

Diesen Körper erhielt bereits früher S. Gabriel<sup>1)</sup> und sein Körper stimmt in den Eigenschaften vollkommen mit meinem Körper überein. Metanitrophtalanil aus Dinitrodiazamidobenzol schmilzt auch bei 242—244° C. Hr. N. Dobreff findet den Schmelzpunkt dieses Körpers 236—236.5° C.

Ortonitrophtalanil krystallisirt aus Essigsäure in zolllangen, schwach gelblichen Nadelchen, welche bei 200—203° schmelzen. Es krystallisirt auch aus Alkohol von 98° Tr. in langen gelblichen Nadelchen von demselben Schmelzpunkte. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Procente: C 62.84, 62.97, H 4.05, 3.43, N 11.12.

Paranitrophtalanilid,  $C_{20}H_{14}N_4O_6$ , stellt ein leichtes Pulver von gelblicher Farbe dar, welches bei 230—232° schmilzt. Aus grossen Mengen Essigsäure umkrystallisirt, erhält man gelbliche Körner, welche bei 232—234° schmelzen. Bei der Analyse erhielt man folgende Resultate:

Procente: C 59.16, 59.14, H 3.72, 3.51, N 14.07;

was vollkommen der Formel  $C_{20}H_{14}N_4O_6$  entspricht.

Orthonitrophtalanilid kann ohne Erwärmen der auf einander reagirenden Körper erhalten werden. Aus Essigsäure erhält man feine, seidenglänzende, gelbliche Nadelchen, welche bei 180—184° C. schmelzen. Die Analysen ergaben:

Procente: C 59.15, 59.11, H 4.10, 3.82, N 14.22.

Metanitrophtalanilid erfordert weitere Untersuchung, denn obgleich die Analysen für die Formel  $C_{20}H_{14}N_4O_6$  sprechen, fand ich den Schmelzpunkt dieses Körpers fast identisch mit dem Schmelzpunkt des Paranitrophtalanilids, was eine Erklärung erheischt.

### 223. Robert Otto und K. Mühle: Notiz über die Darstellung des Aethylidendiphenylsulfons.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Das einfachste der Reihe  $\begin{matrix} H \\ R \end{matrix} > C(SO_2R)_2$  angehörnde Disulfon mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste innerhalb des Sulfonylradicales, das Aethylidendiphenylsulfon, erhält man nach R. Escales und E. Baumann<sup>2)</sup> aus der Phenylmercaptolbrenztraubensäure ( $CH_3 \cdot C(S_6H_5)_2COOH$ ), die ihrerseits nach denselben Autoren aus Brenztraubensäure und Phenylmercaptan dargestellt werden kann,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 2260.

<sup>2)</sup> Ueber einige Disulfone, diese Berichte 19, 2814.

indem man das Kaliumsalz jener Säure in sehr verdünnter wässriger Lösung unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure mittels einer 1procentigen Kaliumpermanganatlösung oxydirt und das erhaltene Rohsulfon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von einer niedriger schmelzenden Beimengung befreit. Auch aus dem Phenylmercaptal des Acetaldehyds ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ) entsteht nach R. Escales und E. Baumann auf dem gleichen Wege das Sulfon, doch dauert die Oxydation wegen der Wasserunlöslichkeit des Ausgangsmaterials etwa acht Tage. Wendet man concentrirte Lösungen von Kaliumpermanganat an und oxydirt unter Zusatz von Schwefelsäure, so erhält man kaum Sulfon, wesentlich nur ein wasserunlösliches Oel. Bei Versuchen, den Thioäther mit Chromsäure oder Salpetersäure zu oxydiren, ergab sich gar kein Sulfon.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über die Einwirkung von Mercaptiden auf Halogenalkylene<sup>2)</sup> stellten wir aus Aethylidenchlorid und Natriumthiophenol das Aethylidendithiophenyl dar und versuchten diesen Thioäther in Eisessig, worin er sich in jedem Verhältniss löst, durch Kaliumpermanganat zu dem entsprechenden Disulfon zu oxydiren. Es zeigte sich, dass diese Methode eine recht befriedigende Ausbeute giebt und, da sie auf der Anwendung eines leichter als die Phenylmercaptolbrenztraubensäure zu beschaffenden Ausgangsmaterials fusst, zudem unmittelbar zu einem fast reinen Sulfone führt, den anderen Methoden vorzuziehen sein dürfte.

