

179. Robert Otto und Wilhelm Otto:
 Weitere Beiträge zur Kenntniss der Analogien zwischen alkyl-
 sulfonirten Fettsäuren und Ketonsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 13. März.)

In einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns nachgewiesen, dass die alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Alkylen, worin SO_2 und COOH direct mit einander verbunden oder durch 2 Methylenradikale getrennt sind, insofern sich analog den der Ketonspaltung schwer oder nicht zugänglichen α -bezw. γ -Ketonsäuren verhalten, als sie sich schwer oder nicht in Kohlendioxyd und Sulfinsäuren bezw. Sulfone spalten lassen, wogegen sich diejenigen jener Säuren, worin die beiden specifischen Radikale durch ein Methylen oder ein monoalkylirtes Methylen getrennt werden, den β -Ketonsäuren an die Seite stellen, weil sie, wie diese leicht in Kohlendioxyd und Ketone zerfallen, sich ebenso leicht in Kohlendioxyd und Sulfone zerlegen lassen.

Um nun Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob diese Gesetzmässigkeiten auch Platz greifen bei alkylsulfonirten Fettsäuren mit Alkylen, welche der Methanreihe angehören, haben wir eine Anzahl derartiger Verbindungen dargestellt und auf ihr in Betracht kommendes Verhalten untersucht. Es mögen im Nachstehenden die Ergebnisse dieser Versuche einen Platz finden.

I. Aethylsulfonacetsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Ueber diese in die Reihe der den β -Ketonsäuren vergleichbaren β -alkylsulfonirten Fettsäuren gehörende Verbindung liegen bereits einige Angaben von P. Claesson vor. Sie entsteht aus der Aethylthioglykolsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat²⁾, ihr Aethyläther bei Einwirkung von Chloressigäther auf äthylsulfinsaures Natrium³⁾.

Der von uns auf letzterem Wege, durch Erhitzen äquimolecularer Mengen der Verbindungen in Alkohol am Rückflusskühler während einiger Tage dargestellte Ester bildete ein dickliches, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches, wie der Phenylsulfonacetsäureester, sich

¹⁾ R. Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren; diese Berichte XXI, 89.

²⁾ Bull. de la société chimique de Paris XXIII, 447.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] XV, 223.

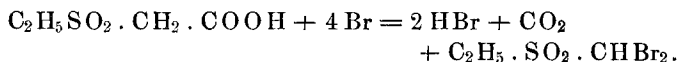
schon in der Kälte in concentrirter Kalilauge unter Erwärmung auflöste und dann dadurch schnell verseift wurde. Die aus der alkalischen Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure durch Aether aufgenommene freie Aethylsulfonacetsäure bildete einen dicken, farblosen und geruchlosen Syrup, der beim Erhitzen im Paraffinbade zwischen 180 und 190° sich unter lebhaftem Aufschäumen in Kohlendioxyd und ein Sulfon zerlegte, welches sich als identisch erwies mit dem von E. Beckmann¹⁾ durch Oxydation des Methyläthylsulfids dargestellten, bei 36° schmelzenden Methyläthylsulfon: $\text{CH}_3\text{S O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Das Natriumsalz der Aethylsulfonacetsäure war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirte aus siedendem, etwa 90procentigem Alkohol in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche nach Kloos stark chromatisch polarisirten und in der Diagonale der rhombischen Fläche auslöschten. In absolutem Alkohol war das Salz, selbst bei Siedhitze, nur wenig löslich. Sowohl das aus absolutem Alkohol, als auch das aus 90procentigem erhaltene Salz erwies sich krystallwasserfrei.

	Berechnet	Gefunden im lufttrockenen Salze.	
Na	13.2	13.3	13.2 pCt.

Schon beim Erhitzen des wasserfreien Salzes für sich auf etwa 130° zersetzt sich dasselbe unter Bildung von Natriumcarbonat und Methyläthylsulfon. Völlig glatt findet diese Sulfonspaltung statt, wenn man das Salz unter Zusatz von freiem Aetzkali nur einige Zeit im Wasserbade erwärmt.

