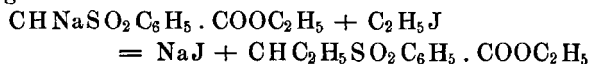


**255. Robert Otto und Adelbert Rössing:
Entgegnung auf Hrn. Arthur Michael's »Bemerkung zu der
Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit
des Natriums im Phenylsulfonessigäther durch Alkyle«.**

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

(Eingegangen am 21. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Wiederholung der von A. Michael im Verein mit A. M. Comey bezw. G. M. Palmer beschriebenen Versuche der Synthese von Homologen des Phenylsulfonessigäthers aus Halogenverbindungen von Alkylen und Natriumphenylsulfonessigäther¹⁾ führte uns, wie wir im letzten Jahrgange dieser Berichte mitgeteilt haben²⁾, nur zu negativen Ergebnissen. Als wir die Lösung der Natriumverbindung des Esters in absolutem Alkohol mit Jodäthyl am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmten, fand unter keinen Umständen Eintritt des Alkyls des Jodäthyls für das Natrium des zusammengesetzten Aethers, also Bildung des Esters der Phenylsulfonäthylacetsäure gemäss der Gleichung:



statt, vielmehr konnte aus der Flüssigkeit als einziges wesentliches Zersetzungsproduct des Natriumphenylsulfonacetesters nur Methylphenylsulfon isolirt werden. Zu ganz analogen Resultaten führten die Versuche mit Jodallyl und Benzylchlorid, so dass wir die oben erwähnte Abhandlung mit dem Anheimgeben an die HH. Michael, Comey und Palmer schlossen, die Widersprüche, welche in den Ergebnissen ihrer und unserer Versuche lägen, auf ihren Grund zurückzuführen. Nun hat kürzlich Hr. A. Michael unter Hinweis auf einen neuen von ihm allein unternommenen Versuch, bei welchem er durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Lösung von Natriumphenylsulfonacetsäureäther in absolutem Alkohol in Uebereinstimmung mit seinen früheren Angaben α -Phenylsulfonbuttersäureäther erhalten haben will, welcher bei 62—63° schmolz und »alle Eigenschaften der schon vorher beschriebenen Verbindung zeigte«, geglaubt, den Grund unserer negativen Ergebnisse »mit grosser Wahrscheinlichkeit« in der Verwendung eines nicht völlig absoluten Alkohols, wodurch die Bildung

¹⁾ Ueber einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigsäureäthers. Amer. Chem. Journ. V, 116—119. I. A. diese Berichte XVI, 2300. Einige Eigenschaften des Phenylsulfonessigäthers. Amer. Chem. Journ. VII, 65—71. Diese Berichte XVIII, Ref. 380.

²⁾ Vergl. die betr. Abhandlung: Zur Frage nach dem Verhalten der Halogenverbindungen von Alkoholradicalen gegen die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers.

von Aetznatron und demnächst die Sulfonspaltung bedingt wäre, erblicken zu dürfen ¹⁾).

Diese Auslassungen veranlassen uns zu nachstehender Entgegnung, nachdem wir die Frage nach der Ersetzbarkeit des Natriums in Natriumphenylsulfonacetester durch Aethyl bei Einwirkung von Jodäthyl und Bromäthyl von Neuem experimentell geprüft haben.

Wir bemerken zunächst, dass wir zu unseren früheren Versuchen den gewöhnlichen, ungefähr 98 procentigen absoluten Alkohol des Handels angewandt haben. Der Bedeutung, welche das Wasser desselben für die Bildung des Methylphenylsulfons besitzt, sind wir uns und wie es scheint entgegen der Annahme des Hrn. Michael voll und ganz bewusst gewesen. Dieses dürfte aus dem folgenden Satze, welcher sich unmittelbar an die Darlegung der misslungenen Versuche der Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumphenylsulfonacetsäureester in unserer früheren Abhandlung anschliesst, unzweifelhaft zu entnehmen sein:

»Wenn es somit aufgegeben werden musste, das Natrium des Phenylsulfonacetsäureesters durch Aethyl bei Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol zu ersetzen, blieb noch übrig, die Substitution bei Ausschluss von Wasser zu versuchen.«

