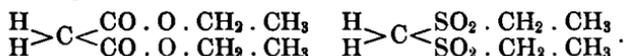


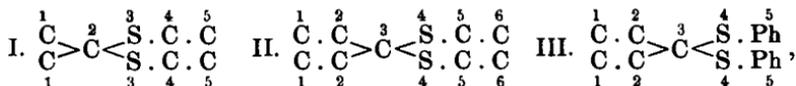
86. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XIII. Das Diäthylsulfonmethan und der Diäthoxymalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
 (Eingegangen am 8. März.)

Am Schluss meiner letzten Abhandlung¹⁾ wies ich darauf hin, dass zwischen dem Malonsäurediäthylester und dem Diäthylsulfonmethan eine gewisse Aehnlichkeit des Baues besteht:



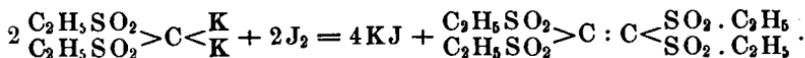
Es war daraus zu schliessen, dass auch bei dem letzteren Körper gewisse Verkettungsreactionen auf sterische Hindernisse stossen würden. Schon E. Fromm²⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass die Aethylirung (II) viel schwieriger zu erzielen ist, als die Methylirung (I):



dass dagegen die Alkylierung des Diphenylsulfonmethans³⁾ sich wieder leichter erreichen lässt. Nach meiner dynamischen Hypothese ist dies für das Gebilde II ohne weiteres verständlich: ausser den in den Ziffern direct zum Ausdruck kommenden Collisionen 1—5 od. 1—6 stehen auch die beiden mit 1 numerirten Kohlenstoffatome unter sich in der kritischen Position 1—5. Dass diese Position für sich allein keine Verkettungsschwierigkeit bedeutet, geht aus der Synthese des Diäthylmalonsäureesters⁴⁾, sowie aus der des Gebildes III hervor. Die Phenylgruppen scheinen ihrerseits trotz ihrer »kritischen Positionen« nicht den gleichen dynamischen Einfluss wie Alkylreste auszuüben. Hierfür sind mehrfach Beispiele bekannt, und im Folgenden wird noch ein specieller Fall, der den Unterschied zwischen Phenyl und Aethyl illustriert, zu besprechen sein. —

Ist also für die Alkylierung die Verkettungsgrenze des Diäthylsulfonmethans durch E. Fromm schon nachgewiesen, so erübrigte es noch, zu erfahren, ob sich — wie Malonester — die Sulfonmolekeln unter einander verketteten liessen.

Hr. stud. O. Schrötter führte auf meine Veranlassung folgende Reactionen aus:



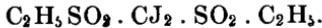
¹⁾ Diese Berichte 29, 1750.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 158.

³⁾ l. c. 162.

⁴⁾ M. Conrad, l. c. 204, 138.

Der Verlauf war hier ein anormaler. Es wurde nämlich die doppelte Menge des der Gleichung entsprechenden Jods verbraucht, und das erhaltene Product war identisch mit dem von E. Fromm¹⁾ aus Diäthylsulfonmethan und Jodjodkaliumlösung im Sonnenlichte erhaltenen Dijodkörper:



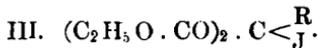
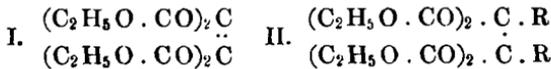
Derselbe schmolz bei 180°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SJ}_2$.

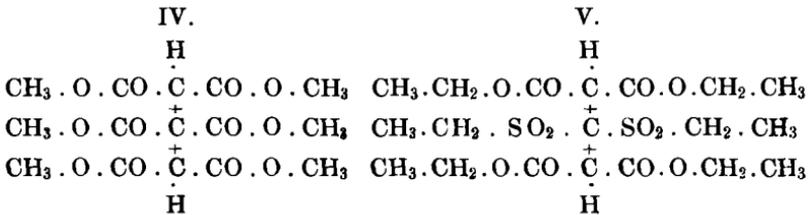
Procente: J 56.19.

