

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.)

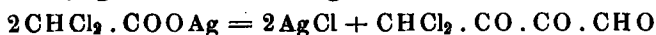
In einem Aufsätze, betitelt: Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure<sup>2)</sup>, hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Beckurts vor längerer Zeit die Gründe beleuchtet, die für die Auffassung der Säure als Dioxyessigsäure,  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ , sprechen, wie auch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

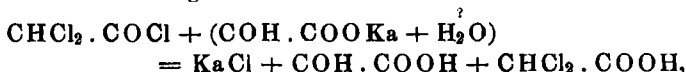
<sup>1)</sup> Es wirkte auf Kaliumpermanganat noch kräftig reducirend ein.

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

ein gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure zerlegen liess<sup>1)</sup>, gemäss der Gleichung:



wurde ein schwerwiegendes Argument für die Berechtigung der Auffassung der Säure auch als Aldehydsäure erblickt, wie ferner daraus, dass Dichloressigsäurechlorid und Kaliumglyoxylat sich unter geeigneten Bedingungen zu Chlorkalium und Dichloressigsäure umsetzten, gemäss der Gleichung:



keineswegs aber zu Glyoxylsäuredichloressigsäureanhydrid, ein Beweis für die Ansicht entnommen wurde, dass das streitige (?) Wassermolekül des Glyoxylsäuresalzes nicht eigentlich zu demselben, entsprechend der Formel  $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOKa}$  gehören, sondern in dem Salze nur als Krystallwasser functioniren könne.

Im weiteren Verfolge der Frage und nachdem E. Baumann<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, dass Aldehyde durch Mercaptane unter geeigneten Bedingungen in Mercaptale übergeführt werden, ihren Carbonylsauerstoff gemäss der Gleichung:



gegen eine äquivalente Menge von SR austauschen, schien es uns nun angezeigt, auch das Verhalten der Glyoxylsäure gegen Mercaptane experimentell festzustellen. Wenn nämlich die Glyoxylsäure sich gegen diese Verbindungen ähnlich den Aldehyden verhielt, z. B. durch Thiophenol leicht nach Gleichung:



in ein Mercaptal, die Dithiophenyllessigsäure, übergeführt werden konnte, so durfte darin ein weiterer Beweis für die Ansicht erblickt werden, dass die Glyoxylsäure unter Umständen Formylcarbonsäure und nicht etwa Dioxyessigsäure darstellt.

In einem grossen Ueberschuss von Thiophenol, in welches wir einen ruhigen Strom von Salzsäuregas eintreten liessen, wurden nach und nach etwa 10 g glyoxylsaurer Kalium<sup>3)</sup> eingetragen. Unter spon-

<sup>1)</sup> R. Otto und H. Beckurts: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  beim Erhitzen für sich und mit Wasser. Diese Berichte XIV, 576.

<sup>2)</sup> Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit Mercaptanen. Diese Berichte XVIII, 883.

<sup>3)</sup> Das Salz wurde aus dichloressigsäurem Silber nach der Vorschrift dargestellt, die von R. Otto und H. Beckurts in der oben erwähnten Abhandlung gegeben worden ist.

taner Erwärmung nahm die anfangs sich ergebende dickflüssige Masse eine dünnere Consistenz an. Als bei weiterem Einleiten des Gases keine Erwärmung mehr stattfand, wurde die Operation unterbrochen, das Product mit Wasser verdünnt und bis zur Entfernung des unverändert gebliebenen Thiophenols der Destillation unterworfen. Was mit den Wasserdämpfen nicht überging, erstarrte in der Kälte zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde zur Beseitigung von Phenyldisulfid<sup>1)</sup> und kleiner Reste von Mercaptan in einer Lösung von Natriumcarbonat aufgenommen. Durch Uebersättigen dieser mit Salzsäure fiel ein weisser krystallinischer Körper aus, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 104—106° schmolz und die Zusammensetzung des gesuchten Condensationsproductes, der Dithiophenylessigsäure, zeigte, wie die nachstehenden analytischen Daten darthun.

Gefunden: 23.5 pCt. Schwefel, 60.8 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasserstoff.

Die Formel verlangt 60.9 pCt. Kohlenstoff, 4.4 pCt. Wasserstoff und 23.2 pCt. Schwefel.

Hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften der Dithiophenylessigsäure hat mir Hr. Prof. J. Kloos auf Grund eigener Untersuchung Nachstehendes gütigst mitgetheilt.

»Die angeblich aus Alkohol erhaltenen Krystalle liegen in säulenförmigen, meistens zerbrochenen, häufig unregelmässig aggregirten Individuen vor. Sie zeigen eine schwach gelbliche Färbung und einen lebhaften Glasglanz. Die kleinen Prismen haben einen spitzrhombsischen Querschnitt, indem die Flächen einmal einen sehr stumpfen, das andere Mal einen entsprechend spitzen Winkel mit einander einschliessen. Die besser erhaltenen Säulchen sind von schrägen Endflächen begrenzt, deren Winkel zu einer Säulenkante unter dem Mikroskope zu etwa 80° gemessen wurde. Im Polarisationsapparate wurde auf den Säulenflächen wiederholt eine Auslöschungsschiefe von 15° bis 15° 30' gemessen. Das Austreten einer optischen Axe konnte nicht beobachtet werden. Demnach sind die Krystalle wahrscheinlich monosymmetrisch, möglicherweise aber auch asymmetrisch.«

Die Säure ist reichlich löslich in Alkohol wie auch in Aether, unlöslich in Wasser. Für sich erhitzt, schmilzt sie bei 104—106°, verflüssigt sich aber schon in siedendem Wasser und ertheilt diesem eine schwach saure Reaction. Lösungen von kohlen-sauren wie auch von ätzenden Alkalien lösen sie erst beim Erwärmen auf; aus der Lösung werden die entstandenen Alkalisalze ähnlich den entsprechenden Salzen der Fettsäuren durch reichlichen Zusatz von Kalilauge oder Natronlauge

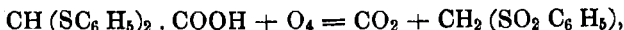
<sup>1)</sup> Auf dem Wege der Oxydation aus dem Mercaptan in einer geringen Menge entstanden.

wieder ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Säure in der Kälte rosaroth, beim Erwärmen unter partieller Lösung der Thioverbindung tief berlinerblau.

