

siren wurden gut krystallisirte Körper erhalten. Das Kalksalz unterscheidet sich in keiner Weise vom gewöhnlichen gluconsauren Kalk und enthält (aus verdünntem Alkohol) wie dieser 1 Molekül Krystallwasser, das Baryumsalz enthält 3 Moleküle Krystallwasser wie der gluconsaure Baryt und stellt rhomboïdale Blättchen dar, welche dem gluconsauren Baryt zum Verwecheln ähneln. Schliesslich stellte ich noch die Acetylverbindung der Paragluconsäure dar, indem ich dabei in genau derselben Weise verfuhr wie bei der Gluconsäure.

Da der erhaltene Pentaacetylgluconsäureaethylester genau denselben Schmelzpunkt (103.5) zeigte, wie die bestimmte Gluconsäureverbindung, auch in den übrigen Eigenschaften völlig identisch damit ist, so halte ich die Schlussfolgerung für gerechtfertigt, dass die Paragluconsäure nicht existirt und dass Hoenig seinerzeit gewöhnliches gluconsaures Ammonium vor sich gehabt hat. Augenscheinlich hat derselbe damals, als die Darstellung der Gluconsäure¹⁾ noch Schwierigkeiten verursachte, mit geringen Mengen Material arbeiten müssen und deshalb die Krystallisationsfähigkeit der Kalk- und Barytsalze übersehen. Von vornherein musste freilich eine derartige Umlagerung unter dem Einfluss einer kalten Salpetersäure 1.3 in der Gruppe dieser gesättigten Säuren unwahrscheinlich erscheinen.

Ich bin damit beschäftigt, die Gluconsäure weiter zu untersuchen, und habe dieselbe zunächst von neuem oxydirt.

Berlin, im October 1886.

559. K. Krekeler: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Ketone.

(Eingegangen am 13. October.)

Wie ich schon früher (diese Ber. XIX, 674), mittheilte, werden Ketone der aromatischen und der Thiophenreihe mit conc. Schwefelsäure so gespalten, dass Fettsäuren einerseits, aromatische oder Thiophensulfosäuren andererseits entstehen, so erhält man z. B. aus Aethylthiénylketon nach der Gleichung:



Propionsäure und Thiophensulfosäure. Diese Reaction wurde von Muhlert verwerthet, um die bisher nicht zu erhaltenden Sulfosäuren homologer Thiophene zu erhalten (Ber. XIX, 1620).

¹⁾ Gluconsäure stellte sich stets nach dem vortrefflichen von Kiliani und Kleemann angegebenen Verfahren dar.

Allgemein zeigte sich, wie Schleicher¹⁾ und Muhler²⁾ bestätigten, dass Schwefelsäure bei höherer Temperatur die aromatischen Ketone an der Stelle angreift, wo das Fettsäureradikal angehängt ist, und dass dieses entweder als entsprechende Fettsäure abgespalten, oder, wie bei dem Acetophenon ganz zerstört wird. An die Stelle des Fettsäurerestes tritt dann die Sulfogruppe. Zur weiteren Verallgemeinerung obiger Reaction habe ich jetzt auch ein aromatisches Keton von anderer Constitution, nämlich das Benzylmethylketon auf sein Verhalten gegen Schwefelsäure bei höherer Temperatur geprüft. Hier wird gleichfalls das Fettsäureradikal als Fettsäure abgespalten, während an den Benzylrest die Sulfogruppe tritt und Benzylsulfosäure sich bildet.

Als ich noch mit obigen Untersuchungen beschäftigt war, deren ursprüngliches Ziel die Gewinnung von Ketonsulfosäuren gewesen, gelang es Herrn Schleicher, Acetoäthylthiënon,



in eine Sulfosäure überzuführen, indem er nicht mit conc. Schwefelsäure in der Hitze, sondern mit Pyroschwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid in der Kälte arbeitete. Da derselbe seine Arbeit nicht fortführen konnte, Sulfosäuren aromatischer Ketone vom Typus des Acetophenons bislang aber noch nicht bekannt sind, so suchte ich auch andere aromatische Ketone in ihre Sulfosäuren überzuführen und die Eigenschaften derselben näher zu prüfen.

Es zeigte sich, dass es leicht gelingt, aromatische Ketone glatt zu sulfuriren, wenn man dieselben längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt oder auch mit fester Pyroschwefelsäure bei niedrigerer Temperatur kurze Zeit digerirt.

Die so erhaltenen und untersuchten Ketonsulfosäuren bilden alle äusserst leicht lösliche Salze und sie selbst lösen sich in Wasser wie in conc. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe auf.

Ihr Doppelcharakter — als Keton und starke Säure — zeigt sich darin, dass sie, mit Phenylhydrazin behandelt, einerseits das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch den Rest $\text{N}_2 \text{H} \text{C}_6 \text{H}_5$ substituiren, dass aber die so gebildete Sulfosäure sogleich mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin sich zu einem Salz verbindet.

Die so entstehenden salzartigen Verbindungen sind charakteristisch für die Ketonsulfosäuren, sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisiren sehr schön und können daher leicht zur Reinigung der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 661.

