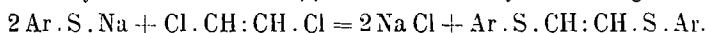


392. E. Fromm und H. Landmann: Abkömmlinge des Dithio-äthylen und des Dithio-acetylen.

[Aus d. Med.-chem. Institut d. Univ. Wien.]

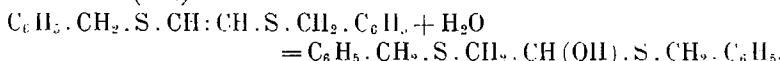
(Eingegangen am 21. September 1923.)

Fromm und Benzinger¹⁾, sowie Fromm und Siebert²⁾ haben gezeigt, daß α, β -Dichlor-äthylen mit Natrium-benzylmercaptid, Natrium-nitrophenylmercaptiden und Natrium-tolylmercaptid lebhaft unter Bildung von Arylättern des α, β -Dithio-äthylen reagiert:



Der Versuch, zu den Muttersubstanzen dieser Stoffe zu kommen, ist durchaus nicht geglückt, weder die Alkalisulfhydrate noch die Alkalisulfide reagieren mit Dichlor-äthylen. Die Reaktionen treten auch unter höherem Druck nicht ein. Versucht man, statt der Natrium-mercaptide Alkoholate zu verwenden, so erhält man nicht die analogen sauerstoffhaltigen Verbindungen; denn es kommt auch bei der vorsichtigsten Arbeit zur Selbstentzündung und Explosion des Reaktionsgemisches, weil Natriumalkoholat aus dem Dichlor-äthylen Salzsäure abspaltet und das selbstentzündliche Chlor-acetylen, CH:C.Cl , erzeugt.

Durch die Einwirkung eines Schwefelsäure-Eisessig-Gemisches wird an das Dibenzyl-dithioäthylen von Fromm und Benzinger (l. c.) Wasser ebenso angelagert wie an das Ditolyl-dithioäthylen von Fromm und Siebert (l. c.):



Auch dieser Stoff ist wie die analoge, bereits erwähnte Verbindung unbeständig und spaltet sofort Benzylmercaptan unter Bildung des Benzylthio-acetaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{S.CH}_2.\text{CHO}$, ab; Aldehyd und Mercaptan reagieren dann unter Mercaptol-Bildung. So bildet sich bei dieser Wasser-Anlagerung durch Eisessig und Schwefelsäure ein sauerstoff-freies Produkt, das Benzylmercaptal des Benzylthio-acetaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{S.CH}_2.\text{CH(S.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Letzteres entsteht deshalb in noch besserer Ausbeute, wenn der Reaktion von vornherein das erforderliche zweite Äquivalent Benzylmercaptan zugesetzt wird. Denselben Umsetzungen unterliegt das Diäethylthio-äthylen von Fromm und Benzinger und liefert das Äthylmercaptal des Äthylthio-acetaldehyds. Beide Mercaptale liefern bei der Behandlung mit 30-proz. Wasserstoffsperoxyd die entsprechenden Trisulfone, $\text{R.SO}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{SO}_2.\text{R})_2$. Gegen Kaliumpermanganat verhalten sich die beiden Mercaptale verschieden. Das Äthylmercaptal wird völlig zerstört, das Benzylmercaptal jedoch zum α, β -Dibenzylsulfon- α -benzylthio-äthan, $\text{C}_7\text{H}_7.\text{SO}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{S.C}_6\text{H}_5).\text{SO}_2.\text{C}_7\text{H}_7$, oxydiert.

Während Monosulfone und Sulfonale (mit 2 Sulfongruppen am gleichen Kohlenstoffatom) gegen die verseifende Wirkung von Alkalien beständig sind, sind Disulfone, welche 2 Sulfongruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten nach Stuffer³⁾, Baumann und Walter⁴⁾, sowie Autenrieth⁵⁾ durch Alkali verseifbar. Dieselben Disulfone, welche von

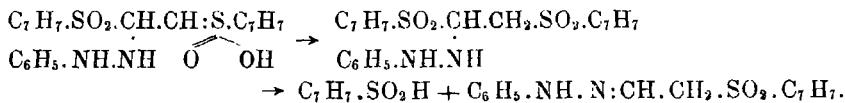
¹⁾ A. 394, 324. ²⁾ B. 55, 1014 [1922]. ³⁾ B. 23, 1108 [1890].

