

Die ausführliche Beschreibung der erhaltenen Phenylhydrazilsäuren, sowie das analytische Beweismaterial sollen später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt; vor allem ist beabsichtigt die Einwirkung aequimolecularer Mengen von Alkoholen und Phenolen auf die Anhydride zweibasischer Säuren zu studiren.

Ich bemerke schliesslich noch, dass ich gemeinschaftlich mit Hrn. Gautier aus

1. Bernsteinsäureanhydrid
2. Monobrombernsteinsäureanhydrid
3. Camphersäureanhydrid

in Chloroformlösung mit aequimolecularen Mengen Anilin die entsprechenden Anilsäuren erhielt.

Bonn, den 19. December 1887.

17. Robert Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

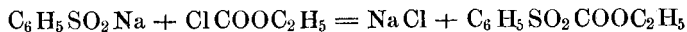
Es existiren bekanntlich drei Kategorien von Ketonsäuren, welche man als α -, β -, γ -Ketonsäuren zu unterscheiden pflegt. Die α -Säuren entsprechen der allgemeinen Formel: $R \cdot CO \cdot COOH$, die β -Säuren der Formel: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder $R \cdot CO \cdot CHR \cdot COOH$, während die als γ -Säuren bezeichneten Verbindungen nach der Formel: $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zusammengesetzt sind. In den α -Ketonsäuren sind die beiden charakterisirenden Gruppen, das Carbonyl- und Carboxylradikal, direct verbunden, in den β -Ketonsäuren hingegen durch ein Methylenradikal oder ein monoalkylirtes Methylen von einander getrennt, in den γ -Säuren durch mehrere Methylenradikale. Die einfachste Säure der ersten Kategorie ist bekanntlich die Acetylameisensäure, die Brenztraubensäure: $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$, die der zweiten Kategorie die Acetylessigsäure: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die nächste homologe Säure derselben Kategorie stellt die Säure dar, welche anstatt des Methylens der Acetessigsäure methylirtes Methylen enthält; es ist dieses die Methylacetylessigsäure oder die α -Acetylpropionsäure; die einfachste Säure der letzten Kategorie endlich ist die mit der α -Acetylpropionsäure isomere β -Acetylpropionsäure, die Lävü-

linsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. In dieser Verbindung trennen zwei Methylenradikale die beiden Radikale von einander, denen die Säure ihren eigenthümlichen, gemischten Charakter verdankt.

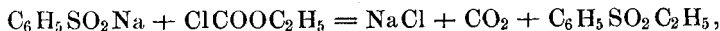
Wie sich nun den Ketonen die Sulfone an die Seite stellen lassen, dem Dimethylketon z. B. das Dimethylsulfon, so existiren den Ketonensäuren vergleichbare schwefelhaltige Verbindungen. Es sind das die Säuren, welche als Alkylsulfonsubstitute der Säuren der aliphatischen Reihe betrachtet und dem entsprechend, wie J. V. Claesson zuerst experimentell durch die Synthese der Phenylsulfonacetsäure aus benzolsulfinsaurem Kalium und monochloressigsäurem Kalium nachgewiesen hat¹⁾, durch Einwirkung der Alkalisalze der Monohalogensubstitute der Fettsäuren auf die gleichen Salze der organischen Sulfinsäuren dargestellt werden können. Nachdem in der letzten Zeit die Kenntnisse über diese den Ketonensäuren vergleichbaren alkylsulfonirten Säuren durch eine Reihe von experimentellen Arbeiten die erforderliche Erweiterung erfahren haben, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, erscheint es angezeigt, den Parallelismus zwischen beiden Klassen von Verbindungen einer eingehenden Besprechung zu unterziehen. Das soll in Nachstehendem geschehen.

