

Mittheilungen.

317. F. J. Moore: Ueber Abspaltung einer Sulfogruppe durch reducirende Agentien.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

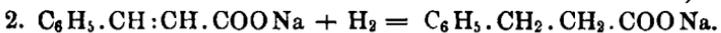
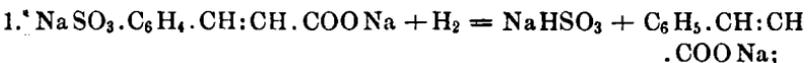
Vor einiger Zeit war ich im Besitz beträchtlicher Mengen von *p*-Sulfozimmtsäure, und machte den Versuch, durch Behandlung mit Natriumamalgam aus derselben die bisher noch unbekannte *p*-Sulfohydrozimmtsäure darzustellen. An Stelle der Letzteren erhielt ich jedoch nur Hydrozimmtsäure. Die gleiche Reaction liess sich noch bequemer mit amalgamirtem Aluminium durchführen.

Die Sulfozimmtsäure (oder ihr Natriumsalz) wird in ihrem 20-fachen Volumen Wasser gelöst; dann werden Aluminiumspähne, welche vorher durch Eintauchen in Sublimatlösung amalgamirt wurden, im Ueberschuss hinzugegeben. Die mit Natriumhydroxyd deutlich alkalisch gemachte Lösung bleibt über Nacht an einem warmen Ort stehen, wird dann am nächsten Tage mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt (hierbei findet eine starke Entwicklung von Schwefeldioxyd statt) und zwei- oder drei-mal mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine weisse, schwefelfreie Masse; dieselbe krystallisirte aus heissem Wasser in langen, seiden-glänzenden Nadeln und erwies sich durch den Schmelzpunkt (48°), sowie ihr allgemeines Verhalten als Hydrozimmtsäure. Die Ausbeute betrug etwa 25 pCt. der Theorie.

Es war mir nicht möglich, in der wässrigen Lösung Sulfohydrozimmtsäure auch nur in Spuren aufzufinden; der folgende Versuch macht es auch sehr unwahrscheinlich, dass sie mit Hülfe dieser Reaction überhaupt erhältlich ist.

Wird der Versuch früher als oben angegeben, z. B. nach 2 oder 3 Stunden, unterbrochen, so ist wenig oder gar keine Hydrozimmtsäure nachweisbar; dagegen findet man an deren Stelle nahezu reine Zimmtsäure, die bei etwa 130° schmilzt.

Die Reaction vollzieht sich also in den beiden Phasen, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Die Herausspaltung der Sulfogruppe aus dem Benzolkern geht also der Hydrirung der Seitenkette voran.

Qualitative Experimente, bei welchen Benzolsulfosäure und andere, leicht zugängliche Sulfosäuren mit Aluminium-Amalgam in alkalischer Lösung behandelt wurden, ergaben bisher lediglich negative Resultate, die Versuche sollen jedoch noch fortgesetzt werden.

Es ist mir gelungen, mehrere bislang noch unbekannte Derivate der Sulfozimmtsäure darzustellen; über das interessante chemische Verhalten derselben hoffe ich, schon in nächster Zeit berichten zu können.

Boston, Mai 1900.

**318. C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg:
Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.**

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ haben wir gezeigt, dass Furfural und Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen leicht auf einander einwirken. Zunächst scheint hierbei das Hyperoxyd mit dem Furfuranring unter Bildung eines Monooxyfurfurals zu reagiren, während gleichzeitig kleine Antheile der entsprechenden Säure entstehen; im weiteren Verlauf der Oxydation tritt dann eine gänzliche Zerstörung des Productes ein, die zur Bildung von Ameisensäure und Essigsäure führt.

Bei der weiteren Ausdehnung unserer Beobachtungen auf einige typische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wandten wir uns dem Acetylen und Benzol zu. Auch bei diesen Versuchen fanden wir, dass die Wirksamkeit des Hyperoxyds an die Gegenwart von Eisensalzen gebunden ist ²⁾.

Unsere Arbeitsmethode war die folgende: Das Acetylen wurde, durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gereinigt, in ein Gefäss geleitet, welches verdünnte Wasserstoffhyperoxydlösung (50 ccm) enthielt, der eine kleine Quantität (0.125 g) Eisensulfat zugesetzt war. Die Temperatur wurde bei 50—70° erhalten. Das Gefäss stand mit einem gewöhnlichen Kühler in Verbindung, welcher in einen leeren Kolben einmündete; aus Letzterem wurde der Ueberschuss des Gases in einen Ballon geleitet, der verdünntes Ammoniak enthielt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1899, 747.

²⁾ Vgl. Fenton, Journ. Chem. Soc. 65, 899; 67, 48; 69, 546.