⁴⁾ B. 26, 1124 [1893]. ⁵⁾ B. 24, 166 [1891].

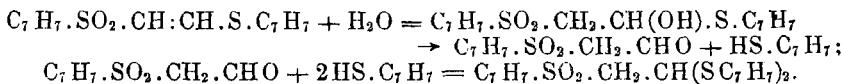
Alkalien angegriffen werden, werden auch von Wasserstoff in statu nascendi gespalten, und so zerfallen, sowohl das Dibenzylsulfon-benzylthio-äthan als auch das Tribenzylsulfon-äthan durch Wasserstoff in statu nascendi in das von Fromm und Benzinger⁶⁾ erhaltene α,β -Dibenzylsulfon-äthan und Benzylmercaptan.

Bei der Oxydation der substituierten Thio-äthylen mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd entstehen wie in den von Fromm und Siebert beschriebenen Fällen Disulfone, $R.SO_2.CH:CH.SO_2.R$, und zwar das α,β -Diäthyl- bzw. -Dibenzylsulfon-äthylen. Beide Stoffe addieren zwar kein Halogen, wohl aber infolge der konjugierten Doppelbindungen Wasserstoff und gehen in die gesättigten Verbindungen $R.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.R$, über, nämlich in das α,β -Diäthylsulfon-äthan, welches von Beckmann⁷⁾ auf anderem Wege erhalten worden ist, und in das bereits erwähnte Dibenzylsulfon-äthan. Oxydiert man das Dibenzylthio-äthylen statt mit Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat, so erhält man das Dibenzylsulfidsulfon-äthylen, $C_7H_7.S.CH:CH.SO_2.C_7H_7$, welches sich merkwürdigerweise durch Wasserstoff in *stato nascendi* nicht zur gesättigten Verbindung reduzieren lässt, trotz der Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen und obgleich das analog zusammengesetzte Di-*p*-tolylsulfidsulfon-äthylen nach Fromm und Siebert glatt Wasserstoff aufnimmt.

Auf die konjuguierten Doppelbindungen ist auch die Reaktion zwischen Phenyl-hydrazin und Dibenzylsulfon-äthylen zurückzuführen. Das erstere wird an das letztere in 1.4-Stellung angelagert, die entstehende Enolform geht in die Ketoform über und letztere spaltet Sulfinsäure ab, wobei das Benzylsulfon-acetaldehyd-phenylhydrazon, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot N\cdot NH\cdot C_6H_5$, und das Phenyl-hydrazin-Salz der Benzylsulfinsäure entstehen:



Während die Doppelbindung des Dibenzylsulfon-äthylen leicht Wasserstoff aufnimmt, gelingt es unter keinen Umständen, Wasser an dieselbe anzulagern; dagegen nimmt das Dibenzylsulfidsulfon-äthylen leicht Wasser auf, bleibt aber gegen Wasserstoff unempfindlich und kann nicht reduziert werden. Auch beim Dibenzylsulfidsulfon-äthylen nimmt die Addition von Wasser den bereits bekannten Verlauf:



Die Ausbeute wird auch hier fast verdoppelt, wenn man das fehlende Molekül Mercaptan hinzufügt. Die Konstitution dieses Benzylsulfon-acetaldehyd-benzylmercaptals wird durch Oxydation bewiesen. Durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd erhält man nämlich das schon durch Oxydation des Benzylthioaldehyd-benzylsulfidmercaptals bekannte (s. o.) Tribenzylsulfon-äthan, $C_7H_7\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)_2$.

Auch das von Fromm und Benzing¹⁾ hergestellte Dibenzyl-thio-acetylen kann durch Oxydation in das entsprechende Dibenzyl-

6) A. 394, 330.

7) J. 17, 469.

