

Indessen ist das Beobachtungsmaterial zu klein, um in genügender Weise die aufgestellte Constitutionsformel stützen zu können. So interessant nun auch eine weitere Untersuchung des Körpers gewesen wäre, so musste ich mir sie dennoch versagen in Anbetracht der allzuschwierigen Beschaffbarkeit genügender Mengen Materials.

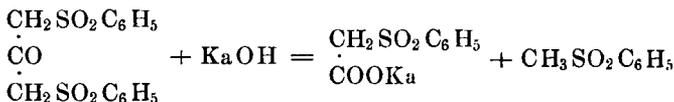
Kiel, im Juli 1889.

374. Robert Otto: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittelst des symmetrischen Tetrachloracetons.

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

(Eingegangen am 31. Juli.)

In einer gemeinschaftlich mit W. Otto veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonylketone¹⁾, habe ich u. A. ein Diphenylsulfonsubstitut des Acetons beschrieben, welches aus dem monobromsubstituirten Dimethylacetone durch Einwirkung von Benzolsulfinsäurem Natrium in alkoholischer Lösung entsteht. Die Verbindung wurde u. A. auf Grund ihres Verhaltens gegen kaustisches Kali, wodurch sie sich gemäss der Gleichung:



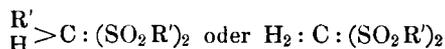
in Phenylsulfonacetsäuresalz und Methylphenylsulfon zerlegen liess, als symmetrisches Diphenylsulfonacetone angesprochen. Bei der bekannten schweren Zugänglichkeit der symmetrischen Dihalogen-substitute des Acetons wurde darauf verzichtet, diese Annahme von der symmetrischen Constitution des Diphenylsulfonacetons durch eine Synthese desselben, etwa aus dem symmetrischen Dichloracetone und Benzolsulfinsäuresalz, weiter zu erhärten. Nun hat neuerdings Th. Zincke im Vereine mit O. Kegel²⁾ nachgewiesen, dass das Phloroglucin sich

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 403. — I. A. diese Berichte XXI, Ref. 101. Ich will hier bemerken, dass in dem Autorenregister zu diesem Bande der Berichte die Arbeit fälschlich unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss der Sulfonsäure« angegeben, in dem Sachregister dagegen gar nicht aufgeführt worden ist.

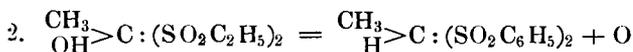
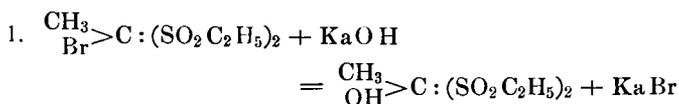
²⁾ Ueber symmetrisches Tetrachloracetone; diese Berichte XXII, 1478.

unter dem Einflusse von Chlor unter Bildung reichlicher Mengen von symmetrischem Tetrachloraceton zersetzt, und so schien es denn angezeigt, mittelst dieser leicht erhältlichen Verbindung die Synthese jenes Diphenylsulfonacetons zu versuchen.

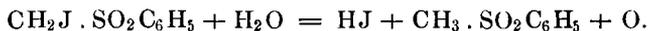
Angeregt durch eine Arbeit von Emil Fromm¹⁾, worin der Nachweis geliefert wurde, dass aus den Halogensubstituten der dem Typus:



angehörenden Disulfone die Halogene leicht, schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge, abgespalten werden, aber keineswegs unter Bildung von entsprechenden Hydroxylsubstituten, sondern unter Regenerirung der Sulfone, aus welchen sich die Substitute mehr oder weniger leicht durch Einwirkung des Halogens erzeugen lassen, und dass diese eigenthümliche, seltene Reduction sich durch einen gleichzeitig verlaufenden Oxydationsprocess erklärt, wobei Mangels eines anderen leicht oxydablen Körpers ein erheblicher Theil des regenerirten Sulfons bis zur Bildung von Schwefelsäure Oxydation erleidet:



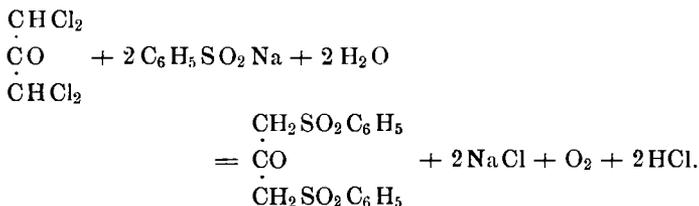
wurde von mir das Verhalten von Dihalogensubstituten von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Estern gegen sulfinsaure Alkalisalze eingehend studirt. Dabei stellte sich das Gesetz heraus, dass jene Verbindungen, im Falle sie die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von 2 Aequivalenten sulfinsaurem Salz in wässriger Flüssigkeit nur das eine der Halogenatome gegen RSO_2 austauschen, für das zweite hingegen Wasserstoff eintauschen, indem, ähnlich wie bei den von E. Fromm beobachteten Reactionen, neben den Substitutionsvorgängen eine Oxydation in Folge Wasserzersetzung stattfindet²⁾. So giebt z. B. das Monojods substitut des Methylphenylsulfons bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium Methylphenylsulfon neben Jodnatrium, Jodat, freiem Jod, Benzolsulfonsäure und anderen Oxydationsproducten:



¹⁾ Zur Kenntniss der Disulfone; diese Berichte XXI, 185.