Zu einer Lösung des Thioäthers in dem mehrfachen Volumen Eisessig setzt man in kleinen Antheilen, um zu weit gehende Temperaturerhöhung zu vermeiden, etwas mehr als die berechnete Menge fein gepulverten Kaliumpermanganats, verdünnt dann mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, bis zum Verschwinden des Manganhyperoxydhydrats, und reinigt das ungelöst bleibende Sulfon durch Umkrystallisiren aus Alkohol. 10 g des rohen Thioäthers gaben etwa 6 g Sulfon. Bei einem Versuche wurde dieses aus der sauren Flüssigkeit mit Aether aufgenommen. Dieser hinterliess das Sulfon beim Verdunsten sofort im Zustande völliger Reinheit, zwischen 101—102° schmelzend.

Ein Versuch, den Thioäther mit einer 3procentigen Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von etwas Benzol, unter jeweiligem gelindem Erwärmen, Zusatz von Schwefelsäure und häufigem Umschütteln zu oxydiren, ergab, dass der Process sich nur äusserst langsam vollzog.

<sup>1)</sup> Ueber Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonsäuren, diese Berichte 19, 1787.

<sup>2)</sup> Vergl. die betr. Mittheilung: Beitrag zur Frage der Analogie im Verhalten von Halogenalkylenen gegen Natrium und ähnlich wirkende Metalle einerseits und Mercaptide andererseits im Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 518.

Der Thioäther entsteht, anscheinend quantitativ, durch mehrtägiges Erwärmen von Natriumthiophenol zweckmässig mit einem Ueberschuss von Aethylidenchlorid in Alkohol am Rückflusskühler. Er bildete ein gelbliches, mercaptanartig riechendes wasserunlösliches Oel, das in jedem Verhältnisse mit Aether, Alkohol wie auch Benzol sich mischen liess.

**224. Hans Stobbe: Ueber die Condensation von Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren unter dem Einfluss von Natriumäthylat.**

(Eingegangen am 9. Mai.)

Die Abhandlungen von Japp und Davidson<sup>1)</sup> und von Meyenberg<sup>2)</sup> veranlassen mich zu folgender vorläufigen Mittheilung:

Ich habe gezeigt<sup>3)</sup>, dass man bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge eines Ketonen mit Bernsteinsäureester zwei isomere Säuren der Itacon- und Aticonsäure-Reihe von der allgemeinen Formel  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C : C . COOH$  erhält und ich habe bis jetzt  $CH_2 . COOH$

die Condensationsproducte des Acetons, des Methyl-Aethylketons und des Acetophenons beschrieben. Es ist meine nächste Aufgabe gewesen, diese Producte genauer zu untersuchen, besonders die in geringerer Menge entstehenden Säuren, die Methyl-Aethyl-Itaconsäure und die Methyl-Phenyl-Aticonsäure, und ferner musste diese Condensations-Methode auf andere Ketone und Ester ausgedehnt werden.

In Gemeinschaft mit mehreren Herren werden untersucht die Reactionsproducte:

1. aus Bernsteinsäureester mit Benzophenon, Dibenzyl-Keton, Benzoïn, Benzil, Benzoylaceton, Acetonylaceton;
2. aus Brenzweinsäureester und Benzophenon;
4. aus Malonsäureester mit Aceton, Methyl-Aethyl-Keton, Acetophenon und Benzophenon;
4. aus Malonsäureester und Acetessigester.

Die äusseren Erscheinungen und der Verlauf der Reaction sind bei den Synthesen mit Malonsäureester andere als mit Bernsteinsäureester. Giebt man zu dem Natriumäthylat, welches in absolutem Aether suspendirt ist, tropfenweise das Gemenge des Bernsteinsäure-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1895, 132.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 785.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2312 und Ann. d. Chem. 282, 280.