Auch gegen Brom verhält sich die Aethylsulfonacetsäure völlig analog der Phenylsulfonacetsäure. Wie diese dadurch unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Dibromsubstitut des Methylphenylsulfons, so wird jene unter gleichen Bedingungen in Kohlendioxyd und das Dibromsubstitut des Methyläthylsulfons übergeführt:



Wenn man eine wässrige Lösung der freien Säure oder deren Natriumsalz bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Brom versetzt, so verschwindet dieses fast sofort und es scheidet sich unter Kohlen-säureentwicklung ein Oel aus, welches in der Kälte erstarrt und aus heissem Alkohol, worin es reichlich löslich ist, in stark glasglänzenden, bei 54° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die aus dem Dibromsubstitut des Methyläthylsulfons bestehen. Der Process ist beendigt, wenn die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, d. h. auf 1 Mol. der Säure 4 Atome Brom zugefügt wurden. Ein Mehr von Brom bleibt ausser Reaction. Bei Anwendung von 2 Atomen Brom entsteht

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] XVII, 455.

ebenfalls, indem die Hälfte der Säure ausser Reaction bleibt, nur das Dibromsubstitut.

0.4161 g desselben gaben 0.2064 g Kohlensäure ¹⁾.

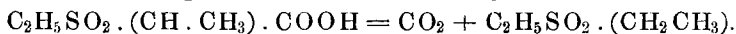
0.2091 g gaben 0.2957 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
C ₃	13.5	13.5 pCt.
H ₆	2.3	— »
Br ₂	60.2	60.2 »
S	12.0	— »
O ₂	12.0	— »
	100.0	

Durch Zink und Salzsäure wurde die Aethylsulfonacetsäure schnell unter Bildung von Aethylmercaptan reducirt, zum Unterschiede von den alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Radicalen, welche durch dieses Agens keine Veränderung erleiden, nur durch in alkalischer Lösung sich entwickelnden Wasserstoff, Natriumamalgam, unter Abspaltung der Gruppe RSO₂, schliesslich als Mercaptid, zersetzt werden.

II. α -Aethylsulfonpropionsäure, C₂H₅SO₂ . (CH . CH₃) . COOH.

Auch diese Säure verhält sich analog den der Reihe der β -Keton-säuren entsprechenden β -alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Alkylen. Ihr Aethylester entsteht, aber nicht eben leicht, beim Erhitzen äquimolecularer Mengen von α -Chlorpropionsäureäther und äthylsulfinsaurem Natrium in Weingeist am Rückflusskühler ²⁾. Er bildet ein ganz schwach ätherisch riechendes, gelbliches, dickflüssiges Oel, welches selbst bei -10^0 noch nicht starr wird, in Wasser unlöslich ist und in jedem Verhältnisse mit Aether und Alkohol gemischt werden kann. Mittelst concentrirter Kalilauge war die Verbindung ausnehmend leicht verseifbar — sie löste sich darin sofort und schon in der Kälte. Die aus der alkalischen Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Schwefelsäure aufgenommene freie Säure bildete ein dickliches, geruchloses, schwach gelb gefärbtes Oel, welches mit Wasser und Alkohol mischbar war. Bei etwa 200^0 zersetzte sich die α -Aethylsulfonpropionsäure in Kohlendioxyd und Diäthylsulfon:



Das auf diesem Wege erhaltene Sulfon war identisch mit dem u. A. aus Aethylsulfid durch Oxydation entstehenden, und wie jenes bei 70^0 schmelzendem Sulfon.

¹⁾ Die Wasserbestimmung ging verloren.

²⁾ Dem Reactionsproducte etwa nach beigemengter α -Chlorpropionsäure-ester lässt sich durch Erwärmen desselben im Wasserbade in offener Schale unschwer verflüchtigen.

