

Da nun ohne Zweifel die aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids durch Abspaltung und Uebertragung der Seitenketten gebildeten Kohlenwasserstoffe mit jedem weiter zugesetzten reaktionsfähigen Körper ebenfalls in Reaktion treten können, so leuchtet es ein, wie sehr es vom Zufall abhängt, wenn sich bei einer derartigen Reaktion glatte, brauchbare Resultate ergeben.

Schliesslich wollen wir noch eine Beobachtung anführen, die wir bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf siedendes Toluol machten. Neben Benzol, Xylolen und unverändertem Toluol fanden wir eine kleine Menge Dimethylanthracen vor, identisch mit dem Dimethylanthracen, welches aus denselben Materialien unter Zusatz von Acetylentetrabromid in beträchtlich grösserer Menge entstanden war.

Wir hoffen bald weitere in dieser Richtung gewonnene Resultate mittheilen zu können.

Bonn, 27. November.

601. J. M. Lovén: Ueber einige neue Sulfoderivate der Säuren der aliphatischen Reihe.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXXII.]

(Eingegangen am 30. November; vorgehrt. in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Gelegentlich meiner Untersuchung über schwefelhaltige Derivate der Propionsäure¹⁾ schien es mir nicht ohne Interesse zu entscheiden, ob etwa Thiodilactylsäure



bei Oxydation sich einem Alkylmonosulfid analog verhalte, also in eine Sulfodipropionsäure, nach der Formel



zusammengesetzt, übergehe. In der That gelang es unter Benutzung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel, das erwartete Resultat zu erzielen. Ich bekam die Sulfodipropionsäure als eine gut krystallisirende, zu weiterem Studium einladende Substanz, die sich aber leider nur schwer in grösserer Menge darstellen lässt, da schon das Ausgangsmaterial, die Chlorpropionsäure, nicht leicht in genügender Quantität zu beschaffen ist.

¹⁾ Journ. für pr. Chemie 29, 366—378.

Es lag aber jetzt nahe, die Darstellung der entsprechenden Sulfo-diessigsäure zu versuchen, zumal man von der in jeder beliebigen Menge zu habenden Chloressigsäure ausgehen konnte. Ein besonderes Interesse schien der erwartete Körper insofern darzubieten, als sein Aether voraussichtlich ein dem des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers ähnliches Verhalten bei der successiven Einwirkung von Natriumäthylat und einem Haloäther zeigen sollte. Diese Vermuthung hat sich auch bestätigt.

Darstellung der Thiodiglycolsäure.

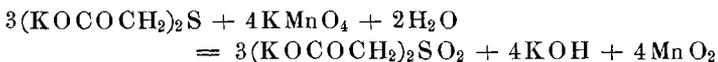
Eine wässrige, möglichst concentrirte Lösung von Natriummonochloracetat wurde mit einer ebenfalls concentrirten, frisch bereiteten Lösung der entsprechenden Menge Natriummonosulfid versetzt. Die Reaction erfolgte sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Nach dem Erkalten wurde Schwefelsäure zugegeben und die Thiodiglycolsäure mit Aether ausgezogen. Die Extraction ist mehrfach zu wiederholen, und erscheint es dabei zweckmässig, zum ersten Male nur wenig Aether zu benutzen, der in diesem Falle vorzugsweise Verunreinigungen aufnimmt. Die späteren Ausschüttelungen sind dann fast völlig rein.

Diese Darstellungsweise giebt gute Ausbeute und ist jedenfalls einfacher als die von Schulze ¹⁾, Schreiber ²⁾ und Andreasch ³⁾ angegebenen. Die Eigenschaften der wie oben erhaltenen Säure stimmten übrigens mit den von den genannten Forschern angegebenen überein. Sie krystallisirte in wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln, die bei 129° C. schmolzen. Das Bleisalz, ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, wurde analysirt.

	Gefunden	Ber. für Pb(OCOCH ₂) ₂ S
Pb	58.22	58.31 pCt.

Darstellung der Sulfodiessigsäure.

Zu einer mit Alkalicarbonat neutralisirten Lösung von Thiodiglycolsäure wurde nach und nach Kaliumpermanganat in etwa fünfprocentiger Lösung gegeben. Da die Einwirkung von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet ist, so scheint es rathsam, abzukühlen. Sobald die über dem Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit eine mehrere Minuten dauernde röthliche Farbe zeigte, was nach Zusatz von etwas mehr als der nach der Gleichung



¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1865, 73.

²⁾ Journ. für pr. Chemie 13, 472.