Dementsprechend wurden mehrere Gramm trockenen Phenylsulfonnatracsäureesters im geschlossenen Rohre mehrere Stunden mit dem mehrfachen Volumen Jodäthyl zunächst auf 100°, dann, als keine Reaction eintrat, auf 120° und, als auch bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattfand, auf 140—150° erhitzt. Nun hatte allerdings eine Einwirkung stattgefunden, aber keineswegs in dem erhofften Sinne, denn der Rohrinhalt enthielt reichlich freies Oel und hinterliess nach dem Verdunsten des Jodäthyls bei der Behandlung mit Wasser etwas Methylphenylsulfon. Bromäthyl wirkte ebenfalls auf den trockenen Phenylsulfonnatracsäureester nicht ein, selbst nicht unter Druck und bei etwa 125°.

Wir haben nun nochmals einige Gramm der völlig trockenen Natriumverbindung in fein zerriebenem Zustande mit dem mehrfachen Volumen reinen, alkoholfreien, trockenen Bromäthyls 12 Stunden in geschlossener Röhre auf etwa 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, deren Inhalt durchaus unverändert erschien, zeigte sich kein Druck. Das von dem Bromäthyl, welches nichts Wägbares aufgenommen hatte, mechanisch getrennte Unlösliche bestand aus der unveränderten Natriumverbindung des Esters, löste sich bis auf einen geringen Rest in kaltem Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit, die

¹⁾ A. Michael: Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums im Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle. Diese Berichte XXIII, 669—671.

nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether bei 111° schmelzende Phenylsulfonacetsäure abtrat. Das Wasserunlösliche gab bei der Behandlung mit Aetznatron lediglich bei $86-88^{\circ}$ schmelzendes Methylphenylsulfon, bestand demnach wohl aus regenerirtem Phenylsulfonacetsäureäther.

Bekanntlich ist es kaum möglich, völlig absoluten Alkohol darzustellen und diesen bei Versuchen, wie die, um welche es sich handelt, sind, vor Wasseraufnahme zu schützen, da völlig absoluter Alkohol zu den hygroskopischsten Substanzen gehört. Den Alkohol, welchen wir zu den nunmehr zu beschreibenden Versuchen anwandten, haben wir aus absolutem Alkohol des Handels in der Weise dargestellt, dass wir denselben nach einander je einmal über geglühter Potasche und Aetzkalk und schliesslich zweimal über Natrium rectificirten, indem wir das Destillat jedesmal in einer luftdicht mit der Destilliröhre verbundenen und mit Chlorcalciumröhre verschlossenen tubulirten Vorlage auffingen und bis zur weiteren Benutzung sorgfältig in einem sehr gut verschlossenen Gefässe aufbewahrten. Wir bemerken, dass es uns auf diese Weise nicht gelungen ist, einen Alkohol zu erhalten, welcher die bekannte Probe von Claus¹⁾ mit Anthrachinon und Natriumamalgam völlig hielt.

Zu den Versuchen dienten je 5 g des reinen, trockenen, bei $41-42^{\circ}$ schmelzenden Phenylsulfonacetsäureesters. Diese wurden in etwa 200 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in etwa 20 ccm Alkohol, welche in einem Kölbchen mit Chlorcalciumverschluss bereitet war, dann mit etwa 5 g reinen Jodäthyls, statt 3.5 g d. i. die äquimoleculare Menge, vermischt und theils in einem Kolben am Rückflusskühler mit Chlorcalciumverschluss (a), theils in einem zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade (b) erhitzt.

I a. Dauer des Erhitzens ungefähr 20 Stunden. Reaction der Flüssigkeit deutlich alkalisch. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade mit Wasser versetzt, das dabei sich abscheidende Oel von der stark alkalischen wässrigen Flüssigkeit durch Aufnahme in Aether getrennt, Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung in Alkohol aufgenommen und fractionirt krystallisirt.