²⁾ Diese Berichte XIX, 661.

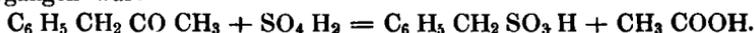
³⁾ Diese Berichte XIX, 661.

Ketonsulfosäuren benutzt werden, da beim Kochen mit Aetzbaryt aus ihnen das Phenylhydrazin wieder abgespalten wird.

Die Wiederabspaltung der ursprünglich angewandten Ketone aus ihren Sulfosäuren gelang nach keiner der bekannten Methoden zur Darstellung der Stammsubstanzen aus deren Sulfosäuren. Es scheint, dass hierbei die Ketone weitergehende Zersetzungen erleiden.

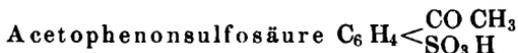
Benzylmethylketon und concentrirte Schwefelsäure.

Benzylmethylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, wurde mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig über einer kleinen Flamme erhitzt, bis eben Reaction eintrat, die sich dann von selbst vollendete. Nachdem das erkaltete Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Wasserdampf behandelt war, so lange das Destillat noch sauer reagierte, wurde aus demselben in bekannter Weise das Bleisalz einer Sulfosäure gewonnen. Dieses wurde in das Natriumsalz übergeführt und letzteres mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid umgewandelt. Das so erhaltene und gereinigte Chlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 92^0 , der mit dem des Benzylsulfosäurechlorides übereinstimmt.¹⁾ Da in dem auf oben beschriebene Weise erhaltenen sauren Destillat sich deutlich grössere Mengen von Essigsäure nachweisen liessen, so folgt, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Benzylmethylketon nach der Gleichung vor sich gegangen war:



Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man Benzylmethylketon mit concentrirter Schwefelsäure nicht brüsk erhitzt, sondern längere Zeit mit derselben auf dem Wasserbade erwärmt, oder wenn man es nur kurze Zeit mit fester Pyroschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Alsdann wird es ohne jede Spaltung in seine Sulfosäure umgewandelt. Eine Analyse des so direct erhaltenen und nicht weiter gereinigten Salzes zeigte einen Bleigehalt von 33.80 pCt. an, während sich für $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2COCH_3 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle)_2$ Pb. 32.70 pCt. berechnet.

0.135 g Substanz gaben 0.0668 g Bleisulfat = 0.0456 g Blei = 33.80 pCt. Blei.



Andauerndes Erhitzen des Acetophenons (circa 12 Stunden) mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade führt

¹⁾ Diese Berichte V, 534.

dasselbe in seine Sulfosäure über. Leichter kann man zu demselben Ziele gelangen, wenn man feste Pyroschwefelsäure anwendet.

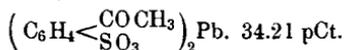
Die Darstellung der Acetophenonsulfosäure geschieht am besten auf folgende Weise: Auf 1 g Acetophenon werden 4 g Pyroschwefelsäure angewandt. In die abgewogene Säure lässt man tropfenweise unter guter Kühlung das Acetophenon einfließen, das sich darin mit intensiv rother Farbe löst. Zur Vollendung der Sulfurirung ist es nöthig, die Mischung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zu erhitzen, wobei die rothe Farbe der Lösung in eine dunkelgrüne übergeht. Führt man das Eintropfen des Acetophenons in die Pyroschwefelsäure nicht unter guter Kühlung und langsam aus, so findet meist eine starke Erhitzung statt, und unter Aufschäumen der ganzen Masse wird das Acetophenon in Benzoësäure und Benzolsulfosäure übergeführt, eine Reaction, die der Einwirkung englischer Schwefelsäure auf Acetophenon bei höherer Temperatur entspricht.¹⁾

Aus der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Lösung der Acetophenonsulfosäure wird dieselbe in bekannter Weise mittelst Bleicarbonat isolirt.

Das acetophenonsulfosaure Blei löst sich mit gelber Farbe sehr leicht in Wasser und wird nach zweimaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol rein erhalten.

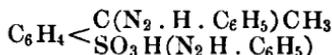
Analyse:

0.1362 g bei 150^o getrocknetes Bleisalz gaben 0.0664 g SO Pb, die 34,03 pCt. Blei entsprechen, während sich für



berechnen.

Acetophenonsulfosäure und Phenylhydrazin,



Aus dem oben beschriebenen Bleisalz lässt sich durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff die freie Sulfosäure leicht erhalten.

Dieselbe ist äusserst hygroskopisch; in Wasser und concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblichgrüner Farbe. Versetzt man ihre ziemlich concentrirte Lösung mit überschüssigem freien Phenylhydrazin und erhitzt nur wenige Minuten auf dem Wasserbade, so entsteht ein sehr reichlicher Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Nachdem derselbe abfiltrirt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt war, bildete er schön weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die sich in Alkohol leicht lösen und sich im feuchten Zustande an der Luft bald dunkel färben.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 678.

