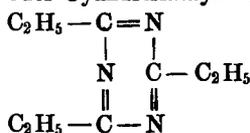


Bereits im Jahre 1887 habe ich in einer im Journ. f. prakt. Chem. **36**, S. 78—98, mit Karl Voigt veröffentlichten Abhandlung »Zur Kenntniss des starren α -Dichlorcyanäthyls; Ueberführung desselben in das mit dem Kyanäthin isomere Cyanurtriäthyl« u. a. nachgewiesen¹⁾, dass das bei der Chlorirung des Propionitrils neben dem flüssigen Dichlorpropionitril entstehende starre, polymere Dichlorsubstitut durch Reduction mittelst Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung in eine bei 193—195⁰ siedende Verbindung von der Zusammensetzung des Cyanäthyls übergeführt werden kann, und dieses Reductionsproduct nach Dampfdichte, Bildung und Verhalten gegen Salzsäure, wodurch es glatt in Ammoniak und Propionsäure zerfällt, mit völliger Bestimmtheit als Tricyantriäthyl oder Cyanurtriäthyl von der Formel:



angesprochen.

Hiernach ist die Behauptung der genannten Herren, dass die bei ihrer interessanten Synthese erhaltenen Verbindungen der neuen, bislang vergeblich gesuchten Reihe der normalen Tricyanide angehören, eine irrthümliche.

Ich bemerke noch, dass ich mir die Untersuchung des Cyanurtriäthyls ausdrücklich vorbehalten habe, und dass Hr. Dr. Tröger dementsprechend dieselbe seit einiger Zeit bereits fortgesetzt hat.

284. Robert Otto und Adelbert Rössing:

Zur Frage nach dem Verhalten der Halogenverbindungen von Alkoholradikalen gegen die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers.

[Aus dem chem. Labor. d. techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

Im weiteren Verfolg der Untersuchungen des Einen von uns²⁾ über die Analogien zwischen den Ketonsäuren und den alkylsulfonirten Fettsäuren schien es angezeigt, mittelst der Natriumverbindung der Ester dieser Säuren die Synthese höherer Glieder der Reihe zu ver-

¹⁾ Ein Referat über diese Abhandlung findet sich in diesen Berichten **XX**, R. 551.

²⁾ R. Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren, diese Berichte **XXI**, 89. — R. Otto und W. Otto: Weitere Beiträge

suchen, ähnlich wie man bekanntlich durch Einwirkung der Halogenverbindungen von Alkylen auf Natracetsäureester zu Alkylsubstituten dieser gelangt. Solche Versuche mussten um so aussichtsvoller erscheinen, als A. Michael im Verein mit A. M. Comey ¹⁾ bzw. G. M. Palmer ²⁾ bereits über einige derartige Synthesen Bericht erstattet hatte. Da nun aber keiner der einschlägigen zahlreichen Versuche den erwarteten Erfolg hatte, d. h. die Ersetzbarkeit des Metallatoms des Natriumphenylsulfonacetsäureesters durch Alkoholradikale oder Säureradikale darthat ³⁾, so blieb zur Lösung des Widerspruchs mit den Michael'schen Angaben nur übrig, auf dessen ursprüngliche synthetische Versuche zurückzugreifen und dieselben zu wiederholen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse mögen im Nachstehenden so kurz wie angänglich mitgeteilt werden.

Natriumphenylsulfonacetsäureester und Jodäthyl bzw. Bromäthyl.

Zu einer Lösung von 1 g Natrium in absolutem Alkohol fügten Michael und Palmer eine ebensolche von 10 g Phenylsulfonacetsäureäthyläther, setzten der Flüssigkeit, welche nun die Natriumverbindung des Esters enthielt, 6.8 g Jodäthyl hinzu und erhitzen im Kolben am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, wozu 5—6 Stunden erforderlich waren. Dann verdunsteten sie den Alkohol, gossen den Rückstand in kaltes Wasser und krystallisierten das Wasserunlösliche, eine bald krystallinisch erstarrende Masse, aus verdünntem Alkohol um. Es ergaben sich rhombische Prismen, welche bei 62° schmolzen, und reichlich in Aether, Benzol und Essigäther, mässig in Ligroin löslich waren. Ihr Schwefelgehalt stimmte zu der Formel: $C_6H_5SO_2 \cdot CH \cdot C_2H_5 \cdot COOC_2H_5$, liess dieselben also als den Ester der Phenylsulfonäthylacetsäure erscheinen. Dem entsprechend lieferte die Verbindung bei der durch Erhitzen mit alkalischem Kali auf 140° bewirkten Sulfonspaltung bei 45° schmelzen-

zur Kenntniss der Analogien zwischen alkylsulfonirten Fettsäuren und Keton-säuren, diese Berichte XXI, 992.