I. Alkylsulfonirte Fettsäuren der Formel: $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{COOH}$.

Unsere Kenntnisse über dieser Kategorie angehörende Verbindungen sind ausserordentlich dürftig, so dass es hier an dem thatsächlichen Materiale zur vollen Erkennung der etwa zwischen ihnen und den entsprechenden Ketonensäuren stattfindenden Analogien gebricht. Die einfachste, der Acetylameisensäure entsprechende schwefelhaltige Säure mit einem der Reihe der aromatischen Verbindungen angehörenden Alkyle würde die Phenylsulfonameisensäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{COOH}$ sein. Der schon vor Jahren von mir im Verein mit A. Rössing unternommene Versuch²⁾, den Aethylester dieser Säure, worin Sulfuryl und Carboxyl direct verbunden sind, durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Chlorameisensäureäther (Chlorkohlensäureester) nach Gleichung:



darzustellen, ergab bekanntlich, dass dabei im wesentlichen nach Gleichung:



also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, der mit dem Aethylphenylsulfon isomere Ester der Benzolsulfinsäure entsteht, dass nur sehr geringe

¹⁾ Ueber Darstellung von Sulfonacetsäuren. Diese Berichte XIV, 833.

²⁾ Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren; Diese Berichte XVIII, 2493.

Mengen der Verbindungen gemäss der ersten Gleichung in Wechselwirkung treten.

Dass in der That in dem Reactionsproducte ausser Benzolsulfinsäureäther eine kleine Menge von Phenylsulfonameisensäureester enthalten war, durfte aus dem Verhalten des Productes bei der Verseifung entnommen werden, wie auch die elementare Zusammensetzung desselben stets auf einen geringen Gehalt an Phenylsulfonameisensäureäther hindeutete. Wurdenämlich das Estergemisch einige Zeit mit siedendem Wasser behandelt, so ergab sich unter Abscheidung von sogen. Benzoldisulfoxyd eine Flüssigkeit, worin, ausser Alkohol und Benzolsulfinsäure, eine Verbindung enthalten war, die beim Eindampfen der Lösung, nach dem Uebersättigen mit kohlenstoffsaurem Aetznatron, bis zur Trockne, in Kohlensäure und Benzolsulfinsäure zerfiel, also nur Phenylsulfonameisensäure sein konnte. Was nun die Beständigkeit dieser einfachsten Verbindung der Reihe der α -Säuren in freiem Zustande anbelangt, so darf aus dem Umstande, dass das Estergemisch selbst beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 110° keine Spur von Kohlensäure lieferte, obschon dabei völlige Verseifung eintrat, gefolgert werden, dass sich die Phenylsulfonameisensäure zum mindesten nicht grade leicht in ihre Componenten, Kohlensäure und jenes nicht mehr den Ketonen, sondern den Aldehyden vergleichbare Hydrür der Gruppe $C_6H_5SO_2$, d. i. Benzolsulfinsäure, spaltet¹⁾.

Die der Phenylsulfonameisensäure analog constituirte einfachste Ketonsäure, die Brenztraubensäure, lässt sich unter Umständen in völlig analoger Weise in Kohlendioxyd und das Hydrür der Gruppe $CH_3.CO$, d. i. Acetaldehyd, spalten. Das ist der Fall, wenn man die Ketonsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° erhitzt, wie F. Beilstein und E. Wiegand nachgewiesen haben²⁾.

II. β -Alkylsulfonirte Fettsäuren der Formel $R.SO_2.CH_2.COOH$ und $R.SO_2.(CHR).COOH$.

Die positiven Kenntnisse über die zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen gestatten den Schluss, dass in denselben Verbindungen von einem Charakter vorliegen, welcher dem der β -Ketonsäuren durchaus vergleichbar ist. Wie diese sich von denen der α -Reihe wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie nur in Form ihrer Ester beständig

¹⁾ Ich bemerke soeben, dass der Satz auf S. 2502 in der citirten Abhandlung: Beiträge u. s. w., welcher mit den Worten anhebt: »Zu ihrer Charakterisirung vermögen wir aber noch« durch Auslassung des Wortes »schwer« zwischen den Worten »verhältnissmässig« und »in Kohlensäure« in unliebsamer Weise verstümmelt worden ist.