Bei der Stickstoffbestimmung der trockenen Verbindung gaben:

0.2455 g Substanz 30,2 cc N bei 16° C. und 748 mm Druck = 0.03476 g N = 14.15 pCt. N.

0.2334 g Substanz gaben 30 cc N bei 16° C. und 748 mm Druck = 0.034416 g N = 14.31 pCt.

Im Durchschnitt also 14.23 pCt. N.

Für $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(N_2 \cdot HC_6H_5)CH_3 \\ SO_3H(N_2 \cdot HC_6H_5) \end{array} \right\rangle$ berechnen sich 14.10 pCt. N.

Bei der Behandlung der Acetophenonsulfosäure mit dem freien Phenylhydrazin war also offenbar einerseits das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch den Rest = $N_2HC_6H_5$ ersetzt und zugleich hatte die so gebildete Sulfosäure sich mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin verbunden und ein Salz gebildet.

Kocht man obige Verbindung nur kurze Zeit mit überschüssigem Aetzbaryt, so werden 2 Moleküle Phenylhydrazin abgespalten und acetophenonsulfosaures Baryum geht in Lösung, wie die Analyse des so erhaltenen Baryumsalzes bewies.

0.2102 g bei 140° getrocknetes Ba-Salz lieferten 0.092 g SO_4Ba = 25.73 pCt. Ba.

Berechnet für $(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} COCH_3 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle)_2 Ba$ = 25.61 pCt. Ba.

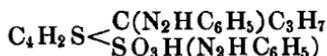
Isobutyrothienonsulfosäure, $C_4H_2S \left\langle \begin{array}{l} COCH(CH_3)_2 \\ SO_3H \end{array} \right\rangle$

In derselben Weise wie Acetophenon lässt sich auch Isobutyrothienon — dessen Untersuchung ja den Ausgangspunkt für meine Arbeit gebildet hatte — in seine Sulfosäure überführen; nur geht hierbei die Sulfurirung mit fester Pyroschwefelsäure schon in der Kälte fast momentan vor sich.

Aus der Isobutyrothienonsäure wurde das Bleisalz dargestellt, das sich äusserst leicht mit gelblichgrüner Farbe in Wasser löst und leicht aus siedendem verdünnten Alkohol umkristallisirt werden kann. Dasselbe verliert alles Wasser erst bei 150°—160°. So getrocknet gaben 0.2246 g Salz 0.1008 g SO_4Pb = 30.66 pCt. Pb.

Für $(C_4H_2S \left\langle \begin{array}{l} COC_3H_7 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle)_2 Pb$ berechnen sich 30.75 pCt. Blei.

Isobutyrothienonsulfosäure und Phenylhydrazin,



Diese Verbindung wurde in genau derselben Weise erhalten, wie die entsprechende Phenylhydrazinverbindung der Acetophenonsulfosäure.

Dieselbe krystallisirt sehr schön in glänzenden Blättchen aus heissem Wasser und ist leicht in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser löslich. Ausgezeichnet ist auch sie, wie die entsprechende Verbindung der Acetophenonsulfosäure dadurch, dass sie sich mit gelblichgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.156 g Substanz 18.4 cc N bei 19° Cu 745 mm Druck = 13.21 pCt.

Berechnet ist für $C_4H_2S \left\langle \begin{array}{l} C(NNH C_6H_5) C_3H_7 \\ SO_3 H (H_2 N N H C_6H_5) \end{array} \right\rangle$ 12.96 pCt. N.

Durch Kochen mit Aetzbaryt wird auch aus dieser Verbindung alles Phenylhydrazin wieder abgespalten und isobutyrothiënon-sulfosaures Baryum erhalten als ein gelbes Salz, welches sich äusserst leicht in Wasser auflöst.

Die Analyse des trockenen Salzes ergab:

0.2102 g Substanz gaben 0.0811 g Baryumsulfat = 0.0477 g Baryum = 22.71 pCt. Baryum.

Berechnet für $(C_4 H_2 S \left\langle \begin{array}{l} CO C_3 H_7 \\ S O_3 \end{array} \right\rangle)_2 Ba$ 22.69 pCt. Baryum.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

560. G. Merling: Ueber die bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehenden Verbindungen. — Neue Synthese von Piperidinderivaten.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 17.2139) habe ich der Gesellschaft über zwei durch Einwirkung von Brom auf das Dimethylpiperidin Hofmann's erhaltene gebromte Verbindungen Mittheilung gemacht, von denen sich die eine unzweifelhaft als ein Ammoniumbromid, die andere als ein bromwasserstoffsäures Salz erwies.

Beim Festhalten an der von A. W. Hofmann gegebenen Formel des Dimethylpiperidins konnte die Bildung des Ammoniumbromids nur durch die Annahme einer molecularen Umlagerung primär gebildeten bromwasserstoffsäuren Monobromdimethylpiperidins gedeutet worden. Auf der anderen Seite aber musste es befremdend erscheinen, dass das neben dem Ammoniumbromid gebildete gebromte bromwasserstoffsäure Salz nicht eine ähnliche Umlagerung in ein Ammoniumbromid erfuhr, wie ich auch damals schon hervorhob.