Die Bildung der Dithiophenyllessigsäure aus Glyoxylsäure scheint sich ganz glatt zu vollziehen. Nebenproducte, namentlich auch Oxalsäure, waren nicht nachweisbar.

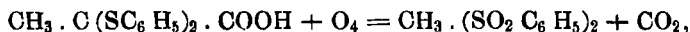
Verhalten der Dithiophenyllessigsäure bei der Oxydation.

Einige Gramm der Verbindung wurden unter Zusatz von etwas Benzol und jeweiligem Zufügen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure so lange mit 3procentiger Lösung von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis die Flüssigkeit dauernd röthlich erschien. Nach Beseitigung des überschüssigen Oxydans durch Alkohol wurde das ungelöste Manganhyperoxydhydrat in einem Filter gesammelt<sup>1)</sup> und mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die so erhaltene Flüssigkeit schied beim Verdunsten kleine glänzende Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 120—121° schmolzen und aus Diphenylsulfonmethan bestanden, welches gemäss der Gleichung:



also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, aus der Dithiophenyllessigsäure sich gebildet hatte. Diese Säure verhielt sich demnach gegen das Agens ähnlich dem Producte aus Glyoxal und Aethylmercaptan: CHO

CH(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, welches durch Kaliumpermanganat, wie die Versuche von Staffer dargethan haben<sup>2)</sup>, in Diäthylsulfonmethan: CH<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> verwandelt wird, oder analog der Dithiophenylpropionsäure, die nach R. Escales und E. Baumann<sup>3)</sup> bei der Oxydation gemäss der Gleichung:



unter Kohlensäureabspaltung Aethylidendiphenylsulfon liefert.

Der Schmelzpunkt des Diphenylsulfonmethans wird von E. Fromm zu 118—119° angegeben, also etwas niedriger als wir ihn für die gleiche aus Dithiophenylacetsäure dargestellte Verbindung fanden. Den gleichen höheren Schmelzpunkt besass auch ein Präparat, welches durch Oxydation aus dem Methylendithiophenyläther:

<sup>1)</sup> In der von dem Hyperoxyd abgehenden wässrigen Flüssigkeit war Benzolsulfonsäure nur in verschwindend kleiner Menge nachzuweisen.

<sup>2)</sup> Vergl. deren Abhandlung: Ueber einige Disulfone; diese Berichte XIX, 2814.

<sup>3)</sup> Ueber Disulfone und Trisulfone; Ann. d. Chem. CCLIII, 135; i. A., diese Berichte XXII, R. 678.

$\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  — dem Producte der Einwirkung von Methylenechlorid und Natriumphenylmercaptid auf einander — von uns dargestellt war<sup>1)</sup>.

Im Anschluss an den Versuch der Condensation der Glyoxylsäure mit Thiophenol haben wir die Verbindung auch mit Aethylmercaptan zu condensiren versucht, indem wir etwas glyoxylsaures Kalium mit salzsäurehaltigem Weingeist übergossen und mit dem Mercaptan bei Zimmerwärme einige Tage in einem geschlossenen Gefässe stehen liessen.

Wasser fällte hierauf ein gelbliches Oel, das beim Stehen an der Luft leicht sein beigemengtes Mercaptan verlor, dann immer noch schwach nach Mercaptan roch und unzweifelhaft als die der Dithiophenyllessigsäure entsprechende Aethylverbindung angesehen werden konnte, die hier also schon bei gewöhnlicher Temperatur sich aus Glyoxylsäure gebildet hatte.

Die beregten Versuche liefern neues Material für die Annahme, dass unter Umständen die Glyoxylsäure sich wie eine Aldehydsäure verhält.

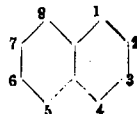
### 505. O. Michel und E. Grandmougin: Zur Kenntniss der Acetylverbindungen des 2, 1-Amidonaphtols<sup>2)</sup>.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]  
(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand hatten wir ein eingehenderes Studium der Acetylproducte des 2, 1-Amidonaphtols in Aussicht gestellt. Ueber die erhaltenen Resultate möchten wir in Kürze Folgendes mittheilen:

<sup>1)</sup> Der Thioäther,  $\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ , wird von E. Fromm (a. a. O.) als ein Oel beschrieben; wir erhielten ihn in Gestalt kleiner, bei 40° schmelzender Nadeln. Wir wollen hier noch erwähnen, dass E. Fromm als Schmelzpunkt für das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfonmethan bei Gegenwart von Kali entstehende Dimethyldiphenylsulfonmethan 182° angiebt. Wir fanden den Schmelzpunkt für die auf gleiche Weise dargestellte Verbindung bei 187—188°, also wiederum etwas höher als Fromm.

<sup>2)</sup> Es wird die folgende Bezeichnung gebraucht:



<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 983.