

für die unter gewöhnlichen Verhältnissen allein beständigen Körper mit  $2 \text{NH}_3$  bez. mit  $1 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ebenso wie die im Kupfersalz vorhandene Säure auf die mit demselben in Verbindung tretende Anzahl von Ammoniakmolekülen von bestimmendem Einflusse ist, so können auch, je nach der Natur der Basen, an ein und dasselbe Kupfersalz wechselnde Mengen verschiedener Basen herantreten. Schliesslich sei noch daran erinnert, dass ein Farbübergang, wie er oben für die beiden Pyridinverbindungen des Kupferacetats beschrieben ist, auch bei gewissen Ammoniakverbindungen des Kupfers schon beobachtet ist: so geht das grüne Salz  $\text{Cu}_2\text{Cy}_2, \text{CuCy}_2, 4\text{NH}_3$  durch überschüssiges Ammoniak in die blaue Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cy}_2, \text{CuCy}_2, 6\text{NH}_3$  über<sup>1)</sup>.

Die beschriebenen Versuche wurden bei Gelegenheit einer an der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Untersuchung über gewisse schädliche Ausscheidungen angestellt, welche die vielfach zum Füllen von Thermometern angewandten blauen, alkoholischen Flüssigkeiten mit der Zeit öfters in den Instrumenten hervorrufen. Diese Lösungen erhalten ihre Farbe durch Kupferacetatammoniak; die Ausscheidungen bestehen aus basischen Kupferacetaten oder aus Kupferoxyd und werden durch das von den oft sehr schlechten Thermometergläsern abgegebene Alkali erzeugt. Auf welche Weise die Lösungen hergestellt werden müssen, damit die Entstehung der genannten Ausscheidungen vermieden wird, soll später an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Charlottenburg, den 20. November 1892.

Chemisches Laboratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt.

**503. Robert Otto und Julius Tröger: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Dichloracetons.**

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

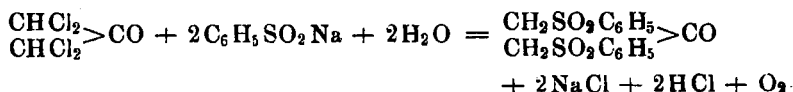
(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das von dem Einen von uns in einer gemeinschaftlich mit W. Otto veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone<sup>2)</sup> beschriebene Diphenylsulfonaceton, welches u. A. auf Grund seines

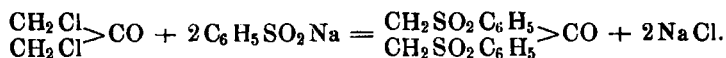
<sup>1)</sup> Michaelis, Anorg. Chemie III, 887.

<sup>2)</sup> Journal für praktische Chemie (N. F.) XXXVI, 403; i. A., diese Berichte XXI, Ref. 101.

Verhaltens gegen Kali, wodurch es sich in Phenylsulfonacetsäuresalz und Methylphenylsulfon zerlegen liess, als symmetrisches Diphenylsulfonsubstitut angesprochen wurde und später dieser Ansicht entsprechend aus dem symmetrischen Tetrachloraceton mittels sulfinsauren Alkalis gemäss der Gleichung:



erhalten werden konnte <sup>1)</sup>, entsteht nun auch, wie erwartet werden durfte, unmittelbar aus dem symmetrischen Dichloraceton mittels benzolsulfinsauren Natriums:



Eine Lösung des Dichloracetons (1 Mol.) <sup>2)</sup> in Benzol wurde mit auf das Feinste gepulvertem und entwässertem benzolsulfinsauren Natrium (etwas mehr als 2 Mol.) mehrere Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Von der noch merklich nach unverändertem Dichloraceton riechenden Masse wurde dann das Benzol abdestillirt und hierauf der Destillationsrückstand mit Wasser vermischt. Das bräunliche, in Wasser unlösliche Product wurde in einem Gemenge von Aceton und Alkohol gelöst. Aus der Lösung fielen zunächst Krystalle aus, die den Schmelzpunkt (149—150° C.) und auch die sonstigen Eigenschaften des diphenylsulfonirten Dimethylacetons besaßen.

Gefunden 53.7 pCt. Kohlenstoff und 4.1 pCt. Wasser.

Die Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{CO}$  verlangt 53.3 pCt. Kohlenstoff

und 4.1 pCt. Wasserstoff.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung ergaben sich in heissem Alkohol leicht lösliche nadelförmige Krystalle, die Chlor (14 pCt.)

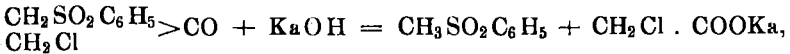
<sup>1)</sup> R. Otto: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittels des symmetrischen Tetrachloracetons. Diese Berichte XXII, 1965, In dem ersten Satze dieser Abhandlung muss es heissen in Zeile 4 statt Dimethylaceton — Phenylsulfonaceton.

