

unabhängig, er wäre selbst dann der nämliche, wenn einer dieser Koeffizienten Null, der andere allein endlich wäre. Der Fall ist im Experiment dadurch gekennzeichnet, daß die Isomeren B_1 und B_2 sich ineinander sehr viel rascher verwandeln, als sie sich aus A bilden. Er ist — mindestens angenähert — bei der von W. Langenbeck und G. Borth⁸⁾ studierten Kondensation von Acetaldehyd zu Aldol und Crotonaldehyd bei Gegenwart von Sarkosin als Katalysator verwirklicht. (Daß bei dieser Kondensation zwei Mole Aldehyd in Reaktion treten müssen, ändert nichts an der Sachlage.) Das Gleichgewichtsverhältnis wird hier dadurch bedingt, daß Sarkosin nicht nur die Kondensationen des Acetaldehyds katalysiert, sondern nach den Beobachtungen von W. Langenbeck und R. Sauerbier⁹⁾ auch die reversible Umwandlung von Aldol in Crotonaldehyd ganz gewaltig beschleunigt, so daß die Beziehung $k_5 + k_6 \gg k_1 + k_3$ und damit während des ganzen Reaktionsverlaufs das Gleichgewichtsverhältnis $B_1 : B_2 = k_6 : k_5$ erhalten bleibt. Daß im angezogenen Fall B_1 und B_2 nicht Isomere sind, sondern sich um den Gehalt von einem H_2O unterscheiden, ändert nichts an der Gesetzmäßigkeit des Reaktionsverlaufs.

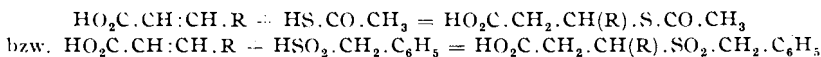
Die Erscheinungen der Isomerie, Tautomerie und Mesomerie bedingen nicht nur die große Zahl und Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, sondern auch die Häufigkeit von Simultanreaktionen. Für die Anwendung der Theorie der letzteren bietet daher die organische Chemie noch reichlichere Gelegenheit als die anorganische.

43. Edmund Schjånberg: Ungesättigte Säuren und Phenylsulfinsäure.

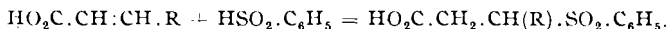
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Stockholm.]

(Eingegangen am 12. Januar 1943.)

Thioessigsäure¹⁾ bzw. Benzylsulfinsäure²⁾ werden an Säuren vom Typus $HO_2C.CH:CH.R$ nach den Gleichungen:



angelagert. Der Schwefel tritt an das am weitesten von der Carboxylgruppe entfernte Kohlenstoffatom. Entsprechend verhält sich, wie erwartet und wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, auch Phenylsulfinsäure:



Es wurden auch Geschwindigkeiten dieser Reaktionen bei verschiedenen Bedingungen untersucht und einige Isomere der bei der Addition gebildeten Säuren dargestellt.

Civ.-Ing. J. Pettersson habe ich für analytische Hilfe zu danken.

⁸⁾ B. **75**, 951 [1942].

⁹⁾ B. **70**, 1540 [1937].

¹⁾ B. Holmberg u. E. Schjånberg, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** A, Nr. 7 [1940]; E. Schjånberg, B. **74**, 1751 [1941]; Svensk kem. Tidskr. **53**, 282 [1941].

²⁾ B. Holmberg, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** A, Nr. 8 [1940].

Beschreibung der Versuche.

Phenylsulfinsäure.

Die Phenylsulfinsäure wurde nach Knoevenagel und Kenner dargestellt³⁾. Weil trockne Phenylsulfinsäure sehr leicht unter Bildung von Phenylsulfonsäure und Diphenyldisulfoxyd zerfällt, wurde die Säure erst kurz vor ihrer Verwendung aus ihrer Lösung in Wasser durch Eindampfen und Ansäuern isoliert.

0.0867 g Sbst.: 0.1609 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 18.99 ccm 0.1012-*n*. NaOH. — 0.1562 g Sbst.: 10.98 ccm 0.0998-*n*. NaOH.

C₆H₅.SO₂H = C₆H₆O₂S. Ber. C 50.67, H 4.26, S 22.56, Äquiv.-Gew. 142.1.
Gef. „ 50.61, „ 4.32, „ 22.39, „ „ 142.5.

Die Dissoziationskonstante der Säure wurde aus Leitfähigkeitsmessungen zu 0.0446 bestimmt⁴⁾.

Phenylsulfonpropionsäuren.

