

Tabelle 2.

	Symbol	Atom- gewicht $p$	frühere Atom- refraction $r_a$	neue Atom- refraction $r_a$	Atom- dispersion $r_\gamma - r_a$
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	C'	12	2.48	2.365	0.039
Wasserstoff . . . . .	H	1	1.04	1.103	0.036
Hydroxylsauerstoff . . . . .	O'	16	1.58	1.506	0.019
Aethersauerstoff . . . . .	O <sup>c</sup>			1.655	0.012
Carboxylsauerstoff . . . . .	O''			2.34	2.328
Einfach, nur an C gebundener Stickstoff	N'	14	3.02	2.76	0.19
Chlor . . . . .	Cl	35.5	6.02	6.014	0.176
Brom . . . . .	Br	80	8.95	8.863	0.348
Jod . . . . .	J	127	13.99	13.808	0.774
Aethylenbindung . . . . .			1.78	1.836	0.23 <sup>1)</sup>
Acetylenbindung . . . . .	≡		1.97	2.22	0.19

Heidelberg, im Mai 1891.

#### 294. Robert Otto: Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber die »Verseifbarkeit« von Sulfonen wurden in jüngster Zeit in dem Laboratorium des Hrn. Professor E. Baumann eine Reihe interessanter und umfangreicher Untersuchungen in der Absicht ausgeführt, die Gesetze, von denen diese Eigenschaft beherrscht wird, klar zu stellen<sup>2)</sup>. Die Verseifbarkeit der Disulfone anlangend, so wurde von E. Stuffer das Gesetz aufgestellt, dass alle diejenigen

<sup>1)</sup> Nicht constanter Schätzungswerth.

<sup>2)</sup> Vergl. namentlich: E. Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone, diese Berichte XXIII, 1408, 3226. W. Autenrieth: Ueber einige substituirte Sulfonale, diese Berichte XXIV, 166. Derselbe: Ueber einige Sulfon-derivate und deren Spaltung durch Alkalien, diese Berichte XXIV, 1512.

dieser Kategorie angehörnden Verbindungen, in denen die beiden Sulfongruppen, wie im Aethylendiphenylsulfon  $\begin{cases} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, die eine ihrer Sulfongruppen bei Einwirkung von Alkalien als sulfinsaures Alkali abspalten, nicht aber im Falle die Sulfongruppen, wie im Trimethylen-

diphenylsulfon  $\begin{cases} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , an nicht benachbarten Kohlenstoff-

atomen lagern. Dieser Satz ist nun unhaltbar, da die Voraussetzung — Unverseifbarkeit des Trimethylen-diphenylsulfons, wie des entsprechenden Diäthylsulfons — eine irrige ist, wie die in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung von den HH. Bormann und Schaffair ausgeführten Versuche für das Trimethylen-diphenylsulfon und die analoge Tolyloverbindung völlig exact dargethan haben <sup>1)</sup>.

Das nach dem Otto'schen Verfahren aus Trimethylenbromid und sulfinsaurem Salz dargestellte, fast übereinstimmend mit den Angaben von Staffer bei 127—128° schmelzende Trimethylen-diphenylsulfon, welches aus Alkohol in kleinen würfelförmigen Krystallen anschoss, wurde, ganz wie Staffer fand, weder durch anhaltendes Erhitzen, selbst mit concentrirter, wässriger Kalilauge, noch durch alkoholisches Kali auf dem Wasserbade unter gewöhnlichem Drucke irgendwie angegriffen, wohl aber verhältnissmässig leicht, als man mit diesem Agens unter Druck behandelte, unter Bildung von benzol-sulfinsaurem Salz gespalten.

5 g des Disulfons wurden mit alkoholischem Kali 4 Stunden in geschlossener Röhre auf 115—120° erhitzt. Der Inhalt der Röhre, eine dunkelbraune Flüssigkeit, trat — nach dem Verjagen des Alkohols an Aether einen krystallinischen Körper ab, welcher, nach seiner Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle, wohl ausgebildete, sechsseitige Tafeln bildete, die, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, bei 85° schmolzen.

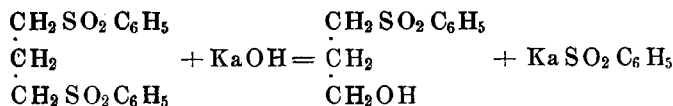
Die mit Aether behandelte alkalische wässrige Lösung trat nach dem Ansäuern mit Salzsäure an Aether reichliche Mengen von Benzol-sulfinsäure ab, die leicht an ihren äusseren Eigenschaften, wie auch durch Ueberführung in das charakteristisch riechende Thiophenol, bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure, erkannt werden konnte.