¹⁾ Ueber einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigsäureäthers. Amer. chem. Journ. V, 116—119. J. A. diese Berichte XVI, 2300.

²⁾ Einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigsäureäthers. Amer. chem. Journ. VII, 65—71. Diese Berichte XVIII, Ref. 380.

³⁾ Ueber diese Versuche wird demnächst der Eine von uns ausführlichen Bericht erstatten. Hier möge nur kurz noch erwähnt werden, dass es z. B. unter den verschiedensten Bedingungen nicht hat gelingen wollen, Acetylchlorid, Benzolsulfonchlorid, Chlorkohlensäureäther mit der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthers in der angedeuteten Weise in Reaction zu bringen.

des Propylphenylsulfon: $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2$ ¹⁾). Dagegen gab die Lösung der Aethylverbindung in Alkohol, mit äquimolecularen Mengen von Natriumäthylat und Jodäthyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt, unveränderten Aethylphenylsulfonessigsäureester.

a) Genau entsprechend dem Vorgange von Michael und Palmer erhitzten wir 1 g Natrium, 10 g Phenylsulfonessigsäureester und 6.8 g Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler. Die Anfangs nur sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit nahm bald eine stärkere alkalische Reaction an, wurde aber nicht schon nach 5—6 Stunden, sondern erst nach einigen Tagen neutral. Als sie dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade grösstentheils vom Alkohol befreit war, schied Wasser aus ihr ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 88° schmelzende Blättchen lieferte, die alle Eigenschaften und auch die elementare Zusammensetzung des Methylphenylsulfons besaßen.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$	Gefunden
C 53.9	53.6 pCt.
H 5.1	5.3 »

b) Zu den gleichen Resultaten gelangten wir, als eine alkoholische Lösung von 1 g Natrium mit 10 g Phenylsulfonacetsäureester und etwa dem $1\frac{1}{2}$ fachen der theoretisch erforderlichen Menge von Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt wurde, wozu es etwa 4 Tage bedurfte. Auch in diesem Falle fällte Wasser aus der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit ein schnell erstarrendes Product, welches lediglich aus Methylphenylsulfon bestand.

c) Als bei einem dritten Versuche 10 g der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodäthyl etwa nur 2 Tage in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, zeigte sich, dass die dann noch stark alkalische Lösung reichliche Mengen von regenerirtem Phenylsulfonacetsäureester enthielt. Dieser konnte aus der Flüssigkeit nach dem Entfernen des Uebermaasses von Alkohol mit Wasser als ein bald erstarrendes Product gefällt werden, welches aus Alkohol in bei 45° schmelzenden Prismen krystallisirte, durch Erhitzen mit Kali in Methylphenylsulfon gespalten wurde, unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol und Kaliumcarbonat, bei vorsichtig geleiteter Verseifung aber neben Alkohol bei 112° schmelzende Phenylsulfonacetsäure gab.

¹⁾ Das von uns (a. a. O.) durch Sulfonspaltung aus α -Phenylsulfonbuttersäure dargestellte Normalpropylphenylsulfon schmolz bei 44° , wie das synthetisch aus benzolsulfinsaurem Natrium und Normalpropylbromid erzeugte.

Nach diesen Versuchsergebnissen blieb nur die Annahme, dass das Jodäthyl unter den gegebenen Bedingungen gar nicht in Reaction mit der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters getreten war, dass diese vielmehr für sich zunächst zu Aetznatron und Phenylsulfonacetsäureester zerlegt wurde, wovon letzterer dann weiter auf dem Wege der Verseifung in phenylsulfonacetsaures Salz und dieses durch Sulfonspaltung in Methylphenylsulfon und Carbonat zerfallen musste. Das schliessliche Verschwinden der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit war dann die Folge einer zwischen dem Jodäthyl und dem Carbonat sich vollziehenden Wechselwirkung.

Die Stichhaltigkeit dieser Annahmen wurde nun durch folgende weitere Versuche bewiesen:

Einige Gramm der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters¹⁾ wurden in Wasser gelöst und im Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs neutrale Flüssigkeit zeigte schon nach einer Viertelstunde eine schwache, aber deutlich erkennbare alkalische Reaction und reagirte nach zweistündigem Kochen stark alkalisch. Aether entzog derselben nunmehr reichlich bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon. Aehnlich verhielt sich eine alkoholische Lösung des Phenylsulfonnatracsäureesters beim Erhitzen.