1. Krystallisation: Schmelzpunkt $68-78^{\circ}$.

2. Krystallisation: Schmelzpunkt $82-87^{\circ}$.

Beide Fractionen gaben wie der Verdunstungsrückstand der Mutterlauge von 2 bei der Behandlung mit Natronlauge lediglich Methylphenylsulfon vom Schmelzpunkt $86-88^{\circ}$.

I b. Dauer des Erhitzens 20 Stunden. Beim Oeffnen der Röhre kein Druck. Aufarbeitung der alkalisch reagirenden alkoholischen Flüssigkeit wie bei I a.

¹⁾ Diese Berichte X, 927.

1. Krystallisation: Schmelzpunkt 70—80°.

2. Krystallisation: Schmelzpunkt 68—83°.

Beide gaben bei der Behandlung mit Aetznatron nur Methylphenylsulfon (Schmelzpunkt 86—88°).

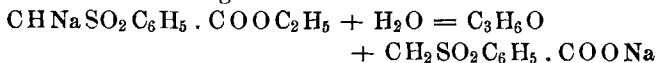
Zu den folgenden Versuchen wurde der Rest des bei den vorigen nicht verbrauchten Alkohols noch einmal über einer grossen Menge Natrium destillirt.

II a u. b. Das bei beiden Versuchen aus der alkalischen Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasser abgeschiedene Product bestand lediglich aus gegen 88° schmelzendem Methylphenylsulfon. Die alkalische wässrige Flüssigkeit gab nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure an Aether nichts ab: Abwesenheit von unzersetztem Phenylsulfonessigester sowie von Phenylsulfonessigsäure.

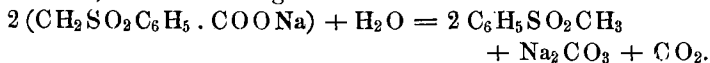
Bei diesen Versuchen wurde also in Uebereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen weder bei 62—63° schmelzender α -Phenylsulfonbuttersäureäther, noch das bei der Sulfonspaltung daraus hervorgehende, bei 45° schmelzende Normalpropylphenylsulfon erhalten, vielmehr entweder lediglich gegen 88° schmelzendes Methylphenylsulfon oder ein etwas niedriger schmelzendes Product, welches bei der Behandlung mit Kali ausschliesslich dieses Sulfon gab, also frei von jenem Buttersäureester gewesen sein musste. Hiernach ist nur anzunehmen, dass das Jodäthyl nicht im mindesten mit der Natriumverbindung des Phenylsulfonessigsäureesters in Wechselwirkung getreten war, dass letztere vielmehr durch das in dem Alkohol enthaltene Wasser zunächst eine Verseifung erfahren hatte, und dass das dabei entstandene phenylsulfonessigsäure Natrium dann je nachdem ganz oder theilweise der Sulfonspaltung anheimfiel.

Machen wir uns nun einmal klar, wie viel Wasser denn eigentlich erforderlich ist, um die aus 5 g des Phenylsulfonacetsäureesters, d. h. der bei den Versuchen angewandten Menge, sich ergebende Natriumverbindung, in phenylsulfonacetsaures Natrium und demnächst in Methylphenylsulfon zu zerlegen.

Gemäss der Gleichung:



benöthigen 5.48 g der Natriumverbindung des Esters zur Zersetzung in Alkohol und phenylsulfonacetsaures Natrium 0.395 g Wasser. Ein unerhebliches Mehr von Wasser, nämlich 0.1975 g, ist dann aber in der Lage, diese Menge von Salz nach und nach in Methylphenylsulfon überzuführen, nach Gleichung:



Verwendet man nun zu dem Versuche 200 g Alkohol, und diese Menge muss mindestens angewandt werden, um die sich gallertartig

ausscheidende Natriumverbindung des Esters zur Vermeidung des Stossens der Flüssigkeit wenigstens zum grösseren Theil in Lösung zu halten, so braucht der Alkohol höchstens etwa 0.3 pCt. Wasser zu enthalten, um die Verseifung und demnächstige Sulfonspaltung der aus 5 g des Esters entstehenden Natriumverbindung zu Stande zu bringen!

