulfon-1.3-diphenylpropan*  
(Benzylsulfondihydrobenzylidenacetophenonbenzylidisulfon, Benzylidenacetophenontribenzylsulfon),



0.1165 g Sbst.: 0.1284 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. S 14.6. Gef. S 15.2.

Weitere Analysen konnten leider wegen der sehr geringen Ausbeute nicht ausgeführt werden. Aus der den grössten Theil des Oxydationsproductes enthaltenden alkoholischen Lösung wurden durch öfteres Umkrystallisiren geringe Mengen des vorher besprochenen Monosulfons isolirt.

Das aus demselben Keton mit Amylmercaptan entstehende ölige Product war nach der Analyse, die 16.69 pCt. Schwefel ergab, während die möglichen Mercaptole 10.25 pCt. resp. 19.12 pCt. Schwefel erfordern, kein einheitlicher Körper. Die bei mehrfacher Oxydation des Productes erhaltene feste, wachsähnliche Masse fiel aus heissem Alkohol, in welchem sie sich ziemlich leicht löste, krystallinisch aus. Nach dreimaliger Krystallisation wurde in sehr geringer Ausbeute ein Körper gewonnen, der sich in Alkohol, Eisessig und Aether ziemlich leicht löst und bei 142–143° schmilzt. Es ist:

*3-Amylsulfon-1.3-diphenylpropan-1-on*

Amylsulfondihydrobenzylidenacetophenon, Benzylidenacetophenonketomonoamylsulfon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH(SO<sub>2</sub> C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) · CH · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

0.0816 g Sbst.: 0.0547 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 9.3. Gef. S 9.2.

Auch Condensation mit Chlorzink lieferte dasselbe Product.

Eine Lösung von 7 g Benzylidenacetophenon in 11.5 g Phenylmercaptan erstarrte beim Einleiten von Salzsäuregas zu einem krystallinischen, festen Product. Auf Thon abgesogen und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der in Nadeln krystallisirende Körper bei 121°; er ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether und hat nach den Analysen folgende Zusammensetzung:

*1.3-Diphenyl-2-thiophenylpropan-1-on*  
(Thiophenyldihydrobenzylidenacetophenon,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>2</sub> · CH(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

0.1151 g Sbst.: 0.3336 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1253 g Sbst.: 0.0901 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>SO. Ber. C 79.2, H 5.7, S 10.1.

Gef. » 79.1, » 5.9, » 9.9.

Nach zweimaliger Oxydation jenes Mercaptols erhält man ein krystallinisches Product, das nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 160—161° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig löst. Nach der Analyse ist der Körper:

*3-Phenylsulfon-1,3-diphenylpropan-1-on*

(Phenylsulfondihydrobenzylidenacetophenon, Benzylidenacetophenonketomonophenylsulfon),  $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

0.1206 g Sbst.: 0.0803 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 9.1. Gef. S 9.1.

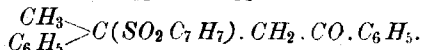
Auch durch Condensation mit Chlorzink entstand kein Trithio-product.

#### 4. Dypnon.

Das bei der Condensation von Dypnon mit Benzylmercaptan entstehende Oel ist wieder ein Gemisch der beiden möglichen Mercaptole. (Gef. 13.5 pCt., ber. 9.2 bzw. 16.7 pCt. Schwefel). Bei mehrfach wiederholter Oxydation entsteht daraus eine zähe Masse. Diese ergab nach vielfachen Umkrystallisationen aus Alkohol, bei denen sie zunächst immer in zäher Form ausfiel, ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei 137—138° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst. Nach der Analyse kommt dem Körper folgende Constitution zu:

*3-Benzylsulfon-1,3-diphenylbutan-1-on*

(Benzylsulfondihydrodypnon, Dypnonketomonobenzylsulfon),



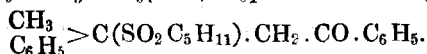
0.1074 g Sbst.: 0.0640 g BaBO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 8.5. Gef. S 8.2.

