

### Darstellung von Hydrazin aus Nitrosoparaldimin.

Man kann aus Nitrosoparaldimin unmittelbar durch Reduction Hydrazin gewinnen, wenn man das gelbe Oel mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) einige Minuten unter Schütteln erwärmt, bis dasselbe verschwunden ist, hierauf schnell filtrirt, das Filtrat noch einige Minuten heftig einkocht, mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd in der oben angegebenen Weise ausschüttelt. Das ausgeschiedene Benzalazin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die Ausbeute ist indessen auch hier schlecht, und zwar deshalb, weil die Reduction der Base meistens zu weit geht. Nach energischer Reduction sowohl durch Schwefelsäure, als durch Eisessig und Zinkstaub enthält die Flüssigkeit an Basis nur mehr Ammoniak; das Platindoppelsalz, welches wir schliesslich erhielten, war Platinsalmiak.

0.1575 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0688 g Platin.

Ber. für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 197 43.85	44.68 pCt.

Aehnlichen Schwierigkeiten in Bezug auf die Erzielung einer vortheilhaften Ausbeute sind wir bei Versuchen, die Azogruppe in der Diazoessigsäure unmittelbar zu Hydrazin zu reduciren, seiner Zeit begegnet<sup>1)</sup>.

### 110. Robert Otto und Adelbert Rössing:

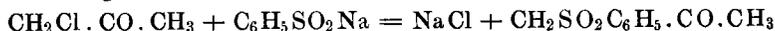
#### Weitere Beiträge zur Frage nach den Bildungsweisen der Sulfonylketone.

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

(Eingegangen am 8. März.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Otto gezeigt, dass sich die Monohalogensubstitute von Ketonen leicht durch Einwirkung der Alkalisalze von Sulfonsäuren in Sulfonylketone überführen lassen, und den chemischen Charakter dieser Verbindungen durch das Studium des Phenylsulfonylacetons und der entsprechenden Paratolylverbindung im wesentlichen festgestellt.

Wenn man das Monobromsubstitut des aus benzolsulfonsäurem Natrium und dem Monochlorsubstitute des Dimethylketons gemäss der Gleichung:



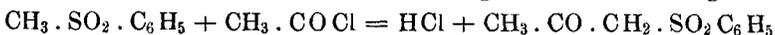
<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 39.

entstehenden Monophenylsulfonacetons mit benzolsulfinsaurem Natrium behandelt, so bildet sich neben Chlornatrium das symmetrische Diphenylsulfonacetone:



welches sich unzweifelhaft auch aus dem symmetrischen Dichloracetone durch Behandlung mit benzolsulfinsaurem Natrium wird erzeugen lassen.

In das Molekül des Methylphenylsulfons mittelst Acetylchlorid die Gruppe  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$  einzuführen und so gemäss der Gleichung:



ein Sulfonketone zu erhalten, gelang nicht. Weder bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, noch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf  $150^\circ$  unter Zusatz von Chlorzink traten die Verbindungen in Reaction<sup>1)</sup>.

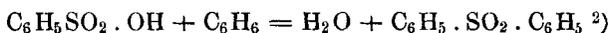
Ueber weitere Versuche der Synthese von Sulfonketonen soll nun in Folgendem kurz berichtet werden.

Ebenso wenig wie die Synthese des Phenylsulfonacetone aus Methylphenylsulfon und Acetylchlorid glückte, liess sich das Sulfonketone aus Benzolsulfonchlorid und Acetone nach Gleichung:



mittelst Aluminiumchlorid erzeugen. In der im Wasserbade erwärmten Lösung des Säurechlorids in Acetone verhielt sich das Metallchlorid völlig indifferent, es fand auch nicht die geringste Abspaltung von Salzsäure statt.