Es dürfte aber, wie wir meinen, seine grossen Schwierigkeiten haben, einen wasserärmeren absoluten Alkohol darzustellen oder einen solchen unter den Bedingungen, unter welchen Hr. Michael muthmaasslich gearbeitet hat — in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben — vor der Aufnahme der zur Herbeiführung der erörterten Reactionen erforderlichen geringen Menge von Wasser zu schützen. Wenn Jodäthyl wirklich in dem von Hrn. Michael behaupteten Sinne auf Phenylsulfonatracsäureester einwirkte, so hätte doch wohl wenigstens bei unseren Versuchen ein gewisser Antheil desselben in Phenylsulfonbuttersäureester oder Zersetzungsproducte dieser Verbindung übergeführt werden müssen. Dass von diesen Verbindungen keine Spur entstand, scheint uns darauf hinzudeuten, dass bei völligem Ausschluss des Wassers in Alkohol, ähnlich wie beim Erhitzen der trocknen Natriumverbindung des Phenylsulfonacetesters in wasserfreiem Bromäthyl oder Jodäthyl auf 100—120°, gar keine Reaction stattfinden wird. Auch die von dem Einen von uns kürzlich besprochenen negativen Ergebnisse anderer Versuche, an Stelle des Natriums in dem Phenylsulfonatracsäureester Säureradiale zu setzen, sprechen nicht gerade zu Gunsten der von Hrn. Michael behaupteten Reactionen¹⁾.

Endlich wollen wir noch erwähnen, dass wir auch Bromäthyl auf die Natriumverbindung des Phenylsulfonacettsäureesters in sorgfältigst, schliesslich durch 2 malige Rectification über Natrium entwässertem Methylalkohol im mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr verbundenen Kolben bei Wasserbadwärme einwirken liessen. Nachdem wir ungefähr 18 Stunden erhitzt hatten — die Reaction scheint hier wohl wegen des niedrigeren Siedepunktes des Methylalkohols weit langsamer vor sich zu gehen — schied Wasser aus dem nach dem Verdunsten des Alkohols sich ergebenden Producte nur Methylphenylsulfon aus, während die alkalisch-wässrige Lösung lediglich phenylsulfonacettsaures Salz enthielt²⁾.

¹⁾ Vergl. A. Rössing: Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Keton-säuren und Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogien. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 41, 370.

²⁾ Es würde uns sehr erwünscht sein, wenn zur endlichen Beilegung der Controverse der Versuch von völlig unbetheiligter Seite eine Wiederholung erführe; den dazu erforderlichen Phenylsulfonacettsäureester stellen wir zu dem Zwecke gern zur Verfügung.

N a c h s c h r i f t.

Nach Absendung der obigen Mittheilungen an die Redaction der »Berichte« haben wir zum Ueberfluss den Versuch der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthers sowohl im Kolben als auch im geschlossenen Rohre mit gleichen Ergebnissen wie die vorstehend erörterten Versuche unter Anwendung eines Alkohols wiederholt, der auf folgende Weise in einen besonders absoluten Zustand zu versetzen versucht wurde.

2 Kilo gewöhnlichen absoluten Alkohols wurden mit Aetzkalk etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann mit der Vorsicht destillirt, dass nur sorgfältig getrocknete Stopfen an dem Apparate verwendet wurden und die Vorlage mit einem Chlorcalciumrohr zum Abschluss feuchter Luft versehen war. Das Destillat, welches in einem gut getrockneten Röhrchen noch deutlich die Anthrachinonprobe zeigte, wurde nun 10 Tage über Kalk gestellt, dann eine Stunde gekocht und in der Weise destillirt, dass die zuerst und zuletzt übergehenden Mengen gesondert aufgefangen wurden (nach Angaben von Soubeiran). Diese Operation, das Kochen über Kalk und fractionirtes Destilliren, wurde noch zweimal wiederholt. Mit jedem Destillate wurde wiederum die Anthrachinonprobe im bei 120° getrockneten Röhrchen angestellt. Der Erfolg war derselbe, wie mit dem Producte der ersten Destillation. Schliesslich wurden die nun noch vorhandenen 1.2 Kilo des Productes dreimal über je 15—20 g blanken Natriums destillirt. Die Anthrachinonprobe gab stets die früheren Resultate. Diesen Erfahrungen gegenüber erscheint es uns mindestens im höchsten Grade unwahrscheinlich, auf dem betretenen Wege zu einem Alkohol zu gelangen, welcher die Anthrachinonprobe hält und dessen Wassergehalt so gering ist, dass er die Zersetzung der Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureesters, schliesslich zu Methylphenylsulfon ausschliesst.