<sup>1)</sup> In meiner vorläufigen Mittheilung: Ueber das Verhalten des Natrium-phenylmercaptids gegen Isobutylbromid, diese Berichte XXIII, 1051, wodurch ich Hr. Bormann die Untersuchung der höheren Glieder der Reihe des Aethylendiphenylsulfons reserviren wollte, muss es im ersten Satze statt Aethylendiphenylsulfon: Aethylen diphenylsulfon heissen.

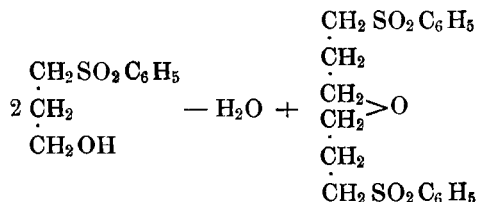
Die Analyse der bei 85° schmelzenden Krystalle zeigte, dass dieselben aus einem Diphenylsulfonsubstitut des Propyläthers bestanden.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{O}$	Gefunden
C	56.5	56.2 pCt.
H	5.7	5.6 »

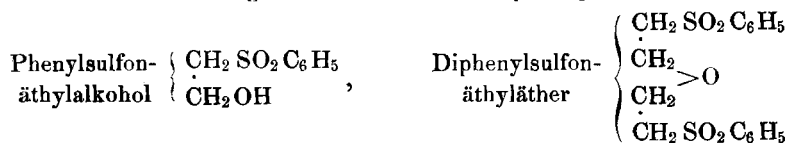
Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man wohl annehmen, dass zunächst gemäss der Gleichung:



aus dem Sulfon sich unter Abspaltung von  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  als sulfinsaures Salz  $\beta$ -Phenylsulfonpropylalkohol bildet, welcher dann weiter nach Gleichung:



in die Aetherverbindung oder ein Polymeres verwandelt wird, ähnlich wie durch Einwirkung von Aetzkali auf Aethylendiphenylsulfon neben



in gewisser Menge sich bildet<sup>1)</sup>.

Bei einem zweiten mit 20 g Trimethyldiphenylsulfon angestellten Versuche wurde die Sulfinsäure quantitativ bestimmt. Es wurden statt 8.7 g der Verbindung, d. i. der theoretischen Menge, 7 g erhalten<sup>2)</sup>.

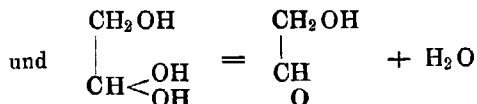
Ebenso liess sich das Trimethylditolylsulfon, aus Trimethylenbromid und *p*-toluolsulfinsaurem Natrium erhalten und aus

<sup>1)</sup> Vergl. meine Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. für prakt. Chem. 30, 171 und 321.

<sup>2)</sup> Stuffer (a. a. O.) schliesst aus der Verseifbarkeit des Bromäthyl-diphenylsulfons, dass die Verbindung die Constitutionsformel  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array} \right.$

haben müsse, ein Schluss, der nach dem Nachweise der Verseifbarkeit des Trimethyldiphenylsulfons natürlich unerlaubt ist.





sich bildete. Die Verseifung des Vinyltriphenylsulfons vollzieht sich hiernach analog der des Aethylsulfonsulfonals (Stuffer, diese Berichte XXIII, 3226) und des Aethylsulfonphenylsulfonals (Autenrieth, diese Berichte XXIV, 1515).

### 295. Emil Fischer: Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. Juni.)

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Alle bisherigen Beobachtungen in der Zuckergruppe stehen mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in so vollkommener Uebereinstimmung, dass man schon jetzt den Versuch wagen darf, dieselbe als Grundlage für die Klassifikation dieser Substanzen zu benutzen. Die Theorie lässt sechszehn Isomere von der Structur des Traubenzuckers voraussehen. Diese Zahl reducirt sich auf zehn für ihre Derivate, deren Molekül symmetrisch ist.

Die folgende Tabelle, welche der Broschüre von van't Hoff-Herrmann: »Die Lagerungen der Atome im Raume« Seite 11 entnommen ist, enthält die sechszehn verschiedenen Formen für die Zucker, wovon die Nummern 11—16 identisch werden mit 5—10 bei den sechswerthigen Alkoholen und zweibasischen Säuren:

				11	12	13	14	15	16
				+	+	+	+	+	—
				+	+	+	—	—	+
				+	—	—	+	—	—
				—	+	—	—	—	—
+	+	—	—	—	+	—	—	—	—
+	—	+	—	+	—	—	+	—	—
+	—	+	—	+	+	+	—	—	+
+	+	—	—	+	+	+	+	+	—
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Um nun an der Hand der Thatsachen die dem Traubenzucker zugehörige Form auszuwählen, ist es zunächst nöthig, die Zucker-