β-Phenylsulfon-propionsäure kann aus Phenylthiohydracrylsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder aus Acrylsäure und Phenylsulfinsäure dargestellt werden⁵⁾. Die letztgenannte Anlageung wurde wie die anderen Additionen auf folgende Weise kinetisch verfolgt: Zu vorgewärmten Lösungen (25°) eines gemessenen Volumens Phenylsulfinsäure wurde eine bekannte Menge ebenfalls vorgewärmter Lösung von Acrylsäure gegeben. Nach bestimmten Zeiten wurde ein aliquoter Teil mit Natronlauge titriert. Bei einigen Versuchen wurde die Anlagerung bei Gegenwart von Salzsäure, Kochsalz oder Bariumchlorid verfolgt. Die Ergebnisse gehen aus den Tafeln hervor, wobei *a* bzw. *b* die Anfangskonzentration der Acrylsäure bzw. der Phenylsulfinsäure und *x* die Konzentrationen der zur Zeit (Min.) *t* gebildeten Phenylsulfonpropionsäure darstellen. *k* ist die Konstante der Additions geschwindigkeit.

Tafel 1. (a = b)				Tafel 2.				
t	x	a - x	k	t	x	a - x	b - x	k
90	0.0235	0.0765	0.0341	65	0.0096	0.0404	0.0904	0.0345
150	0.0335	0.0665	0.0336	120	0.0159	0.0341	0.0841	0.0349
255	0.0463	0.0537	0.0338	210	0.0238	0.0262	0.0762	0.0357
375	0.0561	0.0439	0.0341	345	0.0313	0.0187	0.0687	0.0353
540	0.0651	0.0349	0.0345	570	0.0388	0.0112	0.0612	0.0353
1320	0.0821	0.0179	0.0347					
Mittelwert:		0.0341 ± 0.0002		Mittelwert:			0.0351 ± 0.0002	

Die Ergebnisse für andere Konzentrationen und bei Gegenwart von Salzsäure oder Salzen sind in der Tafel 3 angegeben. Die mittleren Fehler der Mittelwerte sind nach $E = \pm \sqrt{\frac{(\Delta_i)^2}{n(n-1)}}$ berechnet.

Wie aus der Tafel 3 hervorgeht, wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit zunehmender Wasserstoff-Ionen-Konzentration kleiner. Bei der Reaktion zwischen 0.05-% Lösungen von Acrylsäure und Sulfinsäure, welche von Beginn zu 1/4, 1/2 oder 3/4 mit Natriumhydroxyd neutralisiert waren, erhielt man Geschwindigkeiten, welche in den zwei ersten Fällen

³⁾ B. 41, 3315 [1908].

⁴⁾ Vergh. Lovén, Ztschr. physik. Chem. 19, 463 [1896].

⁵⁾ B. Holmberg u. E. Schjånberg, Ark. Kemi, Mineral., Geol. 15 A, Nr. 20 [1942].

Tafel 3.

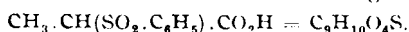
a	b	[HCl]	[NaCl]	[BaCl ₂]	[HClO ₄]	[H]	k
0.05	0.05	0.05	---	---	---	0.070	0.0320 ± 0.0002
0.05	0.05	---	---	---	0.05	0.070	0.0320 ± 0.0002
0.10	0.10	---	---	---	---	0.065	0.0341 ± 0.0002
0.05	0.05	0.025	---	---	---	0.049	0.0344 ± 0.0003
0.05	0.10	---	---	---	---	0.065	0.0351 ± 0.0002
0.10	0.05	---	---	---	---	0.045	0.0381 ± 0.0002
0.05	0.05	---	---	---	---	0.045	0.0391 ± 0.0002
0.05	0.05	---	0.05	---	---	0.045	0.0398 ± 0.0002
0.05	0.05	---	---	0.05	---	0.045	0.0400 ± 0.0002
0.025	0.025	---	---	---	---	0.032	0.0424 ± 0.0004
0.0125	0.0125	---	---	---	---	0.022	0.0448 ± 0.0004

ungefähr gleich der ohne Salzsäure waren, während man im letztgenannten Fall ungefähr dieselbe erhielt, wie bei Zusatz vom 0.05-*n.* HCl.

Man kann also behaupten, daß die Verhältnisse denen bei der Anlagerung von Benzylsulfinsäure an Acrylsäure^{*)} entsprechen, daß jedoch in diesem Falle anscheinend das Maximum mehr ausgeprägt ist und bei höheren Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen eintritt.

