

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 Phenylsulfonnatriacet säure-
äthyläthers bei der trockenen Destillation.**

Michael und Comey¹⁾ geben nur an, dass die Natriumverbindung des Phenylsulfonacet säureesters 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 Phenylsulfonessigäthers, 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 übergang, 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.

zudem Sulfobenzids: $(C_6H_5)_2SO_2$, und bei 42° schmelzendem Aethylphenylsulfons: $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} SO_2$, welches durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnte.

Das mit den Wasserdämpfen nicht Uebergegangene des ursprünglichen Oeles (Ö), die Hauptmenge desselben bildend, bestand hauptsächlich aus Methylphenylsulfon. Dieses liess sich aus dem Product leicht durch Aufnehmen desselben in verdünntem Alkohol in reinen bei 89° schmelzenden Krystallen gewinnen. Das von Michael und Comey als Zersetzungsproduct der Natriumverbindung erhaltene, bei 85° schmelzende Sublimat wird unreines Methylphenylsulfon gewesen sein.

II. Ueber das Verhalten der Natriumsalze der Dibromhydrozimmtsäure und Benzolsulfinsäure gegeneinander in Alkohol.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über die Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Phenylsulfonnatracsäureester interessirte es uns auch, aus hier gleichgültigen Gründen, zu entscheiden, ob sich in der Dibromhydrozimmtsäure die Bromatome durch das Radikal $C_6H_5SO_2$ ersetzen und so eine Diphenylsulfonhydrozimmtsäure darstellen liesse. Zu dem Zwecke liessen wir auf das Natriumsalz jener Säure (1 Mol.) in alkoholischer Flüssigkeit benzolsulfinsaures Natrium (2 Mol.) einwirken, am Rückflusskühler und im Wasserbade.

Nach 4 Tagen wurde der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es blieb ein gelbes, aromatisch riechendes Oel in reichlicher Menge ungelöst, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach der Verdunstung des Aethers scheiden sich aus dem Oele sehr geringe Mengen eines schwefelhaltigen, krystallinischen Körpers ab, welcher gegen 192° zu einer harzigen Masse erweichte, aber bei 230° noch nicht völlig schmolz. Dieser Körper gab beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die bekannten Farbenreactionen des Phenyldisulfids und ähnlicher Verbindungen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit bestand im wesentlichen aus zwischen 219 und 221° siedendem α -Bromstyrol; die ausgeätherte wässrige neutrale Flüssigkeit trat nach der Uebersättigung mit Salzsäure an Aether ein festweiches Product ab, welches ausser wesentlichen Mengen von Zimmtsäure, Benzolsulfinsäure und nicht näher untersuchte schwefelhaltige und auch schwefelfreie Körper enthielt.

Hiernach darf angenommen werden, dass das Sulfinsäuresalz mit dem Natriumsalz der Dibromhydrozimmtsäure nicht in unmittelbare Reaction getreten war, dass dieses vielmehr zunächst für sich Zersetzung erfahren hatte. Schon von Fittig und Kast ist nämlich

nachgewiesen worden, dass das Natriumsalz der Säure beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Kohlensäure, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure, Phenylacetaldehyd und α -Bromstyrol zerlegt wird, und dass sich ebenso unter denselben Bedingungen die freie Säure spaltet¹⁾.

**286. Robert Otto und Julius Tröger: Synthese von Keton-
säuren durch Einwirkung von Säurechloriden auf Propionitril
bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.**

(Vorläufige Mittheilung.)

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

(Eingegangen am 7. Juni.)

Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Säurechloriden und Benzonitril entstehen, wie kürzlich in diesen Berichten mitgetheilt wurde, Tricyanide von Alkoholradicalen²⁾, aus Benzonitril und Acetylchlorid z. B. resultirt Methyl-diphenyltricyanid.

Aus einem Gemische von Nitrilen der Fettsäuren und Chloranhydriden derselben bilden sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsprechend der Gleichung:

$$C_n H_{2n+1} . CN + C_n H_{2n-1} O . Cl = HCl + C_n H_{2n} . C_n H_{2n-1} O . CN,$$

unter Abspaltung von Salzsäure Nitrile von Ketonensäuren.

Wenn man in ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Propionitril und Propionylchlorid, welches sich zweckmässig in einem Kolben am Rückflusskühler befindet, in Antheilen Aluminiumchlorid einträgt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, indem das Aluminiumchlorid in Lösung geht, sehr stark, geräth unter Umständen ins Sieden unter Ausstossung von Strömen von Salzsäure und färbt sich mehr und mehr braun. Giesst man die Masse, nachdem sie durch genügenden Zusatz von Aluminiumchlorid dicklich geworden und schliesslich, zur Beförderung der Reaction, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde, in eine flache Schale, lässt sie hierin, zur Verflüchtigung bezw. langsamen Zersetzung des noch vorhandenen unzersetzten Propionitrils und Propionylchlorids, einige Zeit an der Luft stehen und fügt ihr dann eine angemessene Menge von Wasser hinzu, so erhält man einen dicken Brei, der auf einem Filter Krystalle hinterlässt, welche nach dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CCVI, 33.

²⁾ Diese Berichte XXII, 803.