Die gleiche und in diesem Falle völlig glatte Spaltung erfuhr die Säure beim Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Rohre auf etwa 150°

Das bei dieser Gelegenheit von uns dargestellte Natriumsalz der α -Aethylsulfonpropionsäure blieb aus der wässrigen Lösung als sehr leicht, auch in Weingeist, lösliche gummiartige Masse zurück. Aus der wässrigen Lösung wurde das Salz durch Kalilauge ölig abgeschieden.

Durch Einwirkung von Brom auf die concentrirte wässrige Lösung der α -Aethylsulfonpropionsäure schied sich ein Oel aus, welches auf Zusatz von Natriumcarbonat sich leicht wieder löste. Der alkalischen Flüssigkeit konnte durch Aether nichts entzogen werden. Beweis dafür, dass das Brom, wenn überhaupt, lediglich substituierend, aber nicht gleichzeitig spaltend, unter Bildung von gebromtem Sulfon und Kohlendioxyd, eingewirkt haben konnte. Wir bemerken hier, dass ebenso die der α -Aethylsulfonpropionsäure entsprechende Phenylsulfonpropionsäure nach Versuchen des Hrn. Engelhardt, über welche bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden soll, durch Einwirkung von Brom und auch von Chlor nur in Substitute verwandelt wird, keineswegs aber einer Sulfonspaltung unterliegt.

III. β -Aethylsulfonpropionsäure, $C_2H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Aequimoleculare Mengen von β -Jodpropionsäure und äthylsulfinsaurem Natrium wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Unter Bildung von Jodnatrium resultirte in etwa 3 Stunden eine mit Wasser klar mischbare Flüssigkeit, welcher, nach dem Verjagen des Alkohols und Uebersättigen mit Salzsäure, Aether ein stark jodhaltiges Oel entzog, das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch erstarrte und aus der unreinen β -Aethylsulfonpropionsäure bestand. Zu ihrer Reinigung wurde die Säure in wässrige Lösung übergeführt und diese bis zur Entfärbung im Sieden gehalten; die Verbindung hinterblieb aus der farblosen Flüssigkeit beim Verdunsten im Wasserbade in Gestalt einer faserig-krystallinischen Masse, die nach dem Pressen zwischen Papier durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine, lebhaft glasglänzende Blättchen lieferte¹⁾, welche in Alkohol und auch in Aether sehr leicht löslich waren und bei 112° schmolzen²⁾.

¹⁾ Oder schief auslöschende Aggregate; an den isolirten Individuen, welche Zwillinge sind, beobachtete mein College Dr. Kloos Begrenzungen durch parallele Krystallkanten; die optische Orientirung liegt schief gegen die begrenzenden Kanten.

²⁾ Auffallender Weise schmilzt auch die α -Phenylsulfonpropionsäure fast bei derselben Temperatur, bei 112—113°.

Das Natriumsalz der β -Aethylsulfonpropionsäure war in Wasser und auch in Weingeist sehr leicht löslich. Die siedend heiss gesättigte Lösung des Salzes in absolutem Alkohol erstarrte beim Erkalten zu einem Brei kleiner glasglänzender Blättchen. Natronlauge schied das Salz aus seiner wässrigen Lösung ölförmig ab.

Die Säure wurde nun mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkali längere Zeit auf etwa 150° erhitzt; sie blieb unverändert, und der wässrigen Lösung der Masse konnte durch Aether nichts entzogen werden; erst bei 200° trat tiefere Zersetzung, unter Bildung von propionsaurem und auch schwefligsaurem Salz ein. Auch beim Destilliren für sich zersetzte sich ein grosser Theil der Säure tiefer, unter Bildung von Mercaptan, Schwefligsäure und anderen nicht näher untersuchten Producten.

Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass die der einfachsten unter den γ -Ketonsäuren, der Lävulinsäure, vergleichbare äthylsulfonirte Fettsäure, in welcher zwei Methylengruppen die beiden typischen Radikale trennen, ebenso wenig wie die β -Phenylsulfonpropionsäure, der Sulfonspaltung zugänglich ist.