Die isomere α -Phenylsulfon-propionsäure wurde aus Phenylmercaptan und α -Brom-propionsäure^{*)} dargestellt. Eine Lösung von 5.5 g Phenylmercaptan und 2 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser wurde mit 7.7 g α -Brom-propionsäure und 7.2 g Soda in 40 ccm Wasser versetzt. Nach 5-tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit Äther geklärt und mit Salzsäure gefällt. Das gebildete Öl von α -Phenyl-thiopropionsäure wurde mit Soda neutralisiert und unter Umrühren und Einleiten von Kohlensäure mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die am folgenden Tag filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Es wurde ein nach 4 Tagen krystallisierendes Öl erhalten. Bei dem Versuch, die Krystalle aus 30 ccm Wasser umzukrystallisieren, wurde wieder ein Öl erhalten. Dieses krystallisierte nach 5 Tagen. Lufttrocken 7.5 g. Schmp. 114.5—115.5°.

0.0883 g Sbst.: 0.1632 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 11.73 ccm 0.1012-*n.* NaOH. — 0.2077 g Sbst.: 9.75 ccm 0.0994-*n.* NaOH.



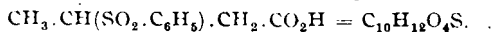
Ber. C 50.43, H 4.71, S 14.97, Äquiv.-Gew. 214.1.

Gef. „ 50.41, „ 4.76, „ 14.93, „ 214.4.

Phenylsulfonbuttersäuren.

Für die Darstellung der β -Phenylsulfon-buttersäure wurden 7 g Crotonsäure in 200 ccm 0.4-*n.* Phenylsulfinsäure gelöst. Die Lösung lieferte nach freiwilligem Verdunsten 14 g lufttrockne Krystalle mit dem Äquiv.-Gew. 199. Aus 15 ccm Wasser umgelöst: Öl, welches bald krystallisierte. Schmp. 102.5—103.5°.

0.0807 g Sbst.: 0.1556 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 11.43 ccm 0.1012-*n.* NaOH. — 0.2276 g Sbst.: 8.76 ccm 0.1138-*n.* NaOH.



Ber. C 52.60, H 5.30, S 14.05, Äquiv.-Gew. 228.3.

Gef. „ 52.59, „ 5.35, „ 14.00, „ 228.1.

^{*)} Vergl. L. Ramberg, Ztschr. physik. Chem. **34**, 587 [1900].

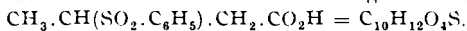
Wie bei Acrylsäure wurden auch bei Crotonsäure einige kinetische Versuche ausgeführt. Nur zwei werden hier angeführt (Tafel 4 u. 5).

Tafel 4. (a = b)				Tafel 5. (0.05-n. HCl) (a = b)			
t	x	a-x	k	t	x	a-x	k
360	0.0202	0.0798	0.00703	1440	0.0168	0.0332	0.00703
870	0.0367	0.0633	0.00666	2475	0.0235	0.0265	0.00716
1560	0.0495	0.0505	0.00628	4125	0.0296	0.0204	0.00703
2880	0.0635	0.0365	0.00604	7200	0.0358	0.0142	0.00701
6990	0.0800	0.0200	0.00572	11520	0.0400	0.0100	0.00695
Mittelwert:						0.00702 ± 0.00003	

Wie aus den Tafeln hervorgeht, erhält man eine Konstante nur bei Gegenwart von Salzsäure. Eine solche fallende „Konstante“ erhält man, wie im folgenden gezeigt wird, auch bei Maleinsäure und Citraconsäure, da diese Säuren bei Gegenwart von Sulfinsäure in ihre isomere Form umgelagert werden. Bei Malein- und Citraconsäuren wurde Fumar- bzw. Mesaconsäure isoliert. Diese *trans*-Säuren addieren die Phenylsulfinsäure viel langsamer als die *cis*-Säuren und geben daher keine Geschwindigkeitskonstanten. Versuche, die Anlagerung kinetisch zu verfolgen, bis die größere Menge *cis*-Säure verschwunden war und die Geschwindigkeitskonstante der Addition zwischen den gebildeten *trans*-Säuren und der Sulfinsäure zu bestimmen, mißlangen, weil die Menge *trans*-Säure sehr klein und die Unsicherheit dadurch sehr groß wurde.