<sup>2)</sup> Die Verbindung wurde durch Oxydation von Dichlorhydrin mittels Chromsäure, genau nach der kürzlich von A. Erlénbach (Notiz über die Darstellung von symmetrischem Dichloraceton. Ann. d. Chem. CCLXIX, 46) gegebenen Vorschrift dargestellt. Aus 100 g des Dichlorhydrins, die allerdings nur zum grösseren Theile Oxydation erfuhr, wurden ungefähr 16 g der reinen Verbindung erhalten.

enthielten und als aus dem intermediär sich nach der Gleichung:  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} > \text{CO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} > \text{CO} + \text{NaCl}$$
 bildenden Chlorsubstitute des Phenylsulfonacetons bestehend angesehen werden dürfen, welches 15,2 pCt. Chlor enthält. Der etwa um ein Procent zu geringe Chlorgehalt des Productes wird sich durch eine Beimengung von Diphenylsulfonaceton erklären lassen.

In wässriger Kalilauge löste sich diese Verbindung leicht auf; beim Erwärmen schied sich aus der Lösung bald ein öliges Product ab, welches aus Methylphenylsulfon (Schmelzpunkt 88—89°) bestand. Da das Monophenylsulfonaceton durch Kalilauge in Methylphenylsulfon und Kaliumacetat zerlegt wird (a. a. O.), so darf man wohl annehmen, dass dessen Chlorsubstitut, welches hier vorlag, in analoger Weise, gemäss der Gleichung:



in jenes Sulfon und zunächst Chloressigsäuresalz zerlegt wurde.

Der Versuch, die Ueberführung des Dichloracetons in das Diphenylsulfonsubstitut durch sulfinsaures Natrium in siedendem Alkohol zu bewirken, zeigte, dass dabei das Dichloraceton gleichzeitig durch den Alkohol unter Bildung von Salzsäure angegriffen wird, so dass Sulfinssäure in Freiheit tritt und dunkle, schwer zu reinigende Producte sich ergeben.

Endlich lässt sich das symmetrische Diphenylsulfonaceton auch durch Oxydation aus dem symmetrischen Dithiophenylaceton darstellen, welches seinerseits leicht durch Einwirkung von Thiophenolnatrium (2 Mol.) auf symmetrisches Dichloraceton (1 Mol.) in alkoholischer Lösung entsteht. Aus der alkoholischen Lösung, nach dem Verjagen eines angemessenen Theils des Weingeistes durch Erwärmen mittels Wasser abgeschieden, bildete die Thioverbindung:  $\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  ein gelblich gefärbtes, unangenehm dem Thiophenol ähnlich riechendes, ziemlich dickflüssiges Oel, welches sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und Benzol, nicht aber in Wasser löste, mit den Dämpfen siedenden Wassers sich nun schwer verflüchtigen liess und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure diese intensiv grünblau färbte.

Durch Oxydation der in etwas Benzol aufgenommenen Verbindung mit einer 3 procentigen Lösung von Kaliumpermanganat unter jeweiligem Zusatz von kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure resultirte, nach Wegnahme des Manganhyperoxydhydrats mittels schweflicher Säure eine Flüssigkeit, die eine reichliche Menge eines unlöslichen Oeles (Ö) aufwies. Dieses wurde in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung schied bei einigem Stehen kleine Mengen kleiner,

harter, farbloser Krystalle ab, die gesammelt und aus einer siedenden Mischung aus Alkohol und Essigäther umkrystallisirt, den Schmelzpunkt (149—150°) und auch die sonstigen Eigenschaften des gesuchten Diphenylsulfonacetons zeigten. Das in Aether gelöst Bleibende des Oeles (Ö) bestand entweder aus unverändert gebliebenem Dithiophenylaceton<sup>1)</sup> oder einem Gemenge von diesem und der intermediären Verbindung:  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ .

In der von dem Oele (Ö) abgegangenen wässrigen Lösung war eine reichliche Menge von Benzolsulfonsäure enthalten. Nach Neutralisation der sauren Lösung mit Kaliumcarbonat etc. blieb beim Eindunsten ein Rückstand, dem siedender absoluter Alkohol das Kaliumsalz jener Säure entzog. Dieses krystallisirte aus dem Lösungsmittel in den bekannten, stark glänzenden Blättern, die mit Phosphorchlorid öliges Benzolsulfonchlorid gaben, das sich durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak leicht in bei 149° schmelzendes Benzolsulfonamid überführen liess.

Die geringe Menge des bei dem Versuche erhaltenen Diphenylsulfonacetons findet ihre Erklärung in der Annahme, dass der weitaus grösste Theil dieser Verbindung durch das Oxydan sofort weiter zu Sulfonsäure etc. verwandelt wird, welche, wie erwähnt wurde, unter den Reactionsproducten sich in grosser Menge antreffen liess.

#### 504. Robert Otto und Julius Tröger: Beitrag zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure.

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

(Eingegangen am 10. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einem Aufsätze, betitelt: Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure<sup>2)</sup>, hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Beckurts vor längerer Zeit die Gründe beleuchtet, die für die Auffassung der Säure als Dioxyessigsäure,  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ , sprechen, wie auch diejenigen, welche sie als einfachste Aldehydsäure, als Formylcarbon säure,  $\text{COH} \cdot \text{COOH}$ , erscheinen lassen.

In dem Umstande, dass das wasserfreie dichloressigsäure Silber sich beim Erhitzen unter Ausschluss von Wasser in Chlorsilber und

<sup>1)</sup> Es wirkte auf Kaliumpermanganat noch kräftig reducirend ein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1616.