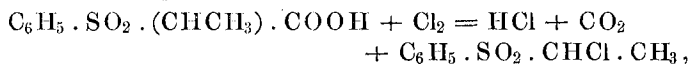
²⁾ Ueber eine neue Bildungsweise der Brenztraubensäure. Diese Berichte XVII, 840.

sind, in freiem Zustande hingegen leicht Zersetzung in Kohlendioxyd und Acetone erleiden, die freie Acetylessigsäure z. B. sich ausnehmend leicht in Kohlendioxyd und Dimethylketon spaltet, so bedingt bei den entsprechenden schwefelhaltigen Säuren die Trennung des Sulfuryls von dem Carboxyl durch ein Methylene oder ein monoalkylirtes Methylene die Neigung eines analogen Zerfalls in Kohlendioxyd und Sulfone. Wird z. B. die einfachste Säure dieser Kategorie mit einem der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe angehörenden Reste, die Phenylsulfonessigsäure, der trockenen Destillation unterworfen, so spaltet sie sich fast glatt in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon: $C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CO_2 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, und in analoger Weise zersetzen sich die krystallwasserhaltigen Salze der Verbindung in Carbonate und Sulfon schon beim Erhitzen auf wenig über 100^0 , indem sie den zur Bildung des Sulfons erforderlichen Wasserstoff dem Krystallwasser entlehnen, wie von mir schon vor längerer Zeit nachgewiesen wurde¹⁾. Auch die aus α -Chlorpropionsäure und Benzolsulfinsäure dargestellte α -Phenylsulfonpropionsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot (CH \cdot CH_3) \cdot COOH$, worin Sulfuryl und Carboxyl durch ein methyirtes Methylene getrennt sind, spaltet sich leicht beim Erhitzen mit Kali in Carbonat und Aethylphenylsulfon, wie unter gleichen Bedingungen die entsprechende α -Acetylpropionsäure in kohlen-saures Salz und Methyläthylacetone zerfällt.

Die Neigung der alkylsulfonirten Säuren der β -Reihe, sich in Kohlendioxyd und Sulfone zu zerlegen, zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Halogene in augenfälliger Weise. Lässt man auf die wässrige Lösung der Säuren oder ihrer Salze Chlor oder Brom einwirken, so entwickelt sich sofort Kohlendioxyd unter Bildung von Substituten der entsprechenden Sulfone. So giebt z. B. Phenylsulfonessigsäure bei Einwirkung von Chlor, nach Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + Cl_2 = HCl + CO_2 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2Cl,$$

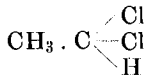
das Monochlor-substitut des Methylphenylsulfons, die α -Phenylsulfonpropionsäure, unter gleichen Bedingungen, gemäss der Gleichung:



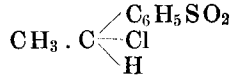
eine Verbindung neben Salzsäure und Kohlen-säure, welche als Aethyliden-

¹⁾ Vergl. meine Abhandlung: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ in diesen Berichten XVIII, 154. Keins der von mir dargestellten krystallwasserhaltigen Salze der Phenylsulfonacet-säure liess sich entwässern ohne Sulfonbildung; ja selbst das an sich schon wasserfreie Silbersalz der Säure liefert bei höherer Temperatur, allerdings in Folge einer complicirten Zersetzung, Methylphenylsulfon als wesentlichstes Zer-setzungsproduct. Vergl. R. Otto und W. Otto: Zur Kenntniss der Sulfon-ketone im Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 401.

chlorid aufgefasst werden kann, dessen eines Chloratom durch $C_6H_5SO_2$ ersetzt ist:



Aethylidenchlorid.



Aus α -Phenylsulfonpropionsäure
entstehendes Substitut.

Dieses Substitut ist isomer mit dem Körper, welcher aus dem Monophenylsulfonäthylalkohol, dem von mir gemeinschaftlich mit Damköhler ¹⁾ dargestellten Producte der Einwirkung von Kali auf Aethylendiphenyldisulfon:



sich durch Ersatz des Hydroxyls durch ein Chloratom erzeugen lässt, einer Verbindung, die den Charakter des Chlorids eines primären Alkohols besitzt ²⁾.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Acetylessigsäure.

Den soeben beregten Thatsachen gegenüber musste, bei der Analogie zwischen den β -alkylsulfonirten Fettsäuren und den β -Ketonensäuren, angenommen werden, dass auch diese sich durch Einwirkung von Chlor oder Brom keineswegs in Substitute verwandeln lassen, sondern unter Abspaltung von Kohlendioxyd Substitute von Ketonen geben würden. Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussetzung und somit eine weitere Analogie zwischen den beiden Körperklassen dargethan.