³⁾ Diese Berichte XII, 1390.

berechneten Menge Kaliumpermanganat eintritt, wurde das weitere Zugeben unterlassen. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltrirt und gepresst, das Filtrat durch Verdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Durch die Abdestillation des Aethers bekam ich einen krystallinischen Kuchen von der erwarteten Sulfodiessigsäure, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Da bei der Oxydation der Thiodiglycolsäure, auch wenn gelinde erhitzt wurde, keine Schwefelsäure entstand, so glaubte ich anfangs, dass die Einwirkung glatt nach der oben angeführten Gleichung stattfände. Dies ist indessen nicht der Fall, denn die Ausbeute bleibt weit hinter der theoretischen zurück und die rohe Säure ist mehr oder weniger durch Oxalsäure verunreinigt, die zweifellos neben Sulfoessigsäure, welche zwar nicht direct nachgewiesen ist, durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf schon entstandene Sulfodiessigsäure secundär gebildet wird. Diese Nebenreaction scheint durch überschüssiges Alkali begünstigt zu werden, und in der That bekam ich weit bessere Ausbeuten, als ich die oben angeführte Darstellungsweise dahin modificirte, dass ich etwa ein Drittel der anzuwendenden Thiodiglycolsäure neutralisirte und dann abwechselnd Permanganat und die rückständige Säure in kleinen Portionen zufügte, so dass die Flüssigkeit während der Operation möglichst neutral blieb. Saure Reaction veranlasst Entstehung von Schwefelsäure.

Ausserdem fand ich es besser, statt die Säure mit Aether, in den sie nur schwierig übergeht, zu extrahiren, jene als Baryumsalz auszuscheiden. Das concentrirte Filtrat von dem Mangansuperoxyd wird, wenn alkalisch, mit Salzsäure genau neutralisirt und dann durch etwas Chlorcalcium die Oxalsäure beseitigt. Die filtrirte Lösung scheidet, mit Chlorbaryum versetzt, bald das Baryumsalz mit 5 Molecülen Krystallwasser in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln ab, die eine nicht zu verdünnte Lösung sogar erstarren machen. Von dem nach einiger Zeit unter Wasserverlust in dichten Krusten verwandelten Salz lässt sich die Mutterlauge leicht abgiessen und durch Waschen mit etwas kaltem Wasser völlig beseitigen. Durch Digestion mit etwas überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gewinnt man daraus die freie Säure, die aus dem concentrirten Filtrat krystallisirt.

Sulfodiessigsäure, $(\text{HOCOCH}_2)_2\text{SO}_2$.

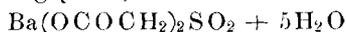
Diese Säure krystallisirt in langgestreckten, anscheinend rhombischen Tafeln, die bei 182° schmelzen. Namentlich aus verdünnter Schwefelsäure, worin die Säure schwieriger als in Wasser löslich ist, krystallisirt sie sehr schön. Sie ist luftbeständig, löst sich sehr leicht

in Wasser und Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Gegen 200° erhitzt, zerfällt sie glatt in Kohlensäure und Dimethylsulfon.

Analysen:

	Gefunden	Ber. für $(\text{HO CO CH}_2)_2\text{SO}_2$
C	26.39	26.37 pCt.
H	3.54	3.30 »
S	17.78	17.58 »

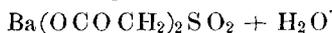
Wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Sulfodiessigsäure in der Kälte mit Baryumhydrat oder -carbonat sättigt, so gesteht nach Kurzem die ganze Flüssigkeit zu einem Breie von feinen, verfilzten Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind. Möglichst rasch zwischen Fliesspapier gepresst, besass das Salz einen der Formel



nahezu entsprechenden Baryumgehalt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	32.8	33.6 pCt.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es namentlich in feuchtem Zustande bald in die beständigere Modification



über, die gewöhnlich zu dichten Krusten vereinigte, kleine, in Wasser wenig lösliche Prismen bildet. Dieselbe Umwandlung erleidet das wasserreichere Salz sofort beim Erwärmen mit der Mutterlauge, indem es zu einem Krystallpulver zusammensinkt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40.90	41.07 pCt.