Eine mit der β -Phenylsulfon-buttersäure identische Verbindung wurde dadurch erhalten, daß 9.1 g β -Brom-buttersäure mit Soda in 40 ccm Wasser neutralisiert mit 6 g Phenylmercaptan und 2.2 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt wurden. Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Äther geklärt und mit 20 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Es entstand eine Ölemulsion, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde in Sodalösung gelöst und unter Einleiten von Kohlensäure und Umrühren mit einer 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Das klare Filtrat lieferte am folgenden Tag mit Salzsäure angesäuert ein Öl, welches im Vak. getrocknet nach zwei Tagen krystallisierte. Ausb. lufttrocken 5.2 g. Nach Umkrystallisieren aus 50 ccm Wasser wurden 4.1 g Krystalle vom Schmp. 102.5—104.5° erhalten.

0.0809 g Sbst.: 0.1563 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 11.15 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.2315 g Sbst.: 8.97 ccm 0.1138-n. NaOH.

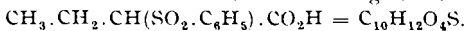


Ber. C 52.60, H 5.30, S 14.05, Äquiv.-Gew. 228.1.

Gef. „ 52.69, „ 5.34, „ 14.02, „ 226.7.

Die isomere α -Phenylsulfon-buttersäure wurde analog durch Oxydation mit Kaliumpermanganat des aus Phenylmercaptan und α -Brom-buttersäure erhaltenen Öls dargestellt. Aus Wasser unkrystallisiert hatte die Säure den Schmp. 148.5—150.5°⁷⁾.

0.0827 g Sbst.: 0.1593 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.78 ccm 0.1014-n. NaOH. — 0.2101 g Sbst.: 8.15 ccm 0.1138-n. NaOH.



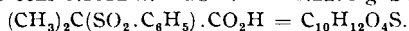
Ber. C 52.60, H 5.30, S 14.05, Äquiv.-Gew. 228.1.

Gef. „ 52.53, „ 5.33, „ 13.98, „ 226.6.

⁷⁾ R. Otto u. W. Otto geben den Schmp. 123—124° an.

Aus α -Brom-isobuttersäure wurde entsprechend α -Phenylsulfon-isobuttersäure mit dem Schmp. 128.5—130.5° dargestellt.

0.0877 g Sbst.: 0.1695 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1285 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 11.15 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.2278 g Sbst.: 10.05 ccm 0.0994-n. NaOH.



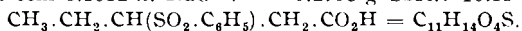
Gef. C 52.71, H 5.38, S 14.08, Äquiv.-Gew. 228.0.

Der Versuch, die γ -Phenylsulfon-buttersäure durch Anlagerung von Phenylsulfinsäure an Vinyllessigsäure darzustellen, mißlang. Die Reaktion verlief so langsam (etwa 1% Umsetzung in 14 Tagen), daß die Vinyllessigsäure sich polymerisierte. Man erhielt ein Produkt, aus welchem kein definierbarer Stoff gewonnen werden konnte.

Phenylsulfonvaleriansäuren und mit diesen isomeren Säuren.

Eine Lösung von 3.6 g Phenylsulfinsäure in 75 ccm Wasser wurde mit 2.5 g α . β -Pentensäure versetzt. Die zunächst klare Lösung trübte sich nach einigen Stunden und schied beim Stehenlassen über Nacht hexagonale Prismen aus. Diese wurden nach einer Woche abfiltriert. Lufttrocken 4.3 g. Aus der Mutterlauge wurden nach Eindampfen zu 20 ccm noch 0.6 g erhalten. Aus Wasser wurde reine β -Phenylsulfon-valeriansäure, Schmp. 116.5—118.5°, erhalten.

0.0888 g Sbst.: 0.1777 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1227 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.00 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.2793 g Sbst.: 10.15 ccm 0.1138-n. NaOH.



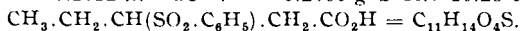
Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.1.

Gef. „ 54.58, „ 5.85, „ 13.22, „ 241.8.

Die kinetischen Versuche lieferten wie bei Crotonsäure eine fallende „Geschwindigkeitskonstante“. Schon bei einer Umsetzung von ungefähr 30% fiel die Sulfonsäure aus, so daß die Versuche abgebrochen werden mußten. Die Geschwindigkeit ist nur wenig kleiner als bei Crotonsäure.

Eine mit Natriumhydroxyd neutralisierte Lösung von 5.5 g Phenylmercaptan wurde mit einer Lösung von 9 g β -Brom-valeriansäure und 7.2 g Soda versetzt. Das am folgenden Tag abgetrennte Öl wurde neutralisiert und mit Kaliumpermanganat oxydiert. Nach Ansäuern mit Salzsäure schied sich ein Öl ab, welches bald in eine Krystallmasse überging. Lufttrocken 7.2 g. Schmp. 118.5—120.5°.