Bei Condensation mit Chlorzink entsteht ebenfalls nur das Monosulfon. Auch das bei der Condensation von Dypnon mit Amylmercaptan entstehende Oel ist ein Gemisch von Monothio- und Trithio-Verbindung. (Gef. S 14.5. Ber. S 9.8, bzw. 18.6.)

Wiederholte energische Oxydationen, die zuletzt unter starker Erwärmung vorgenommen werden mussten, führten zu einer zähen, schwammigen Masse, aus der nach vielfachem Umkrystallisiren aus Alkohol ein in schönen Nadeln krystallisirendes Product erhalten wurde. Der Körper, der sich leicht in Alkohol, Eisessig und Aether löst, schmilzt bei 143—144° und ist:

*3-Amylsulfon-1.3-diphenylbutan-1-on.*  
(*Amylsulfondihydrodypnon, Dypnonketomonoamylsulfon*)



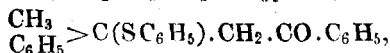
0.1117 g Sbst.: 0.0703 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 8.9. Gef. S 8.6.

Ein weiterer, mit Chlorzink ausgeführter Versuch führte zu demselben Monosulfon.

Das aus Dypnon und Phenylmercaptan entstehende, wie sonst gereinigte Product bildet ein dickflüssiges, dunkelgelbes in der Kälte nicht erstarrendes Oel, das aus ziemlich reinem

*3-Thiophenyl-1.3-diphenylbutan-1-on*  
(*Thiophenyldihydrodypnon*),



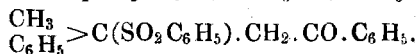
besteht.

0.1332 g Sbst.: 0.0968 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 9.6. Gef. S 10.0.

Die hieraus durch mehrfache Oxydation erhaltene wachsähnliche Masse wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich als ein bei 100° schmelzendes krystallinisches Pulver erhalten, das sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst. Es ist

*3-Phenylsulfon-1.3-diphenylbutan-1-on*  
(*Dypnonketomonophenylsulfon, Phenylsulfondihydrodypnon*),



0.1476 g Sbst.: 0.0938 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. S 8.8. Gef. S 8.7.

Ein durch Condensation mit Salzsäure und Chlorzink hergestelltes Mercaptol führte ebenfalls durch Oxydation nur zum Monosulfon.

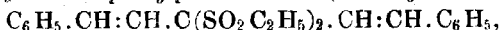
## II. Ketone mit zwei Doppelbindungen.

Wie schon in der Einleitung angegeben worden ist, führten die neuerdings mit den anderen Mercaptanen erhaltenen Resultate, die völlig übereinstimmend beweisen, dass die hier beschriebenen Disulfone nicht Derivate der Ketogruppe, sondern Additionsproducte der Doppelbindungen darstellen, zu der Vermuthung, dass auch die mit Aethylmercaptan erhaltenen Producte analog zusammengesetzt seien. Die daraufhin wiederholten Analysen bestätigten diese Vermuthung und zeigten, dass die beiden, schon früher beschriebenen Verbindungen ein Mol. Wasser mehr enthalten als damals angenommen wurde, dass also auch bei ihnen keine Condensation der Ketogruppe, sondern lediglich Addition an beiden Doppelbindungen stattgefunden hat.

## 1. Dibenzylidenaceton.

Das früher <sup>1)</sup> beschriebene, aus Dibenzylidenaceton und Aethylmercaptan durch Oxydation des entstehenden Oels erhaltene Product vom Schmp. 140—142° ist, wie aus dem oben Gesagten erhellt, nicht

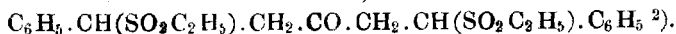
*3-Diäthylsulfon-1.5-diphenylpentadien-1.4 (Dibenzylidenacetondisulfon),*



sondern

*1.5-Diäthylsulfon-1.5-diphenylpentan-3-on*

(*Dibenzylidenacetoneketodiäthylsulfon, Diäthylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton*)



0.1637 g Sbst.: 0.3598 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O. — 0.1185 g Sbst.: 0.1298 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1098 g Sbst.: 0.1212 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 59.7, H 5.7, S 15.2.

