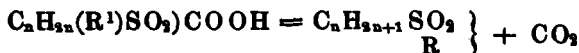


336. Robert Otto: Ueber Sulfonylketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
 (Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde von mir nachgewiesen, dass sich die alkylsulfonylirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ beim Erhitzen für sich, noch leichter bei Gegenwart von freiem Alkali, in Kohlensäure resp. Carbonate und Sulfone nach Gleichung:



zerlegen²⁾, analog den Alkalisalzen der Fettsäuren, die bei der trockenen Destillation mit starken Basen, wie bekannt, die Hydrüre der Radikale C_nH_{2n+1} , neben Carbonaten geben. Durch dieses Verhalten stellen sich jene Säuren den Ketonensäuren an die Seite, welche bekanntlich je nach ihrer Natur mehr oder weniger geneigt sind, unter jenen Bedingungen in Kohlensäure resp. Carbonate und den Sulfonen entsprechende Acetone zu zerfallen; z. B.:



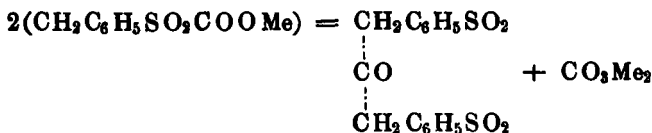
Die Erkenntniss dieser Thatsachen legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob sich nicht die wasserfreien Salze der alkylsulfonylirten Fettsäuren, analog den Salzen der Fettsäuren, die sich ja bei Abschluss freier Base in höherer Temperatur nach Gleichung:



in Carbonate und Acetone spalten lassen, unter gleichen Bedingungen, gemäss der Gleichung:



in Carbonate und dialkylsulfonylirte Acetone — »Sulfonylketone« — zerlegen liessen. So konnte z. B. aus einem wasserfreien Salze der Phenylsulfonylacetessigsäure nach Gleichung:



Diphenylsulfonyldimethylketon, entstehen.

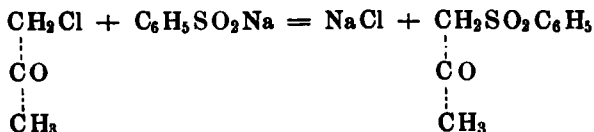
¹⁾ R ein einwerthiges Alkyl bedeutend.

²⁾ Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonylirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Diese Berichte XVIII, 154.

³⁾ Me ein einwerthiges Metallatom bedeutend.

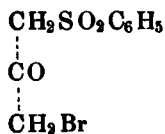
In dieser Richtung unternommene Versuche haben nun ergeben, dass die Salze der alkylsulfonirten Fettsäuren, auch soweit sie wasserfrei sind oder sich ohne Zersetzung zu erleiden vom Krystallwasser befreien lassen, bei höherer Temperatur eine sehr complicirte Zersetzung erfahren, dass aber das Hauptprodukt dieser, wie das der Zerlegung krystallwasserhaltiger Salze jener Säuren unter gleichen Bedingungen, entgegen der Voraussetzung, aus Sulfonen besteht. So giebt z. B. das Silbersalz der Phenylsulfonessigsäure beim Erhitzen im wesentlichen Methylphenylsulfon, die Verbindung, welche sich ganz glatt bei der Zersetzung krystallwasserhaltiger Salze der Säure, neben Carbonaten bildet.

Das gesuchte Sulfonaceton lässt sich jedoch leicht auf dem Wege der Synthese aus Aceton darstellen. Wenn man in alkoholischer Lösung auf Monochlordimethylaceton benzolsulfinsaures Natrium einwirken lässt, so resultirt nach Gleichung:

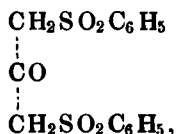


Monophenylsulfonaceton, ein aus Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen auftretender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 57–58° liegt.¹⁾

Wenn man nun auf das bei Einwirkung von 1 Mol. Brom aus dieser Verbindung entstehende Monobromsubstitut:



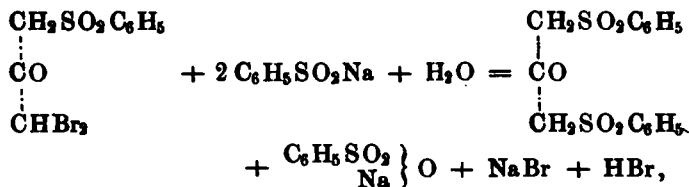
in Alkohol abermals 1 Mol. benzolsulfinsaures Natrium einwirken lässt, so entsteht Diphenylsulfondimethylaceton:



ein in Alkohol, Benzol und auch in Aether sehr schwer löslicher Körper, welcher aus siedendem Eisessig, worin er sich reichlich auflöst, in kleinen glasglänzenden harten Krystallen auftritt, deren

¹⁾ Gefunden C = 54.4 pCt., H = 5.1 pCt. Die Formel verlangt 54.5 pCt. C und 5.1 pCt. H.