⁸⁾ A. 394, 327.

sulfon-acetylen, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C \equiv C \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ verwandelt werden. Die Anlagerung von Wasser ist hier infolge der großen Zersetzungsfähigkeit des Materials nicht gelungen.

Die Einwirkung von Benzylmercaptid auf *symm.* Tetrachlor-äthan liefert das Glyoxal-benzylmercaptal, $(H_7C_7S)_2 \cdot CH \cdot CH(S \cdot C_7H_7)_2$, welches sich zum Tetrabenzylsulfon-äthan (Sulfonal des Glyoxals), $(C_7H_7 \cdot SO_2)_2 \cdot CH \cdot CH(SO_2 \cdot C_7H_7)_2$, oxydieren lässt.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natriumsulfhydrat und Natriumalkoholat auf Dichlor-äthylen.

20 g Dichlor-äthylen werden mit der berechneten Menge Natriumsulfhydrat in alkohol. Lösung 6 Stdn. gekocht. Hierauf wird das Reaktionsprodukt mit Benzylchlorid umgesetzt. Auf diese Weise gelang es, Dibenzyl-disulfid vom Schmp. 70°, das Benzylmercaptan und das Benzylsulfid, Schmp. 49°, aus dem Gemisch zu isolieren. Das Dichlor-äthylen ist überhaupt nicht in Reaktion getreten.

2 g Natrium werden in Alkohol gelöst und unter starker Kühlung 2.5 g Dichlor-äthylen hinzugefügt. Es kommt zu einer Explosion; die aus dem Kühlrohr entweichenden Gase entzünden sich infolge Bildung von Chlor-acetylen.

Aethylthio-acetaldehyd-äthylmercaptal: 10 g Diäethylthio-äthylen⁹⁾ werden in Eisessig gelöst, 8 g Aethylmercaptan hinzugefügt und mit 8 g 50-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 6 Stdn. erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich braunrot. Beim Versetzen mit viel Wasser fällt das Mercaptal als ein schweres, zersetzliches Öl aus, das sofort oxydiert wurde.

Triäthylsulfon-äthan: Das aus vorerwähnter Reaktion erhaltene Mercaptal wird mit 20 ccm Eisessig und 60 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und 20 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die klare Lösung wird bei möglichst geringer Wärme konzentriert, mit überschüssigem Natrium-carbonat versetzt und ausgegäther. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 144°. Ausbeute sehr gering.

0.0869 g Sbst.: 0.1011 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.0791 g Sbst.: 0.1831 g Ba SO₄. C₈H₁₈O₆S₃. Ber. C 31.37, H 5.88, S 31.37. Gef. C 31.72, H 5.99, S 31.78,

Benzylthio-acetaldehyd-benzylmercaptal: 5 g Dibenzylthio-äthylen werden zusammen mit 2.2 g Benzylmercaptan in Eisessig gelöst, 2 g 50-proz. Schwefelsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade 2—3 Stdn. erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab. Durch Aufnehmen mit Äther und sorgfältiges Trocknen der ätherischen Lösung gelingt es, Krystalle zu erhalten, die an der Luft zerfließen und ölig werden; der Stoff wurde sogleich oxydiert.

Dibenzylsulfon-benzylsulfid-äthan: 5 g Benzylmercaptal werden in alkoholfreiem Äther gelöst und unter Kühlung und häufigem Schütteln mit 5-proz. Kaliumpermanganat unter tropfenweisem Zusatz von verd. Schwefelsäure versetzt. Wenn die rote Farbe der Permanganat-Lösung auch bei Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure bestehen bleibt, wird die Lösung mit Schwefeldioxyd entfärbt. Die in der Flüssigkeit suspendierten Krystalle müssen mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von verd. Schwefelsäure umkrystallisiert werden, Schmp. 142°.

⁹⁾ Fromm und Benzinger, A. 394, 325.

0.1003 g Sbst.: 0.2209 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 0.1768 g BaSO₄.
 $C_{23}H_{24}O_4S_3$. Ber. C 59.96, H 5.25, S 20.89. Gef. C 60.06, H 5.19, S 20.68.