Gef. » 60.0, » 5.7, » 15.1, 15.1.

Das daraus entstandene Monobromderivat (l. c., S. 1402) ist demnach zweifellos ein Substitutionsproduct und zwar *Monobrom-diäthylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton*, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Br.

Lässt man Dibenzylidenaceton in üblicher Weise mit 4 Mol. Benzylmercaptan reagiren, so enthält das möglichst gereinigte Product ca. 20 pCt. Schwefel. Die Tetrathioverbindung verlangt 18 pCt. Schwefel, macht also zweifellos den Hauptantheil des primären Oels aus.

Das bei der Oxydation erhaltene Product wurde aus heissem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in Nadeln ausfällt, mehrfach umkrystallisirt. Der bei 185° schmelzende Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Eisessig und muss nach der Analyse als

*1.5-Dibenzylsulfon-1.5-diphenylpentan-3-on*

(*Dibenzylidenacetoneketodibenzylsulfon, Dibenzylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton*)



bezeichnet werden.

0.1297 g Sbst.: 0.3250 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 0.1021 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1808 g Sbst.: 0.1541 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.1, H 5.5, S 11.7.

Gef. » 68.3, » 5.6, » 11.6, 11.7.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1401 [1901].

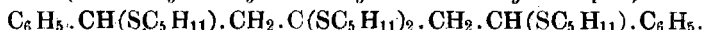
<sup>2)</sup> Das noch nicht oxydirte Oel ist nach Analogie mit den hier untersuchten Verbindungen wahrscheinlich nicht die dem Sulfon entsprechende Dithioalkylverbindung, sondern die Tetrathioalkylverbindung.

Die Verbindung  $C_{31}H_{28}S_2O_4$  verlangt 12.1 pCt. Schwefel, 70.45 pCt. Kohlenstoff und 5.68 pCt. Wasserstoff und ist demnach abgeschlossen.

Das dunkelgelbe, aus Dibenzylidenaceton und Amylmercaptan entstehende, in der Kälte nicht erstarrende Oel besteht nach der Analyse aus

*1.3.3.5-Tetrathioamyl-1.5-diphenylpentan*

(*Dithioamyltetrahydrodibenzylidenacetonamylmercaptol*)



0.1932 g Sbst.: 0.2876 g  $BaSO_4$ .

$C_{37}H_{60}S_4$ . Ber. S 20.3. Gef. S 20.4.

Nach einmaliger Oxydation des in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Mercaptols resultirte ein in der Kälte allmählich zum grössten Theil erstarrendes Product, das auf Thon abgesogen und aus wenig verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene Körper, der kleine, feine Nadeln bildet, löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig und schmilzt bei  $155^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit; er stellt dar:

*1.5-Diamylsulfon-1.5-diphenylpentan-3-on.*

(*Dibenzylidenacetonketodiamylsulfon*, *Diamylsulfontetrahydrodibenzyliden-aceton*)



0.1321 g Sbst.: 0.1204 g  $BaSO_4$ . — 0.1537 g Sbst.: 0.1404 g  $BaSO_4$ .

$C_{27}H_{38}S_2O_5$ . Ber. S 12.6. Gef. S 12.5, 12.6.

Die Verbindung  $C_{27}H_{36}S_2O_4$  verlangt 13.1 pCt. Schwefel.