Es wurde nun weiter versucht, ob sich nicht Benzolsulfonsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid mit Acetone unter Abspaltung von Wasser zu Phenylsulfonacetone gemäss der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  vereinigen liesse, ähnlich wie bekanntlich die Sulfonsäure mit Kohlenwasserstoffen z. B. Benzol zu Diphenylsulfon (Sulfobenzid) zusammentritt, wenn beide bei Gegenwart des wasserentziehenden Agens unter Druck auf eine hinreichende Temperatur erhitzt werden:



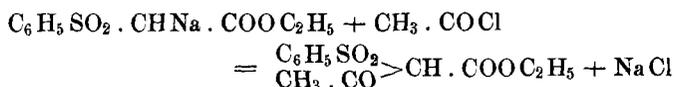
Wasserfreie Benzolsulfonsäure wurde unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden im geschlossenen Rohre mit einem Ueber-

<sup>1)</sup> Vergl. R. Otto und W. Otto: Beiträge zur Kenntnis der Sulfonketone: Journ. für prakt. Chem. 36, 401; diese Berichte XXI, Ref. 101; Vorläufige Mittheilung: ebendasselbst XIX, 1641.

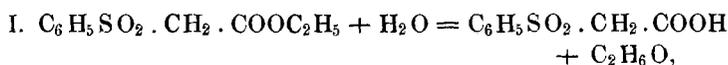
<sup>2)</sup> Michael und Adair, diese Berichte X, 583: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone.

schuss von Aceton auf 180° erhitzt. Das Wasserunlösliche des Reactionsproductes war eine dunkelgrüne dickliche Masse, der durch siedendes Wasser kaum etwas entzogen wurde. Phenylsulfonacetone konnte deshalb in demselben nicht enthalten sein.

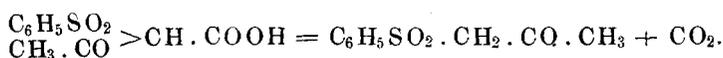
Bekanntlich lässt sich das Natrium des Natracetessigesters gegen Säureradicale durch Behandlung mit den Halogenverbindungen derselben austauschen. Wenn nun der dem Natracetessigester vergleichbare Phenylsulfonnatracetsäureester bei Behandlung mit Chloracetyl nach Gleichung:



in die entsprechende Acetylverbindung sich verwandeln liess, so war es nicht ausgeschlossen, dass, ähnlich wie Phenylsulfonessigester auf dem Wege der Verseifung und demnächst der Sulfonspaltung in Methylphenylsulfon übergeführt wird:



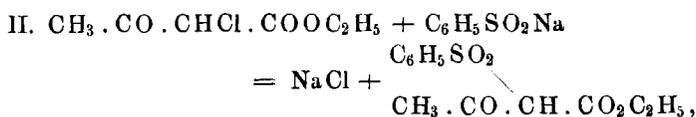
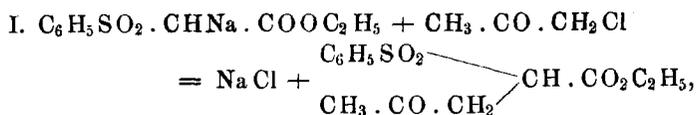
sich der Acetylphenylsulfonessigester in acetyliertes Methylphenylsulfon, d. i. Phenylsulfonacetone würde überführen lassen:



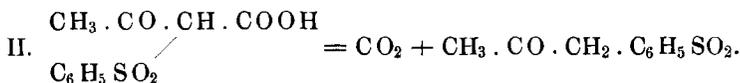
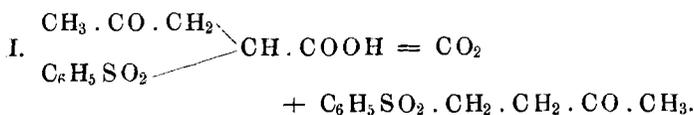
Um diese Voraussetzungen zu prüfen, wurden 5.5 g der trocknen Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid, welches vorher durch Verweilen über derselben Natriumverbindung und darauf folgende Destillation möglichst von Salzsäure befreit worden war, im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 105° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Nachdem von dem Inhalte derselben das Acetylchlorid abdestillirt war, wurde mit Alkohol behandelt. Unter Zurücklassung von reichlichen Mengen Chlornatrium nahm dieser wesentlich nur, nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 113° schmelzende Phenylsulfonacetsäure auf, welche bei Behandlung mit Kali leicht in Kohlendioxyd und bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon gespalten werden konnte.