Behandelt man Acetylessigsäure, die genau nach dem Vorgange von M. Ceresole ³⁾ aus Acetessigäther dargestellt wurde, in wässriger Lösung unter Abkühlung derselben mit Chlor, so tritt sofort Kohlensäureentwicklung ein, und es scheidet sich ein wasserunlöslicher, flüssiger Körper ab, der nach Entstehung und Eigenschaften nur Chloraceton sein kann. Als keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand,

¹⁾ Zur Kenntniss der Disulfone; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXX, 171 und 321.

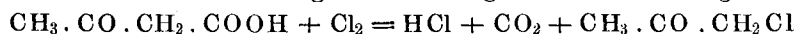
²⁾ Die hier in Betracht kommenden Thatsachen wurden auf meine Veranlassung kürzlich von Hrn. Engelhardt ermittelt. Sie werden von diesem zum Gegenstand einer Inaug.-Dissertation gemacht und demnächst in einer Fachzeitschrift ausführlich dargelegt werden, neben den Resultaten anderer Versuche, die den Zweck verfolgten, das Verhalten von sulfinsäuren Alkalisalzen gegen Dihalogensubstitute von Verbindungen der Reihe von Fettkörpern klarzustellen, welche, wie das Aethylidenchlorid die Substituenten mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthalten.

³⁾ Ueber die Acetessigsäure; diese Berichte XV, 1871.

wurde das in Wasser unlösliche, ausserordentlich stechend riechende Product gesammelt, mit schwach sodahaltigem Wasser gewaschen und zu seiner Identificirung mit einer alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium erwärmt. Unter Abscheidung von Chlornatrium entstand eine Verbindung, welche an ihrem bei 57° liegenden Schmelzpunkte, wie den sonstigen Eigenschaften als das neuerdings von mir gemeinschaftlich mit W. Otto näher untersuchte ¹⁾ Monophenylsulfonaceton:



erkannt wurde. Somit reagirt das Chlor gemäss der Gleichung:



auf die Acetessigsäure. Der etwa zu machende Einwand, dass bei der in Rede stehenden Reaction zunächst die Acetessigsäure sich in Kohlendioxyd und Aceton spalten und aus diesem dann erst das Chloraceton hervorgehen könne, wird dadurch entkräftet, dass schon die erste Blase Chlor, die in die kalte Lösung der Säure eintritt, Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Chloraceton bedingt, sowie auch dadurch, dass — wie ein besonderer Versuch zeigte — beim längeren Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Dimethylketon, in der Kälte und im zerstreuten Lichte, kein Chloraceton entstand ²⁾.

Wie durch Chlor, so wird auch durch Brom schon in der Kälte und sofort die freie Acetessigsäure in wässriger Lösung unter Abscheidung von Kohlendioxyd in wasserunlösliches Bromaceton übergeführt. Zu seiner Identificirung wurde dasselbe in Alkohol mit benzolsulfinsaurem Natrium behandelt. Dabei entstand neben Bromnatrium bei 57° schmelzendes, aus Wasser in kleinen atlasglänzenden Blättchen krystallisirendes Monophenylsulfonaceton.

Endlich möge als Beweis für die Analogie zwischen den β -alkylsulfonirten Säuren und den Ketonsäuren der gleichen Kategorie noch darauf hingewiesen werden, dass sich nach den Untersuchungen von A. Michael, G. Palmer und A. Comey ³⁾ z. B.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem.; a. a. O.

²⁾ Bei Behandlung von unter Wasser befindlichem Acetessigsäureäthyläther mit Chlor entstand, wie aus dem Ester unter gleichen Bedingungen bei Wasserausschuss, im wesentlichen nur bei $205-207^{\circ}$ siedender Dichloracetessigsäureäther. Wie Substitute des Acetessigäthers, so scheinen nach übrigens noch nicht völlig abgeschlossenen Versuchen von Engelhardt auch Substitute des Phenylsulfonacetsäureäthers existenzfähig zu sein. Jod scheint auf Acetessigsäure nicht einzuwirken. Eine mit einer kleinen Menge des Halogens versetzte ätherische Lösung der Säure behielt innerhalb mehrerer Tage ihre ursprüngliche braune Färbung.

³⁾ Diese Berichte XIV, 2300; XVIII, Ref. 380.

in dem Phenylsulfonessigsäureäther successive die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe, wie die der gleichen Gruppe in dem Acetessigsäureester, durch eine äquivalente Menge von Natrium ersetzen lassen. Die Leichtigkeit, womit sich der Phenylsulfonessigsäureäthyläther meinen Beobachtungen zufolge in kalter Kalilauge löst, deutet bereits auf die Bildung solcher salzartigen Verbindungen schon unter jenen Bedingungen hin.