Eine Lösung von 4.5 g Dibenzylidenaceton in 9 g Thiophenol erstarrt bei längerem Stehen, schneller beim Einleiten von Salzsäuregas zu einer krystallinischen Masse, die auf Thon abgesogen und aus ziemlich viel Alkohol einige Male umkrystallisirt wurde. Der Körper bildet kleine, fast farblose, glänzende Nadeln, die sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und Aether lösen und bei  $139-140^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Das Product ist:

*1.5-Dithiophenyl-1.5-diphenylpentan-3-on.*

(*Dithiophenyltetrahydrodibenzylidenaceton*)



0.1026 g Sbst.: 0.2884 g  $CO_2$ , 0.0514 g  $H_2O$ . — 0.0805 g Sbst.: 0.2257 g  $CO_2$ , 0.0404 g  $H_2O$ . — 0.0736 g Sbst.: 0.0751 g  $BaSO_4$ . — 0.1342 g Sbst.: 0.1360 g  $BaSO_4$ .

$C_{29}H_{26}S_2O$ . Ber. C 76.7, H 5.7, S 14.1.

Gef. » 76.7, 76.5, » 5.6, 5.6, » 14.0, 13.9.

Die Verbindung  $C_{29}H_{24}S_2$  verlangt 79.8 pCt. Kohlenstoff, 5.5 pCt. Wasserstoff und 14.7 pCt. Schwefel. Nach zweimaliger Oxydation

des Mercaptols erhält man einen festen krystallinischen Körper, der aus wenig heissem Alkohol, aus dem er sich beim Erkalten in lose angeordneten Nadeln ausscheidet, mehrfach umkrystallisirt wurde. Die Verbindung, die bei 166° schmilzt und sich in Eisessig, Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser sehr schwer löst, stellt dar:

*1.5-Diphenylsulfon-1.5-diphenylpentan-3-on.*

*(Diphenylsulfontetrahydrodibenzylidenaceton,*

*Dibenzylidenacetonketodiphenylsulfon),*



0.1123 g Subst.: 0.1001 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. S 12.4. Gef. S 12.2.

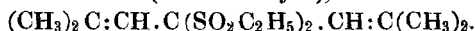
Die Verbindung C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthält 12.8 pCt. Schwefel.

## 2. Phoron.

Auch das mit Phoron und Aethylmercaptopan durch Oxydation des ersten Einwirkungsproductes erhaltene Sulfon<sup>1)</sup> erwies sich nach erneuter Analyse als um 1 Mol. Wasser reicher, als in der damaligen Arbeit angegeben worden ist. Die frühere Bezeichnung:

*4-Diäthylsulfon-2.6-dimethyl-heptadien-2-5.*

*(Phorondisulfon),*



ist also zu ändern in:

*2.6-Diäthylsulfon-2.6-dimethylheptan-4-on.*

*(Phoronketodiäthylsulfon, Diäthylsulfontetrahydrophoron.)*



0.2070 g Subst.: 0.3653 g CO<sub>2</sub>, 0.1526 g H<sub>2</sub>O. — 0.1228 g Subst.: 0.1745 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 47.8, H 8.0, S 19.6.

Gef. » 48.1, » 8.2, » 19.6.

Demnach ist auch das damals (S. 1400) beschriebene Dibromphorondiäthylsulfon zweifellos ein Substitutionsproduct und zu bezeichnen als *Dibrom-diäthylsulfotetrahydrophoron*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>.

Sättigt man ein Gemisch von Phoron und 4 Mol.-Gew. Benzylmercaptopan durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas, so entsteht ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1399 [1901].

<sup>2)</sup> Das zu Grunde liegende, noch nicht oxydirte Product ist nach Analogie mit den hier untersuchten Verbindungen wahrscheinlich das einfache Anlagerungsproduct von zwei Mol. Mercaptopan an die beiden Doppelbindungen des Phorons.



dünnflüssiges, wenig gelb gefärbtes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel, das, wie aus der Analyse des mit Natronlauge gereinigten Productes hervorgeht, aus

*2,6-Dithiobenzyl-2,6-dimethyl-heptan-4-on.*

(*Dithiobenzyltetrahydrophoron*)



besteht.

0.1435 g Stbst.: 0.1763 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}$ . Ber. S 16.6. Gef. S 16.9.

Der Schwefelgehalt der Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{S}_2$  beträgt 17.39 pCt.