Ebenso wenig gelang es, in das Molekül des Phenylsulfonnatracetsäureesters durch Einwirkung von Chloraceton an Stelle des Natriums Acetonyl:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  (I) oder in das Molekül des gechlorten

Acetessigesters durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium statt des Halogens das Radical  $C_6H_5SO_2$  einzuführen:



um so aus dem in dem einen Falle (I) entstehenden Acetylphenylsulfonacetessigsäureester phenylsulfonirtes Aethylmethylketon oder aus dem nach Gleichung II zu erwartenden Phenylsulfonacetessigsäureester durch Verseifung und Sulfonspaltung Phenylsulfondimethylketon zu erhalten:



Aequivalente Mengen der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetessigsäureesters und Chloracetons wurden in Alkohol am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die anfangs farblose Flüssigkeit nahm bald eine rothbraune Färbung an, wurde dann dunkler und dunkler, verlor ihre alkalische Reaction und schied reichlich Chlor-natrium ab, indem sie schliesslich ihren stechenden Geruch nach Chlor-aceton völlig verlor. Wasser fällte nunmehr aus ihr eine braunschwarze dickliche Masse, in der sich nach einiger Zeit Krystalle bildeten, welche nach ihrer Trennung von den theerartigen Beimengungen durch Liegenlassen auf einer porösen Platte und nachdem sie mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt waren, gleich dem Methylphenylsulfon in grossen, stark glasglänzenden, vollkommen durchsichtigen, rhomboëderähnlichen Gebilden erschienen, und auch den Schmelzpunkt, 88—89°, wie die sonstigen Eigenschaften des Methylphenylsulfons zeigten.

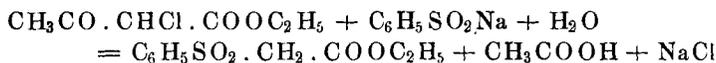
	Gefunden	Berechnet
C	53.8	53.9 pCt.
H	5.4	5.1 »

Den Versuch der Darstellung von Phenylsulfonacetessigsäureester aus Chloracetessigester und benzolsulfinsaurem Natrium anlangend,

so wurden je 10 g der Verbindungen in Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis sich, nach etwa 8 Stunden, kein Chlornatrium mehr abschied. Die stark sauer reagierende Flüssigkeit wurde nun mit Natriumcarbonat neutralisirt, vom Alkohol befreit und mit Wasser vermischt. Dabei schied sich ein Oel (Ö) ab, welches in Aether aufgenommen, hieraus in grossen, bei 41—42° schmelzenden Prismen krystallisirte, die sich als identisch mit Phenylsulfonacet säureäther auswiesen. Durch Verseifung wurde daraus die bei 111—113° schmelzende Phenylsulfonacetsäure erhalten, welche ihrerseits leicht auf dem Wege der Sulfonspaltung in bei 88° schmelzendes Methylphenylsulfon übergeführt werden konnte.

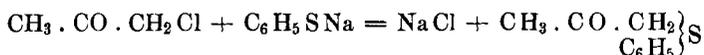
Die vom Oel abgegangene wässrige Lösung enthielt ausser Chlornatrium und sehr geringen Mengen von sulfinsaurem Natrium, wie auch sulfonsauren Salzes, reichlich essigsäures Natrium.

Hiernach war die Reaction im Sinne der Gleichung

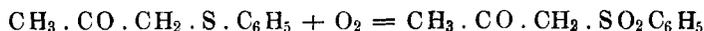


verlaufen, wobei wohl anzunehmen ist, dass sich als intermediäres Product Phenylsulfonacetessigsäureester bildete.

Ein anderer Weg, um zu Ketosulfonen zu gelangen, durfte in der Einführung von Mercaptanresten: RS an Stelle von Wasserstoff in das Molekül der Acetone und der Oxydation dieser Reste zu  $\text{RSO}_2$  erblickt werden. So konnte z. B. aus dem Chloraceton mittelst Natriumphenylmercaptid nach Gleichung:



Acetylthiophenyläther und aus diesem entsprechend der Gleichung:



Phenylsulfonaceton entstehen.

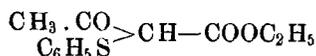
Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben.