III. γ -Alkylsulfonirte Fettsäuren der Formel:
 $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Im völligen Gegensatz zu den Verbindungen der β -Ketonsäuregruppe stellen die γ -Ketonsäuren ausserordentlich beständige Verbindungen dar. So lässt sich z. B. die einfachste unter diesen, die β -Acetylpropionsäure, unzersetzt destilliren, wird von Brom¹⁾ in ätherischer Lösung in ein Dibromsubstitut verwandelt und giebt erst bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch hauptsächlich Kohlendioxyd und Essigsäure.

Die einfachste der diesen γ -Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Säuren, mit aromatischem Radikale, ist die β -Phenylsulfonpropionsäure, welche bislang noch nicht beschrieben wurde. Um dieselbe auf ihr Verhalten gegen Agentien prüfen und daraus Schlüsse auf etwa stattfindende Analogien mit der Lävulinsäure ziehen zu können, schien die Darstellung der Verbindung angezeigt.

β -Phenylsulfonpropionsäure: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Darstellung. Man erhält die Säure leicht aus β -Jodpropionsäure²⁾ und Benzolsulfinsäure. Moleculare Mengen der Verbindungen werden in Wasser mit kohlenbarem Natrium neutralisirt, worauf man die Lösung anfangs im Wasserbade eindampft und schliesslich, wenn keine Wasserdämpfe mehr entweichen, über freiem Feuer unter Umrühren noch kurze Zeit bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, mit der Vorsicht, dass die dickölige Masse nicht stellenweise überhitzt wird. Nun nimmt man diese in Wasser auf, übersättigt mit Salzsäure, lässt sieden, um etwa vorhandene unzersetzte Sulfinsäure in Sulfonsäure und unlösliches Disulfoxyd zu zerlegen, filtrirt nöthigenfalls und bringt zur Krystallisation. Anfangs scheidet sich meistens durch Jod bräunlich gefärbte β -Phenylsulfonpropionsäure ab, während das weit leichter lösliche Kochsalz in der Mutterlauge bleibt. Das Roh-

¹⁾ C. Hell und E. A. Kehler: Ueber die Einwirkung des Broms auf Lävulinsäure; diese Berichte XVII, 1981.

²⁾ Nach der kürzlich veröffentlichten Methode von V. Meyer (diese Berichte XIX, 3294) am zweckmässigsten darzustellen.

product wird durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt¹⁾.

Die Ausbeute ist fast quantitativ. 40 g Jodpropionsäure z. B. lieferten 40 g rohe Phenylsulfonpropionsäure, gegenüber 42.9 g, d. i. die theoretische Ausbeute²⁾.

0.3043 g der auf diese Weise dargestellten Phenylsulfonpropionsäure gaben bei der Verbrennung 0.5596 g Kohlensäure und 0.1270 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50.5	50.2 pCt.
H	4.7	4.6 »

Eigenschaften. Die β -Phenylsulfonpropionsäure bildet, aus Wasser oder Weingeist, worin sie in der Hitze reichlich löslich ist, abgeschieden, glasglänzende Tafeln mit schräger Endfläche, an den Kanten schief auslöschend, also dem monoklinen oder triklinen Systeme angehörig; durch Parallelverwachsung mehrerer Tafeln entstehen häufig säulenförmige Gruppen. In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich, etwas reichlicher in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123—124^o. Erhitzt man sie bis zur Destillation, so tritt Geruch nach schwefeliger Säure und Mercaptan auf, und es bleibt eine schmierige Masse, die grösstentheils in wässrigem Natriumcarbonat unlöslich ist, dagegen sich in Aether löst. Diese Lösung hinterlässt aber beim Eindunsten keine krystallisirbare Substanz.

Kaliumsalz. Die syrupöse wässrige Lösung des Salzes erstarrt im Exsiccator zu einer langfaserigen Masse, die in Wasser ausnehmend löslich ist, weit weniger in absolutem Alkohol. Aus der heiss gesättigten Lösung in wasserfreiem Weingeist scheidet sich das Salz beim Erkalten in langen, stark glasglänzenden, hygroskopischen, durchsichtigen, farblosen Nadeln mit fast pyramidalen Begrenzung ab³⁾, welche $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthalten, die beim Erhitzen bis auf 100^o, wobei das Salz ohne sich zu zersetzen schmilzt, entweichen.