Eine wässrige, absichtlich etwas freie Phenylsulfonacetsäure enthaltende, deutlich saure Lösung von phenylsulfonacetsaurem Natrium wurde beim Erhitzen im Kolben am Rückflusskühler bald neutral, dann mehr und mehr alkalisch. Aether entzog der ungefähr 2 Tage erhitzten und nun reichlich Natriumcarbonat enthaltenden Flüssigkeit eine ansehnliche Menge von Methylphenylsulfon (Schmp.: 89°). Ebenso verhielt

¹⁾ Vermischt man nicht zu verdünnte, alkoholische Lösungen äquimolecularer Mengen von Phenylsulfonacetsäureester und Natriumäthylat, so gesteht sehr bald das Ganze zu einem voluminösen Brei weisser Nadeln der Natriumverbindung, die man nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung des etwa vorhandenen Ueberschusses von Aether oder Alkoholat im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ohne dass sie Zersetzung erleiden, trocknen kann. Uebereinstimmend mit den Angaben von Michael und Comey ist die Verbindung in Wasser leicht löslich, und giebt die wässrige Lösung beim Ansäuern einen Niederschlag des ursprünglichen Esters. Erhitzt man die alkoholische Lösung der Natriumverbindung allmählich, so erstarrt sie zu einer Gallerte, wie auch schon Michael und Comey fanden. Wird die Natriumverbindung mit Säuren behandelt («when treated with acids»), so — sagen die genannten Autoren — solle ein Product entstehen, welches nicht mit dem ursprünglichen Aether identisch sei und näher studirt werden müsse. Dieses Product wird wahrscheinlich nichts weiteres als Phenylmethylsulfon gewesen sein, das aus dem regenerirten Ester nach der Verseifung auf dem Wege der Sulfonspaltung recht wohl bei Gegenwart von Säuren unter geeigneten Bedingungen sich bilden kann.

sich eine alkoholische Lösung von phenylsulfonacetsaurem Natrium beim Erhitzen.

Durch diese Versuche wird, unter Berücksichtigung des Ergebnisses des weiter oben unter c erörterten, unzweifelhaft dargethan, dass beim Erhitzen in alkoholischer Lösung für sich die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters unter Austritt des Natriums als Hydroxyd zunächst Phenylsulfonacetsäureester regenerirt, dass dieser dann weiter zu Phenylsulfonacetsäuresalz verseift und endlich, entgegen früheren Annahmen¹⁾, in Sulfon gespalten wird.

Wenn es somit aufgegeben werden musste, das Natrium des Phenylsulfonnatracettsäureesters durch Aethyl bei Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol zu ersetzen, blieb noch übrig, die Substitution bei Ausschluss von Wasser zu versuchen. Aber auch die unter diesen veränderten Bedingungen angestellten Versuche hatten den gewünschten Erfolg nicht, bewiesen vielmehr, dass Jodäthyl, wie auch Bromäthyl, und Phenylsulfonnatracettsäureester bei Ausschluss von Wasser sich indifferent gegen einander verhalten.

Einige Gramm trockenen Phenylsulfonnatracettsäureesters wurden im geschlossenen Rohre mit dem mehrfachen Volumen Jodäthyl zunächst mehrere Stunden auf 100°, dann, als keine Reaction eintrat, auf 120°, und als auch bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattfand, auf 140 — 150° erhitzt. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen beide Verbindungen allerdings etwas auf einander eingewirkt hatten, aber nicht in dem gewünschten Sinne. Der Inhalt der Röhre enthielt nämlich reichliche Mengen freien Jods und hinterliess nach dem Verdunsten des Jodäthyls bei der Behandlung mit Wasser wenig Methylphenylsulfon.

Bromäthyl wirkte ebenfalls auf die Natriumverbindung des Esters nicht ein, selbst nicht unter Druck und bei etwa 125°.

Natriumphenylsulfonacetsäureester und Jodallyl.

Bei der Einwirkung von Allyljodid auf den Natracetäther unter gleichen Bedingungen wie bei den oben besprochenen Versuchen entstand nach Michael und Palmer das Aethylderivat, welches aus Alkohol in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 64.5° krystallisirte, in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich, in heissem Wasser unlöslich war. Bei der Behandlung mit Aetzkali resultirten aus diesem Producte weisse Nadeln, welche keiner Analyse unterworfen

¹⁾ Dass in concentrirten Lösungen von alkylsulfonsauren Alkalisalzen bei Gegenwart von freiem Aetzkali Sulfonspaltung stattfindet, wie beim Erhitzen der trockenen, krystallwasserhaltigen Salze bei Ausschluss von freiem Aetzkali, hatte der Eine von uns schon längst beobachtet. (Diese Berichte XVIII, 154.)

wurden. Allylsulfon konnten nach der Ansicht der genannten Autoren diese Krystalle jedenfalls nicht sein, weil das auf synthetischem Wege von ihnen erhaltene Allylsulfon ein nicht krystallisirendes Oel darstellte.