Um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob das Gesetz der Sulfonspaltung auch bei höheren Gliedern der Reihe, der den β -Ketonsäuren entsprechenden alkylsulfonirten Fettsäuren Platz greift, haben wir schliesslich noch die:

IV. α -Phenylsulfonnormalbuttersäure,
 $C_6H_5SO_2 \cdot (CH \cdot C_2H_5) \cdot COOH$,

in den Bereich unserer Untersuchungen hereingezogen. Es hat sich dabei ergeben, dass auch diese Säure, worin die beiden specifischen Radikale durch ein äthylirtes Methylen von einander getrennt sind, leicht der Sulfonspaltung unterliegt.

Zur Darstellung der Säure wurde auf folgende Weise verfahren:

Eine Lösung äquimolecularer Menge von α -Monobromnormalbuttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$ ¹⁾ und Benzolsulfinsäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann über freiem Feuer eingedampft, so zwar, dass die dabei saure Reaction annehmende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch Natriumcarbonat neutralisirt wurde. Schliesslich wurde die dunkelbraune und nach Pyrotraubensäure riechende trockene Masse noch einige Zeit auf etwa 100° erwärmt, dann in Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure übersättigt. Dieser Flüssigkeit entzog nun Aether die α -Phenylsulfonbuttersäure, im wesentlichen nur neben Benzolsulfinsäure. Zur Beseitigung

¹⁾ Siedepunkt $145-160^{\circ}$ bei $40-60$ mm. Nach Friedel und Machuca soll die Säure bei gewöhnlichem Drucke zwischen 212 und 217° sieden. (Ann. Chem. Pharm. CXX, 283.)

der letzteren wurde der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser aufgenommen und bis zur völligen Zersetzung der Sulfinssäure in Disulfoxyd und Sulfonsäure gekocht. Nach Beseitigung des wasserunlöslichen Disulfoxyds entzog Aether der wässrigen Flüssigkeit nur die α -phenylsulfonirte Buttersäure. Diese hinterblieb aus der ätherischen Lösung anfangs in Gestalt einer syrupösen Masse, die nach und nach krystallinisch erstarrte. Diese wurde nach dem Abpressen zwischen Papier in ganz verdünntem Weingeist aufgenommen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation gebracht. So wurde die Säure in Gestalt stark glasglänzender Nadeln erhalten, die nach Beobachtungen von Hrn. Kloos öfters eine Begrenzung durch zwei stumpfe Endflächen zeigen und parallel zu ihrer Längserstreckung auslöschen, also möglicherweise rhombisch sind. Die rauhe Begrenzung der Flächen macht eine Messung der Krystalle unmöglich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $123\text{--}124^{\circ}$. Sie sind leicht in Aether und Alkohol, weniger in Wasser löslich ¹⁾.

Baryumsalz. Bleibt aus der wässrigen Lösung als gummiartige Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist, in absoluten Alkohol sich nicht löst. Das Salz ist wasserfrei.

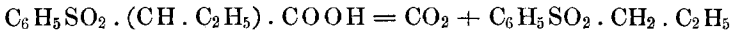
¹⁾ Die Ausbeute an Säure war eine sehr schlechte; wahrscheinlich weil der grösste Theil des Natriumsalzes der Brombuttersäure für sich zersetzt wird, worauf schon das oben erwähnte Sauerwerden der Salzlösung hindeutet.