	Gefunden im lufttrocknen Salze	Bor. für $1\frac{1}{2}$ H ₂ O
H ₂ O	9.5 bezw. 9.4	9.7 pCt.

¹⁾ Etwa in der Lösung der Säure enthaltenes Jod lässt sich leicht durch Siedenlassen derselben verflüchtigen.

²⁾ Sämmtliche Jodpropionsäure wird übrigens wohl niemals in das Phenylsulfonsubstitut überzuführen sein, denn regelmässig wird die anfangs neutrale Lösung der beiden Salze beim Eindunsten sauer, was auf eine Nebenzersetzung der Jodpropionsäure hinzudeuten scheint.

³⁾ Wo das Salz unter dem Mikroskope parallele Kanten zeigte, fand mein Hr. College Kloos stets orientirte Auslöschung; daher hat es den Anschein, als wenn die Krystalle, von denen Messungen übrigens kaum ausführbar sein würden, rhombisch ist.

Gefunden im entwässerten Salze	Berechnet
Ka 15.6	15.5 pCt.

Baryumsalz. Aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer gummiartigen Masse hinterbleibend, die in Wasser leicht löslich ist.

Ammoniumsalz. Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung der Säure wird beim Eindunsten sauer und hinterlässt eine leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse.

Aethylester. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhalten. Ein dickes, gelbliches, geruchloses Oel, welches mit Alkohol, wie auch mit Aether mischbar ist und in Wasser sich nicht löst. Durch Behandlung von β -Jodpropionsäureäthyläther mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol unter gewöhnlichem Drucke, wie auch im geschlossenen Rohre bei 100°, scheint die Verbindung nur in ganz untergeordneten Mengen zu entstehen. Hier wie dort resultirte unter starkem Sauerwerden der Flüssigkeit ein in Wasser und auch in wässriger Sodalösung unlösliches dickliches Oel — beim Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohre unzweifelhaft neben reichlichen Mengen Aethyläthers — welches bei seiner Verseifung nur minimale Mengen von β -Phenylsulfonpropionsäure gab.

Der zu den Versuchen benutzte β -Jodpropionsäureester war durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf β -Jodpropionsäure dargestellt worden. Er siedete constant, aber unter geringer Abscheidung von Jod, zwischen 200 und 202°, annähernd übereinstimmend mit der Angabe von Wichelhaus¹⁾, wonach die Verbindung bei 200°, und mit der von L. Wolff²⁾, wonach dieselbe bei 202° sieden soll. Der von Lewkowitsch³⁾ durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von β -Jodpropionsäure mit Salzsäure erhaltene Ester, der zwischen 160 und 170° siedete, ist hiernach jedenfalls kein reines Product gewesen.

Nach einer von Hrn. Dr. W. Otto gütigst ausgeführten Elementaranalyse gaben 0.3026 g meines Productes 0.2915 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser und 0.440 g desselben 0.4531 g Jodsilber.

	Theorie	Versuch
C	26.3	26.3 pCt.
H	4.0	4.2 »
J	55.7	55.7 »

¹⁾ Diese Berichte I, 25.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 128.

³⁾ Darstellung von Nitrofettsäuren Journ. für prakt. Chem. (N. F.) XX, 159.

Nach W. Otto besass der Ester bei 15⁰ das specifische Gewicht 1.6789. Henry fand dasselbe zu 1.707.¹⁾

Amid. Aus dem Aether durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak dargestellt. In heissem Wasser, auch in Alkohol leicht lösliche, bei 123—124⁰ schmelzende Tafeln oder Säulen von nicht sehr ausgesprochenem Perlmutterglanz. Auslöschung orientirt. Durch das Flächenpaar, wonach die Krystalle langgestreckt sind, erblickt man ein höchst symmetrisches Axenbild, die Mittellinien senkrecht zu diesem Flächenpaar. Die Krystalle gehören hiernach dem rhombischen Systeme an (Kloos).

Verhalten gegen Chlor und Brom.

