

Reincke die Vermuthung ausgesprochen haben, dass aus beiden Dibrompropionsäuren die gleiche Bromakrylsäure entstehe und dass dieses die  $\alpha$ -Säure sei.

Diese Vermuthung wird zur Gewissheit erhoben durch die oben entwickelte Thatsache der Identität der aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure entstehenden Monochlorakrylsäure mit der unter gleichen Bedingungen aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorpropionsäure sich bildenden, wie auch durch den von Haushofer gelieferten Nachweis der völligen Uebereinstimmung der krystallographischen Eigenschaften sowohl der beiden in Rede stehenden Bromakrylsäuren, als auch ihrer Kaliumsalze.<sup>1)</sup>

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Propargylsäure will Baudrowsky<sup>2)</sup> eine bei 83° schmelzende Bromakrylsäure erhalten haben, welche hiernach nicht mit der von Wallach dargestellten, bei 115° schmelzenden  $\beta$ -Bromakrylsäure identisch wäre, und somit nur  $\alpha$ -Bromakrylsäure sein könnte. Da aus Propargylsäure und Salzsäure sich aber, nach den Angaben desselben Chemikers, wie oben erwähnt wurde, nicht  $\alpha$ -Chlorakrylsäure, sondern die  $\beta$ -Säure bildet, so erscheint es wenig wahrscheinlich, dass Propargylsäure und Bromwasserstoff sich zu der  $\alpha$ -Säure vereinigen sollten. Ebenso wird die durch Addition von Jodwasserstoff zu Propargylsäure sich bildende Jodakrylsäure, die nach Baudrowsky bei 140° schmilzt, die  $\beta$ -Säure sein müssen, wenn die Chlorakrylsäure aus Salzsäure und Propargylsäure mit der Wallach'schen Säure vom Schmelzpunkte 84—85 identisch ist.

#### 40. Robert Otto: Neue Synthese von aromatischen Sulfonen mittelst Quecksilberdiphenyl.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

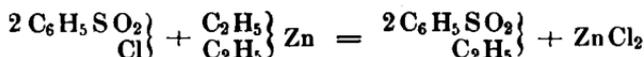
Die Entdeckung der Benzolsulfinsäure von W. Kalle im Jahre 1861 im Laboratorium von Kolbe verdanken wir bekanntlich einem Versuche, der in der Absicht unternommen wurde, das Chlorid der Benzolsulfonsäure durch Eintretenlassen von Aethyl an Stelle des Halogens in einen »acetontartigen Körper«, Aethylphenylsulfon, überzuführen<sup>3)</sup>. Indem Kalle zu dem Zwecke auf eine ätherische Lösung

<sup>1)</sup> Vergl. E. Erlenmeyer: Notizen; diese Berichte XIV, 1867.

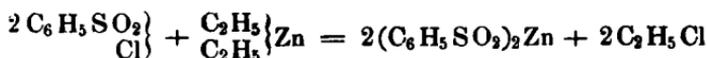
<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Ueber benzylschweflige Säure. Ann. Chem. Pharm. CXIX, 153.

jenes Chlorids Zinkäthyl einwirken liess, zeigte sich, dass wider Erwarten nicht die der Gleichung:



entsprechende Reaktion stattfand, sondern dass, indem das Zink an Stelle des Halogens trat, sich gemäss der Gleichung:

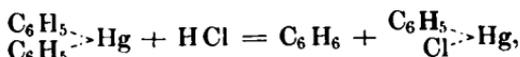


das Zinksalz der benzolschwefligen Säure neben Chloräthyl bildete.

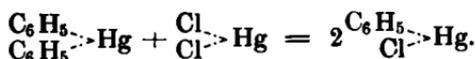
Es schien nun interessant festzustellen, ob andere »metallorganische« Verbindungen in analoger Weise, wie Zinkäthyl, auf Benzolsulfonchlorid einwirken und ob, wenn dieses nicht der Fall ist, dabei Sulfone entstehen. Ich bin dieser Frage mittelst Quecksilberdiphenyls näher getreten.