Chloraceton und Natriumphenylmercaptid wirken in alkoholischer Flüssigkeit bei Wasserbadwärme leicht aufeinander ein. Das aus äquivalenten Mengen der Verbindungen durch mehrstündiges Erwärmen in Alkohol erhaltene, vom Alkohol und dem gleichzeitig entstandenen Chlornatrium getrennte ölige Product wurde mit einer dreiprocentigen wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat nach Zusatz von etwas Benzol und unter jeweiligem Zufügen einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure in der Kälte unter häufigem Umschütteln so lange versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd roth blieb<sup>1)</sup>. Dann wurde der Ueberschuss des Permanganates mittelst Alkohol entfernt und

<sup>1)</sup> Nach Baumann's Vorgange, Ann. Chem. Pharm. 253, 135.

ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung blieb beim Verdunsten des Aethers ein dickes Oel, welches nach einiger Zeit zum grössten Theile krystallinisch erstarrte. Die von den flüssigen Antheilen getrennten Krystalle schmolzen nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol, übereinstimmend mit dem Phenylsulfonaceton, bei 56—57°, gaben wie dieses eine bei 129° schmelzende Phenylhydrazinverbindung und ein bei 90° schmelzendes Monobromsubstitut. Die vom Manganhyperoxyhydrat, dem durch Alkohol noch Reste des Sulfonketons entzogen werden konnten, abgehende wässerige saure Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten nach vorhergehender Neutralisation mit Kaliumcarbonat ein Salzgemisch, worin neben Kaliumsulfat wesentliche Mengen von Kaliumacetat und benzolsulfonsaurem Kalium enthalten waren. Die Entstehung dieser Verbindungen erklärt sich aus der schon von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit W. Otto <sup>1)</sup> nachgewiesenen leichten Oxydirbarkeit des Phenylsulfonacetons durch Kaliumpermanganat zu Benzolsulfonsäure und Essigsäure. Dieser gegenüber kann es auch nicht auffallend erscheinen, dass die Ausbeute an Sulfonketon hinter der sonst zu erwartenden weit zurückblieb.

Durch einen weiteren Versuch wurde die Frage zu entscheiden versucht, ob sich der muthmaasslich aus Thiophenolnatrium und Chloracetessigester leicht zu erhaltende Thiophenylacetessigester:

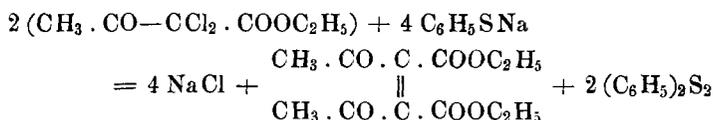


durch Oxydation, Verseifung und Sulfonspaltung in Phenylsulfonaceton verwandeln liesse.

Zu dem Zwecke wurde der aus äquivalenten Mengen von Natriumphenylmercaptid und Chloracetessigester durch Erhitzen in alkoholischer Lösung während einiger Stunden erhaltene Thiophenylacetessigester, ein gelbliches Oel, wie oben genauer angegeben worden ist, mit Kaliumpermanganat behandelt. Es zeigte sich, dass dabei keine einfache Oxydation der Verbindung stattfand, dieselbe vielmehr unter Austritt von Kohlendioxyd sofort in Essigsäure und Phenyldisulfid übergeführt wurde. Dieses war in den unlöslichen Antheilen des Reactionsproductes (U) neben dem Manganhyperoxyhydrat enthalten und liess sich demselben leicht durch Alkohol entziehen, während die Essigsäure, welche in der von U getrennten wässrigen Flüssigkeit enthalten war, nach Neutralisation dieser mit Kaliumcarbonat beim Eindunsten als Kaliumsalz zurückblieb; dieses liess sich von dem gleichzeitig vorhandenen alkoholunlöslichen Sulfat unschwer durch Alkohol trennen. Benzolsulfonsaures Kalium war in dem Salzurückstande nicht nachzuweisen.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Bei Einwirkung von Natriumphenylmercaptid (2 Moleküle) auf Dichloracetessigester (1 Molekül) in Alkohol wurde ausser Phenyldisulfid, dessen Menge ziemlich genau der Menge des angewandten Mercaptides entsprach, ein in Wasser unlösliches, öliges Product erhalten. Ob dieses etwa aus dem Diacetylfumarsäureester, der sich gemäss der Gleichung:



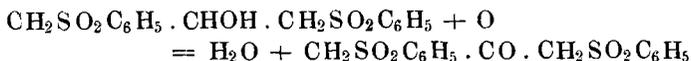
gebildet haben könnte, besteht, beabsichtigen wir durch weitere Versuche zu entscheiden.