Gef. » » 55.96.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Gruppen $\cdot\text{SO}_2\cdot$ den Gang der Reaction anders beeinflussen, als die Gruppen $\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot$; letztere gestatten die Verkuppelung des Malonesters zum Gebilde I, während die analoge Reaction bei monosubstituirten Malonestern nur in geringstem Maasse zu dem Verkettungsproduct II und der Hauptmenge nach, wie oben, zu Jodsubstitutionsproducten²⁾ (III) führt:



Nachdem vom Malonester aus das Gebilde IV³⁾ erzeugt worden war, erschien es interessant, zu erfahren, ob das ihm ähnliche Product V sich erhalten liesse:



Wie in Folge der vermehrten Collisionen zu erwarten, ist es nicht der Fall.

2.3 g Natrium in 23 g Aethylalkohol gelöst, mit 16 g Malonsäure-diäthylester versetzt, erwärmten sich mit den allmählich eingerührten 22.5 g Dijoddiäthylsulfonmethan lebhaft, so dass freiwillig neutrale Reaction eintrat. Aus dem Reaktionsgemisch wurde Jodnatrium, regenerirtes Diäthylsulfonmethan, Schmp. 104°, und Dicarbinetetracarbonsäureäthylester getrennt.

¹⁾ l. c. 253, 161.

²⁾ C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, l. c. 239, 110.

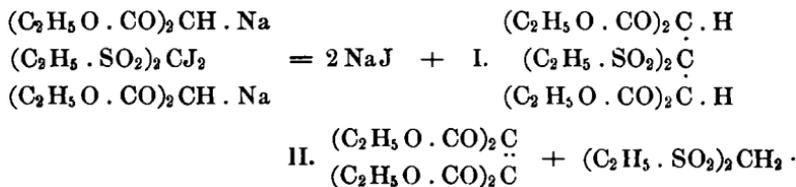
³⁾ Diese Berichte 29, 1285.

Letzterer schmolz bei 58°, zeigte die charakteristischen Formen und war leicht analysenrein zu erhalten, nachdem das Sulfon durch heisses Wasser aus dem anfänglich erhaltenen Gemisch entfernt worden war.

„Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$.

Procente: C 53.16, H 6.33.
Gef. » » 52.71, » 6.45.

Die Reaction war also nicht im Sinne der Verkettung I, sondern nach dem Schema II verlaufen:

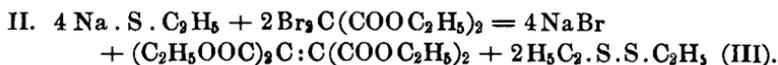
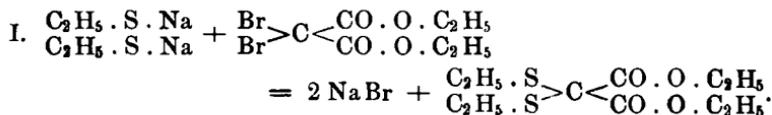


Kann man aus dem Mitgetheilten Vergleiche anstellen über die Unterschiede der schwefelhaltigen Gruppe und der kohlenstoffhaltigen:

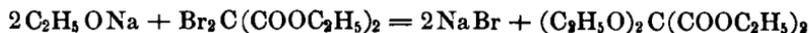


so gestattet der folgende Versuch auch den Schwefel mit dem Sauerstoff zu vergleichen.

Crum Brown und R. Fairbairn¹⁾ haben nachgewiesen, dass die Combination von Dibrommalonsäureäthylester mit Natriumäthylmercaptid nicht zum normalen Verkettungsproduct I führt, sondern in ähnlicher Weise, wie soeben beschrieben, Dicarbin-tetracarbonester II und daneben Aethyldisulfid (III) liefert:



War auch für diese anormale Reaction der »räumliche Factor« ausschlaggebend, so mussten bei der Umsetzung von Dibrommalonester mit Natriumäthylat:



¹⁾ Proc. Royal Soc. of Edinburgh 1894—95, 383.

gleichfalls Verkettungsschwierigkeiten auftreten, denn die Collisionen in den Gebilden:



beziehungsweise:



sind analoge.

Der erforderliche Dibrommalonsäureäthylester wurde nach M. Conrad und C. Brückner¹⁾ dargestellt, und nur das analysenreine Präparat (Sdp. 154^o bei 28 mm) verwendet.

Analyse: Ber. für C₇H₁₀O₄Br₂.

Procente Br 50.31.

Gef. » » 50.40.