Während, wie oben angegeben wurde, die α -Phenylsulfonpropionsäure in wässriger Lösung durch Chlor leicht in Kohlendioxyd und ein Substitut des Aethylphenylsulfons übergeführt wird, wirkt das Agens auf die isomere Verbindung sogar unter günstigeren Bedingungen, bei Gegenwart von Jod, nicht ein. Ebenso Brom. Aus einer mit 1 Molekül desselben versetzten wässrigen Lösung der β -Phenylsulfonpropionsäure krystallisirte, nachdem sie mehrere Tage im geschlossenen Rohre auf etwa 100⁰ erwärmt war, beim Verdunsten nur wieder unveränderte Säure heraus.

Verhalten gegen Kali. Auch gegen dieses Agens zeigt die β -Phenylsulfonpropionsäure zum Unterschiede von der entsprechenden α -Säure, wie von den β -Ketonsäuren, eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Nachdem das Kaliumsalz der Säure einige Stunden unter Zusatz von überschüssigem Kali auf etwa 180⁰ erhitzt war, konnte der wässrigen Lösung der anscheinend ganz unverändert gebliebenen Masse durch Aether nichts entzogen werden. Sulfonbildung hatte also nicht stattgefunden. Beim Erhitzen der Masse im geschlossenen Rohre auf etwa 280⁰ scheint völlige Zersetzung einzutreten. Der Rohrinhalt roch entschieden nach Benzol und entwickelte beim Uebergiessen mit salzsäurehaltigem Wasser Geruch nach schwefliger Säure und auch Mercaptan.

Verhalten gegen Wasserstoff in statu nascendi. Gegen Wasserstoff verhält sich die β -Phenylsulfonpropionsäure wie die α -Verbindung und die anderen derselben Reihe angehörenden β -alkylsulfonirten Fettsäuren. Zink und Salzsäure veränderten die Säure auch bei tagelanger Einwirkung nicht, wogegen Natriumamalgam dieselbe inner-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXI, 128. Die Temperatur, auf welche sich die Angabe bezieht, findet sich in der Abhandlung nicht.

halb verhältnissmässig kurzer Zeit, unter Abspaltung der Gruppe $C_6H_5SO_2$ als sulfinsaures Salz reducirte.

Die im Vorstehenden entwickelten Thatsachen gestatten die folgenden Regeln als Schlussfolgerungen.

Alkylsulfonirte Fettsäuren mit aromatischem Alkyle, worin SO_2 und $COOH$ direct mit einander verbunden (Phenylsulfonameisensäure) oder durch zwei Methylenradikale getrennt sind (β -Phenylsulfonpropionsäure), lassen sich schwer oder nicht in Kohlendioxyd und Sulfone bezw. Sulfinssäure spalten.

Alkylsulfonirte Fettsäuren mit aromatischem Alkyle, in welchen die beiden charakterisirenden Radikale durch ein Methylen oder ein monoalkylirtes Methylen getrennt sind (Phenylsulfonessigsäure bezw. α -Phenylsulfonpropionsäure), unterliegen leicht der Sulfonspaltung.

Jene Säuren entsprechen demnach den der Ketonspaltung nicht oder schwer zugänglichen α - bezw. γ -Ketonsäuren, diese hingegen stellen sich den leicht in Kohlendioxyd und Acetone zerlegbaren β -Ketonsäuren an die Seite ¹⁾.

Die Arbeiten über die der Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen werden fortgesetzt. Zunächst soll das Verhalten derselben gegen Stickstofftrioxyd, Salpetersäure und Hydrazin untersucht werden. Es wird beabsichtigt, dabei auch alkylsulfonirte Fettsäuren mit dem Radikale eines der Paraffinreihe angehörenden Kohlenwasserstoffs (z. B. Aethylsulfonessigsäure) in den Kreis der Untersuchung hereinzuziehen und diese auf die alkylsulfonirten Butter-säuren auszudehnen.

¹⁾ Vergl. die Arbeit von M. Ceresole (a. a. O.), worin zuerst die Gesetzmässigkeiten präcisirt worden sind, nach welchen sich das beregte Verhalten der verschiedenen Ketonsäuren regelt. Hiernach sind auch diejenigen dieser Verbindungen, worin Carbonyl und Carboxyl durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest getrennt vorkommen, wie die Benzoyl-benzoesäure, beständiger Art.