Endlich haben wir noch versucht, ausgehend von dem Dichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , das symmetrische Diphenylsulfonketon darzustellen, indem wir das Dichlorhydrin durch Behandlung mit einer äquivalenten Menge von Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung in das entsprechende Thiophenylsubstitut,  $\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ , verwandelten und dieses der Einwirkung einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat in oben angegebener Weise unterwarfen. Es ergab sich jedoch, dass die Oxydation des Dithiophenylsubstitutes, eines öligen, schwach gelb gefärbten Körpers, unter den angedeuteten Bedingungen sich nur auf die Gruppen  $\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  erstreckte, nicht auch auf die Gruppe  $\text{CHOH}$ , so dass als Oxydationsproduct eine Verbindung entstand, die als ein symmetrisches Diphenylsulfonsubstitut des Isopropylalkohols angesprochen werden kann. Diese Verbindung von der Formel  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  bildete ein in Wasser unlösliches, leicht in Aether und Alkohol lösliches, kaum gelbliches, dickflüssiges Oel, welches durch Erhitzen mit Chlorbenzoyl leicht in einen Ester sich verwandeln liess, der aus siedendem Alkohol, worin er sich reichlich auflöste, in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei  $149-150^\circ$  lag.

0.271 g dieses Esters gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0.2862 g Baryumsulfat = 14.5 pCt. Schwefel.

Die Formel  $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  verlangt 14.8 pCt. Schwefel.

Von dem Versuche der Oxydation des Diphenylsulfonisopropylalkohols zu dem gesuchten Ketone im Sinne der Gleichung:



konnte Abstand genommen werden in Anbetracht dessen, dass dazu Oxydantien erforderlich gewesen wären, die das etwa gebildete Sulfonketon wohl sofort weiter oxydirt haben würden.

Es wurde oben erwähnt, dass das Monophenylsulfonaceton leicht schon durch schwache Oxydantien in Essigsäure und Benzolsulfonsäure verwandelt wird, und ebenso wurde für das Diphenylsulfonaceton nachgewiesen, dass auf eine Lösung desselben in Eisessig<sup>1)</sup> Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort oxydirend einwirkt.

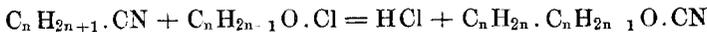
**111. Robert Otto und Julius Tröger:  
Ueber die Producte der Einwirkung von Propionitril auf Chloride  
von Fettsäuren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid  
nebst Notizen über das Cyanurtriäthyl.**

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

(Eingegangen am 12. März.)

**I. Dipropionamid aus den Producten der Einwirkung von  
Aluminiumchlorid auf Propionitril und Propionylchlorid  
bezw. Acetylchlorid.**

In einer »Vorläufigen Mittheilung« haben wir vor einiger Zeit angegeben<sup>2)</sup>, dass sich bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Nitrilen und Chloranhydriden von Fettsäuren, gemäss der Gleichung:



Nitrile von Ketonensäuren bilden sollten.

Diese Angabe stützte sich auf folgende Beobachtungen:

Als die durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein im Wasserbade am Rückflusskühler sich befindendes Gemisch von etwa gleichen Theilen Propionitril und Propionylchlorid unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure erhaltene dickliche, dunkelbraune Masse in einer flachen Schale einige Zeit gestanden hatte, um das etwa noch vorhandene Nitril und Säurechlorid zu verflüchtigen bezw. langsam zu zersetzen, schied Wasser aus der Masse Krystalle ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine seidenglänzende Nadeln bildeten, deren Schmelzpunkt bei 152—153° lag. Diese Verbindung wurde auf Grund ihrer Entstehung und elementaren Zusammensetzung, sowie namentlich nach ihrem Verhalten gegen ein Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser, wodurch sie leicht und

<sup>1)</sup> In diesem löst sich das Sulfonketon reichlich auf; in Wasser ist es völlig unlöslich, in Benzol kaum etwas löslich.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1455.