50 g dieses Esters wurden mit einer Auflösung von 7.23 g Natrium in 141.4 ccm absoluten Alkohols vermischt. Nach lebhafter Umsetzung trat alsbald neutrale Reaction ein. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, getrocknet, gewogen: 20.91 g, enthaltend 70.35 Proc. Brom = 18.93 g Bromnatrium. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fielen weiter 7.1 g Salz aus mit 67.7 Proc. Brom = 6.19 g Bromnatrium. Dem Filtrat, einem dicken braunen Oel, konnte durch Aether ein heller öliger Bestandtheil (3.5 g) entzogen werden. Durch Anwendung von Aceton wurden aus der in Aether unlöslichen Hauptmasse noch 2.37 g farblosen Salzes mit 61.38 Proc. Brom entsprechend 1.87 g Bromnatrium gefällt. Von den theoretisch zu erwartenden 32.38 g Bromnatrium waren mithin 26.99 g nachgewiesen. 1 g Natrium war demnach anderweitig in Reaction getreten. Die Acetonlösung hinterliess nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein dickes braunes Oel (14.27 g), welches nicht erstarrte und sich beim Destilliren im Vacuum sofort stark zersetzte, indem neben empyreumatischen Dämpfen eine braune glasartige Masse entstand, die mit stark leuchtender Flamme brannte und beim Verbrennen noch Natriumcarbonat hinterliess. Hier war also das normale Verkettungsproduct, der Diäthoxymalonester, nicht vorhanden. In geringer Menge entsteht derselbe gleichwohl und ist in dem oben genannten in Aether löslichen Oel (3.5 g) enthalten, von dem unter sehr geringer Zersetzung 3.1 g zwischen 240 — 260^o an der Luft übergingen. Bei einem anderweitigen Versuch wurde bei der Rectification an der Luft als Hauptfraction ein farbloses Oel vom Sdp. 228^o (b = 762 mm) gewonnen, welches ebenso wie die später in ihm ausgeschiedenen grossen wasserhellen Prismen (Schmp. 43—44^o) bei der Analyse sich als Diäthoxymalonsäurediäthylester erwies.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3001.

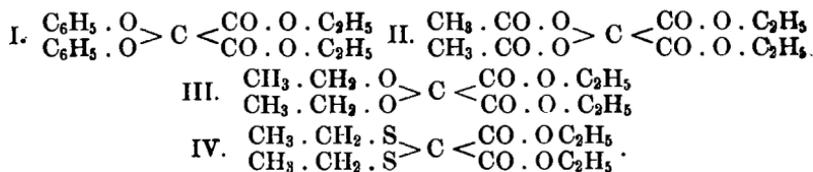
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{20}O_6$.

Procente C 53.22, H 8.06.

Gef. » » 53.23, » 7.90. (Oel)

» » » 53.31, » 8.22. (Krystalle).

Die Reaction war also der überwiegenden Menge nach, wie erwartet, anormal verlaufen. Da nach M. Conrad und C. Brückner¹⁾ die analoge Umsetzung des Bibrommalonesters mit Natriumphenolat eine gute Ausbeute an Diphenoxylmalonester (I) liefert, da ferner Petriew²⁾ den Diacetylmesoalsäurediäthylester (II) darstellen konnte, so erscheinen die Gebilde III und IV als dynamisch besonders ungünstige:



Auf die Beziehungen zwischen Phenyl und Alkyl werde ich später noch ausführlicher zu sprechen kommen. Was das Gebilde II betrifft, so ist erstens zu berücksichtigen, dass Petriew einen anderen Weg der Synthese eingeschlagen hat und dass dieses Gebilde von M. Conrad und C. Brückner³⁾ durch die meiner Reaction entsprechende Umsetzung von Bibrommalonester mit Kaliumacetat nicht erhalten wurde, und zweitens sprechen hier die spezifischen Unterschiede zwischen Methylen und Carbonyl:



mit, auf welche ich schon früher⁴⁾ hingewiesen habe. —

Die auf dem beschriebenen Weg gewonnene Erkenntniss, dass in den verglichenen Gebilden der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel einerseits, der von CO_2 durch SO_2 andererseits, eine Vermehrung der Collisionen im Sinne meiner dynamischen Hypothese hervorruft, scheint mir in sofern von allgemeinerer Bedeutung zu sein, als dadurch ein Hinweis gegeben ist, welche Beispiele⁵⁾ man weiterhin in erster Linie zu studiren hat, um allmählich Einsicht zu gewinnen in die sterischen Verhältnisse, welche für die Bildung der anorganischen Oxyde und Sulfide, sowie der Carbonate und Sulfiten in Betracht kommen.

¹⁾ l. c. 3004.

²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 10, 75.

³⁾ Diese Berichte 24, 3004.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1514.

⁵⁾ vergl. Handbuch der Stereochemie S. 638.