Das Mercaptol liefert bei zweimaliger Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr guter Ausbeute ein krystallinisches Product, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Der Körper, der bei 171—172° schmilzt, ist nach der Analyse

*2,6-Dibenzylsulfon-2,6-dimethylheptan-4 on.*

(*Phoronketodibenzylsulfon, Dibenzylsulfontetrahydrophoron*)



0.1041 g Stbst.: 0.1073 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1472 g Stbst.: 0.1517 g  $\text{BaSO}_4$ .

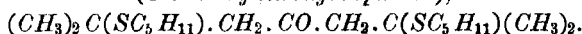
$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 14.2. Gef. S 14.2, 14.2.

Die Verbindung  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{O}_4$  enthält 14.8 pCt. Schwefel.

Sättigt man ein Gemisch Phoron und 4 Mol.-Gew. Amylmercaptan mit Salzsäure, so erhält man ein dünnflüssiges, hellgelbes, bei längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrendes Oel. Dasselbe ist

*2,6-Dithioamyl-2,6-dimethylheptan-4-on.*

(*Dithioamyltetrahydrophoron*),



0.1737 g Stbst.: 0.2314 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1155 g Stbst.: 0.1558 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}$ . Ber. S 18.5. Gef. S 18.3, 18.5.

Die Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{S}_2$  verlangt 19.51 pCt. Schwefel.

Nach zweimaliger Oxydation des Mercaptols wurde in guter Ausbeute das entsprechende Disulfon erhalten. Das zur Reinigung einige Male aus Alkohol umkrystallisirte Product schmilzt bei 127—128° und löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Es ist

*2,6-Diamylsulfon-2,6-dimethylheptan-4-on.*

(*Phoronketodiamylsulfon, Diamylsulfontetrahydrophoron*),



0.1184 g Stbst.: 0.1355 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1739 g Stbst.: 0.1982 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_5$ . Ber. S 15.6. Gef. S 15.7, 15.7.

Die Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_4$  enthielte 16.3 pCt. Schwefel.

Eine Mischung von Phoron und Phenylmercaptan im molekularen Verhältniss 1 : 4 ergab nach dem Sättigen mit Salzsäuregas ein

leichtflüssiges, hellgelbes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel, das mit Natronlauge gereinigt, darauf getrocknet und analysirt wurde. Das Product besteht aus fast reinem

*2.6-Dithiophenyl-2.6-dimethylheptan-4-on.*

(*Dithiophenyltetrahydrophoron*),



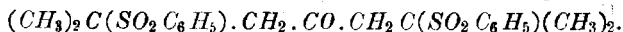
0.1372 g Sbst.: 0.1834 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>O. Ber. S 17.9. Gef. S 18.4.

Das vorliegende Mercaptol wurde einer zweimaligen Oxydation in essigsaurer Lösung unterworfen. Das erhaltene feste Product krystallisirt aus wenig heissem Alkohol in glänzenden Blättchen. Es löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Aether und schmilzt bei 160°. Nach der Analyse besteht es aus

*2.6-Diphenylsulfon-2.6-dimethylheptan-4-on.*

(*Phoronetodiphenylsulfon, Diphenylsulfontetrahydrophoron*),



0.1517 g Sbst.: 0.1659 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1324 g Sbst.: 0.1440 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. S 15.2. Gef. S 15.0, 14.9.

Für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnet sich 15.8 pCt. Schwefel.

Verschiedene Versuche, aus denjenigen Verbindungen, in welchen bei der Sulfonirung die Ketogruppe scheinbar intact geblieben war, Condensationsproducte mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid zu erhalten, verliefen stets negativ. Die Ketogruppe scheint also, wenn sie überhaupt noch wirklich als solche vorhanden ist, nicht nur gegen Mercaptan, sondern auch gegen die übrigen Reagentien ihre charakteristische Reactionsfähigkeit verloren zu haben.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde zum grössten Theil von Hrn. G. Hilgendorff ausgeführt.

Die Versuche über Einwirkung von Mercaptanen auf ungesättigte Verbindungen verschiedenster Art werden fortgesetzt.

Greifswald, Januar 1902.