²⁾ Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogensubstituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten; diese Berichte XXI, 652.

War das von mir aufgestellte Gesetz richtig, so musste aus dem symmetrischen Tetrachloraceton bei Einwirkung von benzolfin-saurem Natrium, neben Oxydationsproducten, symmetrisches Diphenylsulfonaceton entstehen, nach Gleichung:



Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussetzung und somit die weitere Stichhaltigkeit des genannten Gesetzes, sowie auch die symmetrische Constitution des auf dem oben angegebenen Wege erhaltenen Diphenylsulfonacetons dargethan, da dieses sich in allen Stücken mit dem aus dem symmetrischen Tetrachloraceton dargestellten und gleich zusammengesetzten Körper identisch erwies.

10 g symmetrischen Tetrachloracetonhydrats, genau nach dem Vorgange von Th. Zincke und O. Kegel aus Phloroglucin dargestellt, wurden mit der 4 Molekülen entsprechenden Menge benzol-sulfinsauren Natriums in verdünntem Weingeist gelöst und dann am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die anfangs neutral reagirende und ungefärbte Flüssigkeit ward bald mehr und mehr sauer und braun. Sie hatte nach etwa 3tägigem Erhitzen eine deutliche Menge eines wenig gefärbten krystallinischen Körpers abgeschieden, der sich leicht durch Waschen, anfangs mit Alkohol, dann mit Wasser und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in den Zustand völliger Reinheit überführen liess. Er besass die Zusammensetzung eines Diphenylsulfonacetons (Gefunden: 53.3 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff. Theorie: 53.3 pCt. Kohlenstoff und 4.1 pCt. Wasserstoff) und glich in all' und jeder Beziehung dem in der oben erwähnten Abhandlung näher beschriebenen Diphenylsulfonaceton. Wie dieses stellte er rechteckige Tafeln von sarkem Glasglanze dar, die bei 149° schmolzen, sich in Wasser gar nicht, sehr schwer in Weingeist, Aether und Benzol, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig lösten. Die von dieser Verbindung abgehende saure alkoholische Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat im Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand hinterliess beim Aufnehmen in Wasser dunkle harzige Producte, die nicht näher untersucht wurden, in wesentlicher Menge; die wässrige Lösung enthielt ausser wenig unverändertem benzolsulfinsaurem Natrium reichliche Mengen von benzolsulfonsaurem Natrium und auch schwefel-saures Natrium. Das aus derselben dargestellte benzolsulfonsaure

Salz enthielt nach dem Trocknen bei 120° 12.9 pCt. Natrium. $C_6H_5NaSO_3$ verlangt 12.8 pCt. Natrium.

Die geringe Ausbeute an Diphenylsulfonaceton — es wurden höchstens 0.75 g aus 10 g Tetrachloraceton erhalten — im Vereine mit dem Umstande, dass bei der Reaction auch Schwefelsäuresalz neben Benzolsulfonsäuresalz entstand, beweist, dass, ähnlich wie bei den oben angedeuteten Versuchen, bei der Bildung des Diphenylsulfonacetons ein nicht unwesentlicher Theil der Verbindung den dabei stattfindenden Oxydationsvorgängen sofort wieder zum Opfer fällt.

375. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Tetramethylendiamin.

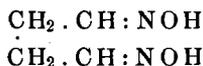
(Eingegangen am 1. August.)

Vor einigen Jahren haben Ciamician und Dennstedt¹⁾ bei Behandlung des Pyrrols mit Hydroxylamin die Bildung eines festen, in Wasser unlöslichen Körpers beobachtet, welchem die Zusammensetzung



zukommt.

Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung ist bis jetzt nichts bekannt geworden, nur der Eine von uns hat, gelegentlich einer Zusammenstellung sämtlicher Pyrrolderivate²⁾, die Vermuthung ausgesprochen, dass das Pyrrolhydroxylamin (diese Bezeichnung ist damals für die in Rede stehende Verbindung gewählt worden) möglicherweise als das Dioxim des bis jetzt unbekanntes Bernsteinsäurealdehyds aufgefasst werden könnte:



Von diesem Gedanken ausgehend haben wir das sogenannte Pyrrolhydroxylamin zum Gegenstande unserer Untersuchungen gemacht, welche in der That die gemachte Voraussetzung in sehr willkommener Weise bestätigt haben.

Ueber die Darstellung des Pyrrolhydroxylamins haben wir nur wenig den früher gemachten Angaben nachzutragen. Man erhält die

¹⁾ Diese Berichte XVII, 533.

²⁾ G. Ciamician, Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma 1887.