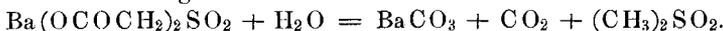
Das Baryumsulfodiacetat ist nicht wasserfrei zu bekommen. Schon bei 150° fängt es an sich zu zersetzen, indem, wie ein besonderer Versuch lehrte, unter Entwicklung von Kohlensäure und Dämpfen, die sich zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, Baryumcarbonat entsteht. Das Sublimat war in Wasser sehr leicht löslich und bildete nach dem Umkrystallisiren glänzende Nadeln oder Tafeln, die bei 110° schmolzen. Eine, so gut es mit der kleinen Menge irgend möglich war, vorgenommene Siedepunktsbestimmung ergab als annäherndes Resultat 240°. Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_2$
C	25.67	25.53 pCt.
H	6.40	6.38 »

Danach hat sich der Körper als Dimethylsulfon erwiesen, das nach Saytze w¹⁾ bei 109° schmilzt und bei 238° siedet. Die Zer-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 148.

setzung des Baryumsalzes erfolgt also auf Kosten des Krystallwassers nach der Gleichung:



Dieselbe Reaction erfolgt beim Erhitzen mit Barytwasser in geschlossenem Rohr auf 130—140°. Das durch Destillation der freien Säure erhaltene Product erwies sich übrigens als völlig identisch mit jenem aus dem Baryumsalze.

Aethyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2)_2\text{SO}_2$.

Durch kurzes Erhitzen am Rückflusskühler von Sulfodiessigsäure mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Fällen mit Wasser erhält man den Aethyläther jener Säure. Eine kleine Menge, die gelöst bleibt, lässt sich mit Aether ausziehen.

Das Aethylsulfodiacetat bildet ein dickes, in Wasser nicht ganz unlösliches Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Es lässt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Beim Schütteln mit Barytwasser löst sich der Aether schon in der Kälte auf und die Lösung geseht schnell zu einem Breie von feinen Nadeln des oben beschriebenen Baryumsalzes. Wässriges Ammoniak bewirkt unter ähnlichen Erscheinungen die Entstehung des unten zu besprechenden Amids. Mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat giebt der Aether einen voluminösen, amorphen Niederschlag, zweifellos die Verbindung:



die ich zwar nicht isolirt habe, auf deren Existenz aber wegen der unten zu besprechenden Einwirkung des Jodmethyls und des Jodäthyls wohl getrost geschlossen werden darf. Jener Niederschlag löst sich sofort in Wasser unter Bildung von Natriumsalz.

Andere Metallderivate, analoge jenen des Acetessigäthers, habe ich nicht erhalten; gegen ammoniakalische Kupferlösung z. B. verhält sich der Sulfodiessigäther indifferent.

Analysen des Aethers:

	Berechnet	Gefunden
C	40.34	40.92 pCt.
H	5.88	6.25 »
S	13.45	13.53 »

Amid, $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{COCH}_2)_2\text{SO}_2$.

Sulfuryldiessigäther löst sich beim Schütteln mit gewöhnlicher, concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf und die Lösung erfüllt sich bald mit glänzenden Blättchen des Amids, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden können. Das Amid ist in kaltem

Wasser wenig, in heissem sehr löslich und bräunt sich gegen 200°, ohne zuvor zu schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	26.66	26.68 pCt.
H	4.44	4.87 »
N	15.55	15.18 »

Zu bemerkt werden verdient, dass die eben zu besprechenden Aether der mit der Sulfodiessigsäure analog zusammengesetzten höheren Homologen unter denselben Bedingungen keine krystallisirende Amide geben, sondern kaum verändert zu werden scheinen.

Sulfodipropionsäure, $(\text{HO CO C}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_2$.

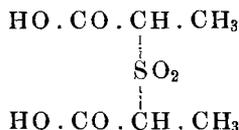
Wie oben angegeben, habe ich diese Säure schon vor der niedrigeren Homologe und zwar mutatis mutandis auf dem oben zuerst beschriebenen Wege für die Darstellung dieser erhalten.

Das Baryumsalz lässt sich für die Ausscheidung der Säure nicht benutzen, da es amorph, leicht löslich ist, dagegen geht sie aus der angesäuerten Lösung leicht in den Aether über.

Die so erhaltene Säure krystallisirt in vierseitigen, wenig schiefen Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht löslich sind. Die Krystalle sind luftbeständig und schmelzen bei 155—156°. Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	34.29	34.42 pCt.
H	4.76	4.56 »
S	15.24	15.24 »

Da die Säure wegen ihrer Abstammung als eine zweifach methy-
lirte Sulfodiessigsäure,



anzusehen ist, lag es nahe ihre Synthese aus Aethylsulfodiacetat, Natriumäthylat und Jodmethyl zu versuchen.