### I. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Sulfobenzolchlorid.

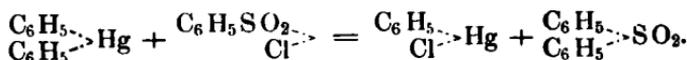
Es ist bekannt, dass das eine der beiden Phenylradikale im Quecksilberdiphenyl leicht in Wechselwirkung tritt, durch andere einfache und zusammengesetzte Radikale ersetzt werden kann. So entsteht z. B. auf Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilberdiphenyl sofort neben Benzol Quecksilberphenylchlorid:



und kaum weniger leicht bildet sich letztere Verbindung aus Quecksilberdiphenyl und Quecksilberchlorid:



Im Hinblick auf diese Thatsachen sollte man annehmen, dass sich das eine Phenylradikal des Quecksilberdiphenyls unschwer gegen ein Atom Chlor, auch bei Einwirkung von Benzolsulfonchlorid austauschen lassen und dass dann neben Quecksilberphenylchlorid Diphenylsulfon entstehen würde, gemäss der Gleichung:



Die Erfahrung hat nun zunächst gezeigt, dass — auffallender Weise — Quecksilberdiphenyl und Benzolsulfonchlorid, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke, gar nicht oder nur ganz unbedeutend auf einander zu wirken scheinen. Als 6 g der Quecksilberverbindung, in Benzol gelöst, mit 5.5 g des Chlorids 8 Stunden zum Sieden erhitzt

waren, hatte sich die Flüssigkeit wohl etwas gebräunt, auch eine sehr geringe Menge Quecksilber, aber keine Spur des so schwer löslichen Quecksilberphenylchlorids abgeschieden, so dass eine Wechselwirkung in dem gehofften Sinne jedenfalls nicht stattgefunden haben konnte. Erhitzt man dagegen die Verbindungen in Benzol im geschlossenen Rohre längere Zeit auf etwa  $160^{\circ}$ , so entsteht unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit allerdings eine wesentliche, aber durchaus nicht die der obigen Gleichung entsprechende Menge von Quecksilberphenylchlorid, auch bildet sich Sulfobenzid, aber die Menge des letzteren ist keineswegs eine correlate, steht vielmehr weit unter dieser. Mehr als etwa 1 g Sulfobenzid habe ich bei keinem derartigen Versuche aus 20 g Quecksilberdiphenyl erhalten können.

Erhitzt man bei niedrigerer Temperatur, so färbt sich die Flüssigkeit nicht so stark, wie bei  $160^{\circ}$ , aber die Reaktion geht dann ausserordentlich träge von Statten. So waren z. B. aus 40 g Quecksilberdiphenyl bei 30stündigem Erhitzen mit 20 g Sulfobenzolchlorid auf  $120^{\circ}$  beiläufig erst 20 g Quecksilberphenylchlorid (statt der geforderten 35.3 g) entstanden und das Missverhältniss zwischen dieser Verbindung und dem gleichzeitig entstandenen Sulfon erwies sich durchaus nicht geringer als bei anderen Versuchen.

Zahlreiche Versuche, günstigere Bedingungen zur Bildung des Sulfobenzids zu ermitteln, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

Erhitzt man gleiche Theile Quecksilberdiphenyl und Sulfobenzolchlorür am Rückflusskühler für sich — ohne Zusatz von Benzol bis auf ungefähr  $254^{\circ}$  (den Siedepunkt des Säurechlorids), so tritt eine lebhafte Reaction ein, wobei Quecksilber- und Benzoldämpfe entweichen, auch Salzsäure und Diphenyl sich abspalten und dunkle, theerartige, häufig auch schwarze, kohleähnliche, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Produkte resultiren. Nicht viel anders gestaltete sich der Vorgang beim Erhitzen der Quecksilberverbindung mit dem 5—6fachen Gewichte Benzolsulfochlorid oder gleichen Molekülen entsprechender Mengen der Verbindungen für sich im geschlossenen Rohre. Im letzteren Falle wurde auch die Bildung von mercaptanähnlich riechenden Verbindungen, sowie von Schwefligsäureanhydrid beobachtet, ebenso bei Versuchen, bei welchen als Vehikel das Paraffinum liquidum der ed. II der Deutschen Pharmakopöe zur Anwendung kam und unter gewöhnlichem Drucke auf ungefähr  $300^{\circ}$  erhitzt wurde.

Zur Isolirung des Sulfobenzids aus dem Produkte der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl und Sulfobenzolchlorür in Benzol verfährt man in folgender Weise. Man bringt das Produkt auf ein Filter, wäscht das Unlösliche (Quecksilberphenylchlorid) einige Male

mit Benzol oder Alkohol aus, versetzt das dunkel gefärbte Filtrat mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol, erhitzt einige Zeit am Rückflusskühler, wodurch sowohl das stets noch vorhandene Quecksilberdiphenyl als auch der kleine Rest des nicht ganz unlöslichen Quecksilberphenylchlorids in Benzol und Quecksilberchlorid übergeführt werden; dann dampft man ein und reinigt den in Wasser nicht löslichen Theil des Rückstandes durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle.

