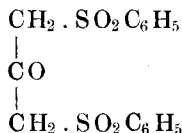


keineswegs das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, d. i. das Triphenylsulfoneimethylaceton, sondern Diphenylsulfonaceton:



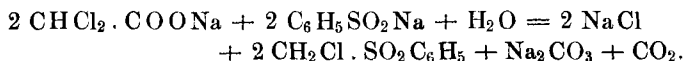
natürlich neben Bromnatrium und benzolsulfonsaurem Natrium¹⁾.

113. Robert Otto: Zur Kenntniss des Methylenchlorphenylsulfons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 27. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der in der vorigen Mittheilung besprochenen Versuche hat Hr. Engelhardt auch einige andere Reactionen zur Kenntniss des Methylenchlorphenylsulfons, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, studirt, über welche hier kurz berichtet werden soll.

Das Methylenchlorphenylsulfon, welches sich bildet bei Reduction des Dichlorsubstitutes (mittelt Natriumalkoholat), das seinerseits, wie oben schon mitgeteilt wurde, aus der Phenylsulfonessigsäure durch Behandlung mit Chlor in wässriger Lösung entsteht, lässt sich am bequemsten aus äquimolecularen Mengen von dichloracetsaurem Natrium und benzolsulfinsaurem Natrium durch Erhitzen derselben in wässriger Lösung darstellen. Beim Eindunsten der Flüssigkeit wird dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd bald alkalisch und scheidet demnächst das in kaltem Wasser fast unlösliche Methylenchlorphenylsulfon ab. Die Reaction vollzieht sich gemäss der Gleichung:



Die Verbindung, welche sich aus in Kohlenstofftetrachlorid gelöstem Methylphenylsulfon durch Behandlung mit Chlor bei gewöhn-

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 401. Aehnlich scheint sich auch das Dichlorsubstitut des Acetessigäthers: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ gegen sulfinsaure Salze zu verhalten. Ueber diese Reaction hoffe ich ebenfalls bald berichten zu können.

licher Temperatur und im zerstreuten Lichte nicht bildete¹⁾, löst sich in heissem Weingeist reichlich und krystallisirt daraus in Blättchen, welche bei 52° schmelzen.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. Während die Monosulfone durch dieses Agens bekanntlich nicht verändert werden, wirkt dasselbe sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung auf Methylchlorphenylsulfon ein.

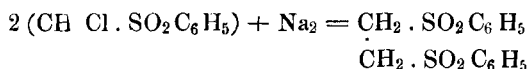
Als eine alkoholische Lösung des Substitutes einige Tage mit Natriumamalgam erwärmt worden war, enthielt dieselbe kein unverändertes Substitut, vielmehr war dieses unter Bildung von Chlornatrium in benzolsulfinsaures Natrium — nachgewiesen durch Ueberführung in Thiophenol mittelst mit Zink und Schwefelsäure — und ein anderes, nicht isolirtes, gasförmiges Reductionsproduct — muthmaasslich Aethylen oder Dimethyl — übergeführt worden.

In saurer Lösung wurde durch nascenten Wasserstoff das Methylchlorphenylsulfon glatt in Methylphenylsulfon verwandelt.

Nach etwa 4-tägiger Behandlung einer alkoholischen Lösung des Substitutes mit Zink und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur war die Reduction zu bei 87–88° schmelzendem Methylphenylsulfon vollendet.

Verhalten von Natrium und Natriumamalgam gegen Methylchlorphenylsulfon bei Ausschluss von Wasser.

Versuche, d. s. Methylchlorphenylsulfon im Sinne der Gleichung:



durch Natrium oder Natriumamalgam in Benzol zu Aethylendiphenylsulfon zu condensiren, waren erfolglos.

Das Chlorsubstitut blieb in dem einen wie in dem anderen Falle unverändert.

¹⁾ Auch ein Bromsubstitut des Methylphenylsulfons konnte durch Behandlung des Sulfons innerhalb Benzol mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Sonnenlichte nicht dargestellt werden.