1 g Dibenzylsulfon-benzylsulfid-äthan wird in 10 ccm Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugefügt. Danach wird noch 1 Stde. erhitzt, so daß eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung stattfindet. Das entstehende, schwerlösliche Dibenzylsulfon-äthan, Schmp. 304° (aus Alkohol), ist identisch mit dem von Fromm und Benzinger¹⁰⁾ dargestellten Stoff.

0.0861 g Sbst.: 0.1196 g BaSO₄.
 $C_{16}H_{18}O_4S_2$. Ber. S 18.95. Gef. S 19.07.

Tribenzylsulfon-äthan: 5 g Benzylmercaptal werden in Eisessig gelöst, mit 15 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Glänzende Blättchen, die sich schon in der Wärme abzuscheiden beginnen, Schmp. 261°. In den meisten Solvenzien unlöslich; durch alkohol. Lauge wird der Stoff unter Abspaltung von Benzylsulfinsäure verseift. Denselben Stoff erhält man auch durch Oxydation des Dibenzylsulfonsulfid-äthans.

0.0943 g Sbst.: 0.1931 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.1081 g Sbst.: 0.1517 g BaSO₄.
 $C_{22}H_{24}O_6S_3$. Ber. C 56.07, H 4.91, S 19.53. Gef. C 55.88, H 5.39, S 19.28.

1 g Substanz wird mit 100 ccm Eisessig versetzt und wie oben mit Zinkstaub reduziert und aufgearbeitet. Man erhält das schon erwähnte Dibenzylsulfon-äthan vom Schmp. 304°. Im Filtrat läßt sich Benzylmercaptan nachweisen.

Diäthylsulfon-äthylen: 5 g Diäthylthio-äthylen werden in 10 ccm Eisessig gelöst. 30 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Feine Nadeln, im heißen Wasser und Alkohol löslich, Schmp. 88°.

0.0928 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 0.2115 g BaSO₄.
 $C_6H_{12}O_4S_2$. Ber. C 33.96, H 5.66, S 30.18. Gef. C 33.66, H 5.97, S 30.40.

Diäthylsulfon-äthan: Aus Diäthylsulfon-äthylen in Eisessig mit Zinkstaub, Schmp. 137° (aus Alkohol). Identisch mit dem von Beckmann¹¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Diäthylsulfon-äthan.

0.1007 g Sbst.: 0.1240 g CO₂, 0.0605 g H₂O.
 $C_6H_{14}O_4S_2$. Ber. C 33.64, H 6.54. Gef. C 33.59, H 6.72.

Dibenzylsulfidsulfon-äthylen: Dibenzylthio-äthylen wird in Benzol oder Chloroform gelöst und mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung und verd. Schwefelsäure unter Kühlung und Schütteln oxydiert. Glänzende Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 127°. Reagiert nicht mit Phenyl-hydrazin.

0.1177 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 0.1739 g BaSO₄.
 $C_{16}H_{16}O_4S_2$. Ber. C 63.12, H 5.30, S 21.10. Gef. C 63.22, H 5.62, S 21.38.

Wird das Dibenzylsulfonsulfid-äthylen in üblicher Weise mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, so wird es nicht verändert.

Dibenzylsulfon-äthylen: 5 g Dibenzylthio-äthylen werden in Eisessig gelöst und mit 15 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 167°. In Alkohol schwer, in Chloroform und Eisessig löslich. Reagiert mit Phenyl-hydrazin.

0.1095 g Sbst.: 0.2287 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.0863 g Sbst.: 0.1192 g BaSO₄.
 $C_{16}H_{16}O_4S_2$. Ber. C 57.11, H 4.80, S 19.06. Gef. C 56.98, H 5.07, S 18.97.

In Eisessig mit Zinkstaub reduziert, wird der Stoff in das schon mehrfach erwähnte Dibenzylsulfon-äthan vom Schmp. 304° übergeführt.

¹⁰⁾ A. 394, 328.

¹¹⁾ J. 17, 469.

0.0708 g Sbst.: 0.0964 g Ba SO₄.

C₁₆H₁₈O₄S₂. Ber. S 18.93. Gef. S 18.71.