Aequivalente Mengen von Jodallyl und Phenylsulfonnatracetester von uns wurden in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, wobei die anfangs neutrale Flüssigkeit mehr und mehr alkalische Reaction annahm, ohne dass der Geruch nach Jodallyl an Intensität abnahm. Als sie nach sechstägigem Erhitzen noch stark alkalisch reagirte und nach wie vor nach Jodallyl roch, wurde der Weingeist verdunstet und mit Wasser versetzt. Es schied sich ein bald krystallinisch werdendes Oel aus, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des Methylphenylsulfons zeigte.

Natriumphenylsulfonacetsäureester und Benzylchlorid.

Michael und Comey versetzten die alkoholische Lösung der aus 10 g des Esters dargestellten Natriumverbindung mit 5 g Benzylchlorid und erhitzen auf dem Wasserbade. Es erfolgte bald Abscheidung von Chlornatrium. Nach einigen Stunden wurde der Alkohol verdunstet. Das zurückbleibende Oel, mit Wasser behandelt, erstarrte krystallinisch. Beim Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol wurden weisse bei 95—96° schmelzende Prismen erhalten, deren Analyse zu der Formel: $C_6H_5SO_2 \cdot CH \cdot C_6H_5CH_2 \cdot COOC_2H_5$ stimmende Zahlen gab, wonach die Verbindung als das Monobenzylsubstitut des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers angesehen werden musste. Aus dieser Verbindung, die sich durch alkoholisches Kali zu Alkohol, Wasser, Zimmtsäure und Benzolsulfinsäure verseifen liess, wurde nun durch Einwirkung von Natriumäthylat ein Mononatriumsubstitut und aus diesem von Michael und Palmer durch Behandlung mit Benzylchlorid in Alkohol das bei 118° schmelzende Dibenzylderivat des Phenylsulfonessigsäureesters erhalten, welches mit kaustischem Kali in Benzolsulfinsäure und Benzylzimmtsäure: $C_6H_5 \cdot CH : (CH_2C_6H_5) \cdot CO_2H$ zerfiel.

Genau nach dem Vorgange von Michael und Comey lösten wir 10 g Phenylsulfonacetsäureester in absoluten Alkohol, fügten eine gleiche Lösung von 1 g Natrium und dann 5.5 g Benzylchlorid hinzu und erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit ward bald alkalisch und blieb dieses auch nach 8tägigem Erhitzen. Sie wurde nun eingedunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen. Es schied sich ein bald krystallinisch werdendes Oel ab, welches aus Methylphenylsulfon bestand. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol wurde die Verbindung in reiner bei 89° schmelzenden Form erhalten.

Hiernach müssen wir es den HH. Michael, Comey und Palmer überlassen, die Widersprüche, welche in den Ergebnissen ihrer und unserer Versuche liegen, auf ihren Grund zurückzuführen.

**285. Robert Otto und Adelbert Rössing:
Kleine Mittheilungen.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

**I. Ueber das Verhalten des Phenylsulfonylnatriumacetat-
äthyläthers bei der trockenen Destillation.**

Michael und Comey¹⁾ geben nur an, dass die Natriumverbindung des Phenylsulfonylacetatäthers beim Erhitzen ein bei 85° schmelzendes Sublimat liefert. Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung besprochenen Versuche haben wir das Verhalten der in Rede stehenden Natriumverbindung bei höherer Temperatur eingehender untersucht und gestatten uns in dieser Beziehung Nachstehendes mitzutheilen.

Bei etwa 160° verfärbt sich die Natriumverbindung des Phenylsulfonylacetatäthers, bei 210° etwa tritt starke Braunfärbung ein. Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so resultirt ein dickliches Oel unter Hinterlassung einer kohligen, Schwefelnatrium und Carbonat enthaltenden Masse.

Das übergegangene Oel (Ö), welches gelblich gefärbt war und theilweise erstarrte, wurde unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Was mit den Wasserdämpfen überging, roch entschieden nach Phenylmercaptan. Um dieses zu entfernen, wurde das Product mit wässrigem Kali geschüttelt. Die Lösung des so entstandenen Mercaptids schied an der Luft Krystalle von Phenyldisulfid ab (Schmelzpunkt 60°). Das in Kalilauge Unlösliche, den bei weitem grösseren Theil des mit den Wasserdämpfen übergegangenen Antheils des Oels ausmachend, bestand im wesentlichen aus Phenylsulfid mit etwas Aethylphenylsulfid. Dementsprechend erwies sich das daraus durch Oxydation mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltene Product als ein Gemenge von bei 128° schmel-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. V, 116; diese Berichte XVI, 2300.