Das so erhaltene Sulfobenzid schmolz bei 128—129° und besass auch die anderen Eigenschaften der auf dem einen oder anderen bekannten Wege entstehenden gleichen Verbindung.

0.2845 g derselben gaben 0.690 g  $\text{CO}_2$  und 0.120 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 66.1 pCt. C und 4.7 pCt. H. Die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$  verlangt 66.0 pCt. C und 4.6 pCt. pCt. H.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Quecksilberphenylchlorid lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol oder Benzol in den charakteristischen, zwischen 250—251° schmelzenden, atlasglänzenden Blättchen erhalten.

0.560 g derselben gaben 0.411 g  $\text{HgS}$  = 64.0 pCt. Hg. Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  verlangt 64.0 pCt. Hg.

Den Grund für das Missverhältniss zwischen dem bei der in Rede stehenden Reaktion sich bildenden Quecksilberphenylchlorid und Sulfobenzid vermag ich nicht anzugeben.

## II. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Paratoluolsulfonchlorid.

Die Verbindungen verhalten sich gegeneinander wie Quecksilberdiphenyl und Benzolsulfonchlorid unter entsprechenden Bedingungen. Die Ausbeute an Sulfon ist auch hier eine auffallend geringe. Aus 17.5 g Quecksilberdiphenyl wurden durch 15stündiges Erhitzen mit 10 g des Chlorids der Paratoluolsulfonsäure in Benzol auf 120°, neben 12 g Quecksilberparatolylylchlorid u. s. w., 5 dg Phenylparatolylylsulfon erhalten, welches alle Eigenschaften des von mir aus Paratoluolsulfonchlorid und Benzol durch Einwirkung von Aluminiumchlorid<sup>1)</sup>, von Michael und Adair u. A. durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Paratoluolsulfonsäure und Benzol<sup>2)</sup> erhaltenen, zwischen 124 und 125° schmelzenden Sulfons zeigte. Das Quecksilbertolylylchlorid besass den Schmelzpunkt 186—187°, übereinstimmend mit den bezüglichen früheren Angaben.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2066.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 116.

<sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chem. (2) 1, 185.

Ich beabsichtige diese Versuche auch auf andere ähnliche Verbindungen auszudehnen und habe mit Hrn. Wagner das Verhalten des Quecksilberdiphenyls gegen Aethylsulfonchlorid, sowie das des Quecksilberdiäthyls gegen Phenylsulfonchlorid zu studiren begonnen.

#### 41. St. v. Kostanecki und St. Niementowski: Synthese der Nitrococussäure.

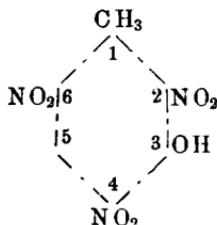
(Eingegangen am 30. Januar; vorgetragen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Unter den wenigen bisher bekannten Abkömmlingen des Cochenillefarbstoffs nimmt für eine künftige Aufklärung seiner Constitution die von Warren de la Rue<sup>1)</sup> vor fast 40 Jahren entdeckte Nitrococussäure eine hervorragende Stelle ein. Dieselbe ist bisher lediglich durch Behandlung des Farbstoffs der Cochenille mit Salpetersäure dargestellt worden, obwohl 1872 Liebermann und van Dorp<sup>2)</sup> zeigten, dass sie als eine Trinitrokresotinsäure aufzufassen ist, und dieser das bei 106° schmelzende Trinitrokresol zu Grunde liege.

Es lag nun längst nahe, die Nitrococussäure synthetisch durch Nitrirung von Kresotinsäuren darzustellen. Da aber von den 10 möglichen isomeren Kresotinsäuren bereits 8 bekannt sind, so ist diese Aufgabe kaum durchführbar, solange keine Anhaltspunkte vorliegen, von welcher der isomeren Kresotinsäuren man auszugehen hat.

Folgende Betrachtungen erlauben aber bezüglich der Constitution der Nitrococussäure einen sehr wahrscheinlichen Schluss zu ziehen.

Nöltig und Salis<sup>3)</sup> erhielten beim Nitriren der drei isomeren Kresole nur aus dem *m*-Kresol ein Trinitroderivat, während *o*- und *p*-Kresol nur Binitroderivate gaben. Zugleich suchten sie die Stellung der drei Nitrogruppen in ihrem Trinitrokresol zu bestimmen und machten folgende Constitutionsformel desselben sehr wahrscheinlich:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 64, 1.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1858.