In der etwa 20fachen Menge absoluten Alkohol wurden 2.3 g Natrium gelöst, und diese Lösung mit 11.9 g Sulfodiessigäther versetzt. Beim weiteren Zufügen von 15 g Jodmethyl trat sofort Wärmeentwicklung ein, die sich sogar bis zum Sieden steigerte, die breiige Masse verflüssigte sich, und binnen Kurzem war die alkalische Reaction fast verschwunden.

wenig verändert. Durch 3—4 stündiges Erhitzen in einem geschlossenen Rohr auf 120—130° gelang es indessen, die Reaction herbeizuführen. Etwas Druck war vorhanden und der Rohrinhalt reagirte sogar sauer. Der wie oben bei der Einwirkung des Jodmethyls abgeschiedene Aether gab bei der Elementaranalyse kein befriedigendes Resultat, und da eine Reinigung durch Destillation aussichtslos war, wurde er mit Barytwasser zersetzt. Aus dem leicht löslichen, umkrystallisirbaren Baryumsalze wurde mit Schwefelsäure das Baryum niedergeschlagen und das concentrirte Filtrat mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen des ätherischen Auszugs blieb ein saurer Syrup zurück, der anfangs keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator waren jedoch einige mikroskopische Krystallaggregate zu bemerken, deren Menge allmählich zunahm, so dass die Masse ziemlich vollständig erstarrte. Das abgesaugte Krystallmehl in möglichst wenig Wasser gelöst, gab bei längerem Stehen im Exsiccator wohl ausgebildete, spitze oder auch abgestumpfte, quadratische Octaëder, die bei 152° schmolzen. Die Analyse gab mit der Formel $(\text{HOCOC}_3\text{H}_6)_2\text{SO}_2$ stimmendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
C	40.34	40.17 pCt.
H	5.88	6.52 »

Sulfodiisobuttersäure, $(\text{HOCOC}(\text{CH}_3)_2)_2\text{SO}_2$.

Als ich zum Gemenge von 1 Molekül Aethylsulfodiäacetat 2 Moleküle Natriumäthylat und 2 Moleküle Jodmethyl nach stattgefundener Einwirkung nochmals 2 Moleküle Natriumäthylat in alkoholischer Lösung setzte, entstand wiederum eine Gallerte ohne Zweifel wegen der Bildung der Verbindung:



Nach dem Zusatz von 2 Molekülen Jodmethyl schien in der Kälte keine Reaction einzutreten, wohl aber, wenn auch nicht ganz vollständig durch 6—8 stündiges Erhitzen am Rückflusskühler.

Das wie oben abgeschiedene ätherartige Product wurde gleich mit heissem Barytwasser zersetzt. Aus der mittelst Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreiten Lösung krystallisirten feine, glasglänzende Nadeln, die an das wasserreichere Baryumsulfodiäacetat etwas erinnerten. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich und krystallisirt daraus unverändert. Eine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{OCCOC}_3\text{H}_6)_2\text{SO}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
H_2O (bei 100°)	11.3	10.8 pCt.
Ba	32.3	32.1 »

Das Salz, durch überschüssige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt, gab die freie Säure, die aus dem concentrirten Filtrat krystallisirte. Sie ist ebenso wie die Sulfodiessigsäure in einigermaßen concentrirter Schwefelsäure wenig löslich, der Krystallhabitus erinnert aber mehr an den der Sulfodipropionsäure. Schmelzpunkt 188°.

Analysen:

	Gefunden		Ber. für $(\text{HOCOC}_3\text{H}_6)_2\text{SO}_2$
	I.	II.	
C	40.1	40.1	40.3 pCt.
H	6.4	6.2	5.9 »

Obige zwei Sulfodibuttersäuren werden sich wahrscheinlich auch aus den bis jetzt unbekanntem schwefelsubstituirtten Buttersäuren durch Oxydation darstellen lassen. Ueber Versuche in dieser Richtung, sowie über andere, bezüglich der Sulfodiessigsäure hoffe ich in Bälde Weiteres berichten zu können.

602. Francis R. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Additions- und Condensationsverbindungen der Diketone mit Ketonen. I.

(Eingegangen am 1. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns erwähnt, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Aceton zwei Additionsverbindungen sich bilden. Als Hauptprodukt erhält man das Diacetonphenanthrenchinon, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$; nebenbei in kleiner Menge entsteht das Acetonphenanthrenchinon, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Letztere Verbindung ist schon früher auf indirektem Wege erhalten worden²⁾.

In der gegenwärtigen Mittheilung wollen wir diese Reaktion und die dabei entstehenden Verbindungen ausführlicher beschreiben.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 282.

²⁾ Japp und Streatfield, Chem. Soc. Journ. 1882, Trans. 270.