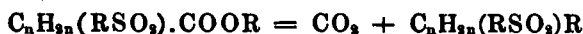
Schmelzpunkt bei 149—150° gefunden wurde¹⁾. Das gleiche, symmetrische Disubstitut resultirt interessanter Weise, wenn mit dem bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. des Monophenylsulfonacetons entstehenden Dibromsubstitut 2 Mol. benzolsulfonsaures Natrium in Alkohol in Wechselwirkung treten, nach Gleichung:



also neben Bromnatrium, Bromwasserstoff und benzolsulfonsaurem Natrium.

Ich habe Hrn. W. Otto von hier veranlasst, sich eingehender in meinem Laboratorium mit der Ermittlung des chemischen Charakters der genannten Sulfonketone zu beschäftigen. Da derselbe die Resultate seiner so gut wie abgeschlossenen Arbeit als Inauguraldissertation zu verwerthen beabsichtigt, aber aus äusseren Gründen innerhalb der nächsten Zeit davon noch Abstand nehmen muss, so erschien es mir angezeigt, eine vorläufige Mittheilung darüber zu veröffentlichen. Ich bemerke noch, dass sowohl das Monophenylsulfonacetone als auch das Disubstitut im wesentlichen sich noch wie Acetone verhalten. So giebt z. B. die erstere Verbindung mit primärem Natriumsulfid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin Verbindungen, die denen ganz analog sind, welche die Acetone mit den gleichen Agentien bilden, wie sie sich auch gegen nascirenden Wasserstoff analog einem Acetone verhält. Durch Einwirkung von paratoluolsulfonsaurem Natrium auf Chloracetone wurde Monotolylsulfonacetone und aus dieser Verbindung auf dem oben angegebenen Wege das Ditolylsulfonacetone erhalten. Beide Verbindungen verhalten sich den entsprechenden Phenylverbindungen ganz entsprechend.

Die Ausgangs meiner oben erwähnten Abhandlung in Aussicht gestellten Versuche, die Ester alkylsulfonirter Fettsäuren bei höherer Temperatur nach Gleichung:



in höhere Sulfone, z. B. den Aethyläther der Phenylsulfonessigsäure in Propylphenylsulfone zu spalten:



haben das gehoffte Resultat nicht ergeben. Ebenso wurde nachgewiesen,

¹⁾ Gefunden C=53.2 pCt., H=4.7 pCt. Berechnet 53.3 pCt. C und 4.1 pCt. H.

das die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(RS)COOH$, wie z. B. die aus Natriumphenylmercaptid und Chloressigäther als Ester resultirende Phenylsulfacetsäure: $CH_2SC_6H_5COOH$, weder beim Erhitzen für sich noch bei Gegenwart von starken Basen ein den alkylsulfonirten Fettsäuren analoges Verhalten zeigen. Näheres über dieses Alles soll bei Gelegenheit der Arbeit über »Sulfonketone« veröffentlicht werden.

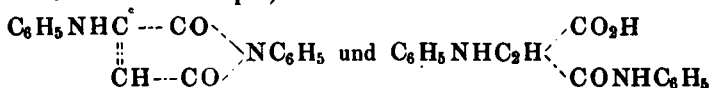
339. Arnold Reissert: Zur Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXVIII.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einer kürzlich von Hrn. Ferd. Tiemann und mir veröffentlichten Notiz: »Ueber Condensationsproducte von β -Anilidosäuren«¹⁾ wurden unter Anderen zwei Substanzen beschrieben, welche bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure entstehen, und welche die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_2$ resp. $C_{16}H_{14}N_2O_3$ besitzen. Ueber die Constitution dieser Verbindungen konnten wir damals noch nichts Bestimmtes mittheilen.

Im letzten Heft dieser Berichte²⁾ veröffentlichte Hr. Arthur Michael eine Abhandlung: »Ueber die Einwirkung des Anilins auf Brommalein- und Chlorfumarsäure«. Aus diesen beiden Säuren, welche bei der Einwirkung des Anilins die nämlichen Producte liefern, erhielt Hr. Michael zwei Körper, welchen er die Formeln



beilegt, und welche er als Anil bzw. als saures Anilid der Phenylamidomaleinsäure bezeichnet.

Bei Vergleichung der nach der Michael'schen Vorschrift gewonnenen Körper mit den von uns dargestellten Verbindungen hat sich die Vermuthung der Identität derselben, welche durch die Uebereinstimmung der empirischen Zusammensetzung sowie der Schmelzpunkte³⁾ nahe gelegt war, bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 622.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1377.

³⁾ Hr. Michael giebt die Schmelzpunkte zu 176° und 230° an, während ich 175° resp. 231° fand.