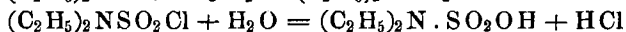
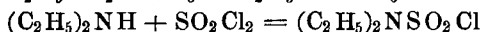
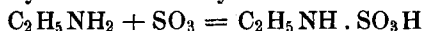
Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch von einem Versuche berichten, welcher von uns in der Absicht unternommen wurde, die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetesters in einem leicht völlig wasserfrei zu erhaltenden Medium — Benzol — darzustellen, um in diesem demnächst Jodäthyl darauf einwirken zu lassen. 5 g des Esters wurden in etwa 150 g mit Natrium völlig entwässerten Benzols gelöst, mit 0.5 g in dünnste Blättchen zerschnittenen Natriums am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Unter steter mässiger Gasentwicklung war das Natrium in etwa 8 Tagen verschwunden und an Stelle desselben eine reichliche Menge eines gelblichen, in Benzol unlöslichen Productes getreten, welches sich als phenylsulfonacetsaures Natrium auswies. Die von diesem abgegangene bräunliche Flüssigkeit hinterliess nach dem Verjagen des Benzols eine kleine

Menge eines braunen dicken Oeles, welches an Wasser, auch an verdünnte Kalilauge kaum etwas abtrat, bei der Behandlung mit concentrirter Kalilauge verhältnissmässig geringe Mengen von Methylphenylsulfon gab. Die Menge des phenylsulfonacetsauren Natriums betrug 4 g. Wenn bei dem Prozesse, über dessen Verlauf wir uns bei dieser Gelegenheit nicht auslassen wollen, aller Aether in das Salz umgewandelt wäre, so hätten 4.5 g desselben sich bilden müssen. Wir bemerken endlich noch, dass Acetessigester in Benzol durch Natrium bei Wasserbadwärme binnen Kurzem in Natracetessigester verwandelt wird. Wir glauben diese Methode der Darstellung der Natriumverbindung gegenüber der üblichen in solchen Fällen empfehlen zu können, wo es sich um die Gewinnung der trocknen Natriumverbindung handelt, da bei diesem Verfahren bekanntlich ein Hydrat sich ergibt, welches erst durch längeres Verweilen über Schwefelsäure wasserfrei wird.

**256. Wilhelm Traube: Ueber die Sulfaminsäuren
der aromatischen Reihe.**

(Eingegangen am 9. Juni.)

Während die Sulfaminsäuren der Fettreihe nach den Untersuchungen von Behrend ¹⁾, Beilstein und Wiegand ²⁾ leicht beim Behandeln aliphatischer primärer und secundärer Amine mit Schwefelsäureanhydrid oder Sulfurylchlorid nach den Gleichungen:



entstehen, ist bisher die Bildung aromatischer Sulfaminsäuren bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine nicht beobachtet worden.

Einerseits wirkt Sulfurylchlorid ³⁾ auf Anilin lediglich chlorirend ein, andererseits entstehen nach den bisherigen Untersuchungen aus diesem und seinem Homologen beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid resp. rauchender Schwefelsäure sowie auch mit Schwefelsäurechlorhydrin ⁴⁾ ausschliesslich Anilinsulfonsäuren, d. h. die Sulfo-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1610; XVII, 9.

²⁾ Beilstein und Wiegand, diese Berichte XVI, 1264.

³⁾ Wenghöffer, diese Berichte X, 441; Behrend, diese Berichte XIV, 722.

⁴⁾ Hasse, Ann. Chem. Pharm. 230, 286.