Benzylsulfon-acetaldehyd-phenylhydrazon: 3 g Dibenzylsulfon-äthylen werden in Alkohol gelöst und eine Lösung von 2 g Phenyl-hydrazin in Alkohol hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich die schwach gelb gefärbten Krystalle des Phenyl-hydratons ab, Schmp. 139—140°.

0.1107 g Sbst.: 0.2516 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1109 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 753 mm). — 0.0804 g Sbst.: 0.0641 g Ba SO₄.

C₁₅H₁₆O₂N₂S. Ber. C 62.47, H 5.59, N 9.72, S 11.12. Gef. C 62.01, H 5.79, N 9.88, S 10.95.

Das Filtrat enthält noch geringe Mengen des Phenyl-hydratons und das Phenyl-hydrazin-Salz der Benzylsulfinsäure. Aus Alkohol silberglänzende Blättchen vom Schmp. 181°.

0.1043 g Sbst.: 9.85 ccm N (19°, 744 mm). — 0.0663 g Sbst.: 0.0582 g Ba SO₄.

C₁₅H₁₆O₂N₂S₂. Ber. N 10.60, S 12.12. Gef. N 10.69, S 12.06.

Benzylsulfon-acetaldehyd-benzylmercaptal: 2 g Benzylsulfidsulfon-äthylen werden mit 0.8 g Benzylmercaptan in 40 ccm Eisessig gelöst, 4 g 50-proz. Schwefelsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Mit Wasser gefällt, feine Nadeln aus Alkohol, Schmp. 81°.

0.1109 g Sbst.: 0.2622 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 0.1701 g Ba SO₄. C₂₃H₂₄O₂S₂. Ber. C 64.48, H 5.60, S 22.43. Gef. C 64.50, H 5.57, S 22.68.

Wird 1 g Mercaptal in Eisessig mit 4 g Wasserstoffsuperoxyd 2 Stdn. erhitzt, so erhält man das Tribenzylsulfon-äthan, Schmp. 261°. Es ist mit dem durch Oxydation des Benzylthio-acetaldehyd-benzylmercaptals erhaltenen identisch.

Dibenzylsulfon-acetylen: 1 g Dibenzylthio-acetylen wird in 10 ccm Eisessig mit 4 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd bei Zimmertemperatur 3—4 Tage stehen gelassen. Glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 212°.

0.0723 g Sbst.: 0.1532 g CO₂, 0.0281 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 0.1516 g Ba SO₄. C₁₆H₁₄O₄S₂. Ber. C 57.48, H 4.19, S 19.16. Gef. C 57.65, H 4.34, S 19.31.

Nach mehrstündigem Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine essigsaurer Lösung des Sulfons unter Erwärmung krystallisierte beim Erkalten das unverselirte Ausgangsmaterial aus.

2 g Dibenzylsulfon-äthylen werden in Eisessig gelöst, eine Messerspitze Phosphor hinzugefügt und mit 6 g konz. Jodwasserstoffsäure 10 Stdn. gekocht. Mit Schwefeldioxyd entfärbt und mit Wasser gefällt: Niederschlag Ausgangsmaterial.

Tetrabenzylsulfid-äthan: 1.1 g Natrium wird in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, 6 g Benzylmercaptan hinzugefügt und tropfenweise mit 1.2 g Tetrachlor-äthan versetzt. Hierauf wird bis zur Dunkelrotfärbung gekocht (ungefähr 15 Stdn.). Krystalle aus Alkohol, Schmp. 63°.

0.0790 g Sbst.: 0.1971 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.0854 g Sbst.: 0.1519 g Ba SO₄.

C₃₀H₃₀S₄. Ber. C 69.48, H 5.79, S 24.71. Gef. C 68.14, H 6.03, S 24.43.

Tetrabenzylsulfon-äthan: 1 g Tetrabenzylsulfid-äthan wird in Eisessig gelöst und mit 6 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Glänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 203°.

0.0828 g Sbst.: 0.1195 g Ba SO₄.

C₃₀H₃₀O₈S₄. Ber. S 19.81. Gef. S 19.82.