Im Anschluss an diesen Versuch haben wir auch benzolsulfin-saures Natrium auf das Natriumsalz der α -Dibromnormalbuttersäure (vergl. R. Otto, Synthese der Xeronsäure aus α -Dibromnormalbuttersäure; Ann. Chem. Pharm. CCXXXII. 272) einwirken lassen. Nachdem von dem Einen von uns nachgewiesen worden war, dass sich benzolsulfin-saures Natrium und α -dichlorpropionsaures Natrium in wässriger Lösung zu Chlornatrium, Natriumcarbonat, Aethylendiphenylsulfon und Aethylidenchlorphenylsulfon: $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, umsetzen (vgl. R. Otto: Ueber Einwirkung der Alkalisalze dihalogensubstituierter Säuren der aliphatischen Reihe auf die gleichen Salze von Sulfin-säuren, diese Berichte XIX, 1835) schien das Studium der etwa zwischen jenen Verbindungen stattfindenden Reaction angezeigt zu sein. Der Versuch, bei welchem wir in wässriger Lösung auf das sulfin-saure Salz (2 Mol.) das dibrombuttersaure Salz (1 Mol.) einwirken liessen, ergab, dass keine wesentliche Wechselwirkung zwischen den Verbindungen stattfand; die neutrale Salzlösung ward nach kurzem Erwärmen sauer, und wurde die neutrale Reaction durch Zusatz von Natronlauge hergestellt, so nahm die Lösung bei weiterem Erwärmen bald wieder saure Reaction an. Als schliesslich die Lösung neutral blieb, entzog ihr Aether nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, ausser einer grossen Menge unveränderter Benzolsulfin-säure, nur eine minimale Menge eines bromfreien, bei $79\text{--}80^{\circ}$ schmelzenden krystallinischen Körpers. Der Versuch wurde unter Anwendung von etwa 20 g Dibrombuttersäure angestellt. Es scheint hiernach, als wenn unter den obwaltenden Verhältnissen das dibrombuttersaure Salz für sich zersetzt wird.

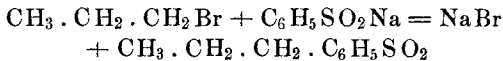
Gefunden im lufttrockenen Salze ¹⁾	Berechnet
Ba 23.5	24.0 pCt.

Natriumsalz. Bleibt aus wässriger Lösung amorph zurück. Die Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Kalilauge das Salz ölig ab.

Bei der Destillation zerlegt sich die α -Phenylsulfonbuttersäure gemäss der Gleichung:



in Kohlendioxyd und Normalpropylphenylsulfon. Dieses krystallisirte aus verdünntem Weingeist in Aggregaten von perlmutterglänzenden Blättchen oder Schüppchen, die bei 44° schmolzen, in Alkohol, auch in Benzol reichlich löslich waren und sich selbst in siedendem Wasser nur wenig lösten. Das Sulfon erwies sich als identisch mit dem synthetisch aus Normalpropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium, durch Erhitzen in Alkohol am Rückflusskühler nach Gleichung:



dargestellten Sulfon ²⁾.

Noch leichter, schon bei 100°, erleidet die Phenylsulfonbuttersäure die Sulfonspaltung bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali:

Brom wirkte bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck auf eine wässrige Lösung der Säure nicht ein. Nachdem eine solche mit dem Agens mehrere Tage gestanden hatte und dann durch gelindes Erwärmen von dem Brom befreit war, entzog ihr Aether nur unveränderte Säure.

Die in Vorstehendem entwickelten Thatsachen gestatten den sicheren Schluss, dass die den β - und γ -Ketonsäuren vergleichbaren alkylsulfonirten Fettsäuren, welche der Methanreihe angehörende Alkyle enthalten, den früher nur für die gleichen Säuren mit aromatischen Alkoholradikalen aufgestellten Gesetzen unterworfen sind; sie berechtigen aber wohl auch ohne experimentellen Beweis zu der Annahme, dass ebenso die der α -Reihe angehörenden Säuren der Formel $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{COOH}$ mit Alkoholradikalen der Sumpfgasreihe sich den entsprechenden Verbindungen mit aromatischen Alkylen, die Aethylsulfonameisensäure z. B. der Phenylsulfonameisensäure, analog verhalten.

Giebt man diesen Analogieschluss zu, so erlangt das Eingangs dieser Abhandlung ausgesprochene Gesetz der Sulfonspaltung ausnahmslos für alle Kategorien der den Keton-säuren entsprechenden schwefelhaltigen Säuren Gültigkeit.

¹⁾ Aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol gefällt.

²⁾ Das aus Isopropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellte Isopropylphenylsulfon: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$ bildete ein gelbliches dickflüssiges Oel, welches bei -10° noch nicht erstarrte.