0.0891 g Sbst.: 0.1781 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 9.96 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.2460 g Sbst.: 10.28 ccm 0.0994-n. NaOH.

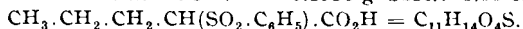


Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.1.

Gef. „ 54.51, „ 5.88, „ 13.20, „ 241.7.

Die durch Oxydation der aus α -Brom-valeriansäure und Phenylmercaptan erhaltenen Sulfidsäure dargestellte α -Phenylsulfon-valeriansäure war schwer krystallisiert zu erhalten. Das Öl wurde in Natronlauge gelöst und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Erst nach 3-maliger Umfällung wurde reine, feste α -Phenylsulfon-valeriansäure erhalten. Aus Wasser Schmp. 60.5—63.5°.

0.0922 g Sbst.: 0.1837 g CO₂, 0.0481 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 9.50 ccm 0.1014-n. NaOH. — 0.1936 g Sbst.: 8.00 ccm 0.0998-n. NaOH.

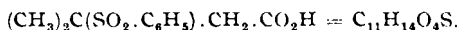


Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.2.

Gef. „ 54.34, „ 5.84, „ 13.27, „ 242.9.

Eine zu den beiden beschriebenen Säuren isomere Säure wurde aus Phenylsulfinsäure und β,β -Dimethyl-acrylsäure erhalten: 2.9 g Phenylsulfinsäure und 2.1 g β,β -Dimethyl-acrylsäure in 100 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbad einige Stdn. erwärmt. Nach dem Erkalten wurden 3.8 g schmutzfarbene Krystalle erhalten. Aus 75 ccm Wasser 2.5 g farblose Prismen. Schmp. 147.5—149.5°.

0.0906 g Sbst.: 0.1804 g CO₂, 0.0478 g H₂O. --- 0.1313 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.62 ccm 0.1014-n. NaOH. --- 0.2273 g Sbst.: 9.40 ccm 0.0998-n. NaOH.

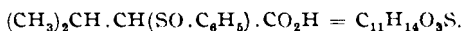


Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.2.

Gef. „ 54.31, „ 5.90, „ 13.16, „ 242.3.

Das auf gewöhnliche Weise aus α -Brom-isovaleriansäure und Phenylmercaptan erhaltene nicht krystallisierende Öl wurde mit der Menge 4-proz. Kaliumpermanganatlösung, welche zur Oxydation zu Phenylsulfinsäure notwendig war, behandelt. Das erhaltene Öl krystallisierte nach mehrtägig. Aufbewahren bei 0° (5.5 g). Aus 300 ccm Wasser schmutzfarbene Nadeln. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden sie farblos. Schmp. 139.5—142.5°.

0.0850 g Sbst.: 0.1812 g CO₂, 0.0474 g H₂O. --- 0.1309 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 11.39 ccm 0.1014-n. NaOH. --- 0.2129 g Sbst.: 8.22 ccm 0.1138-n. NaOH.

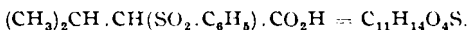


Ber. C 58.36, H 6.24, S 14.18, Äquiv.-Gew. 226.2.

Gef. „ 58.14, „ 6.24, „ 14.14, „ 227.7.

Von der erhaltenen Phenylsulfinvaleriansäure wurden 1.5 g auf gewöhnliche Weise mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach Filtrieren und Aussäuern am folgenden Tag trat Krystallisation ein. Nach Umkrystallisieren von 1.2 g aus 50 ccm Wasser Prismen vom Schmp. 112.5° bis 114.5°.

0.0872 g Sbst.: 0.1744 g CO₂, 0.0457 g H₂O. --- 0.1327 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 0.1012-n. NaOH. --- 0.2166 g Sbst.: 9.00 ccm 0.0994-n. NaOH.



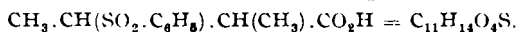
Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.2.

Gef. „ 54.55, „ 5.86, „ 13.19, „ 242.0.

α -Methyl- β -phenylsulfon-buttersäure.

1) Eine Lösung von 3.6 g Phenylsulfinsäure in 100 ccm Wasser wurde mit 2.5 g Tiglinsäure versetzt. Nach fünftägig. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung auf dem Wasserbad stark eingedampft und die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle abfiltriert (lufttrocken 4.5 g). Anhaftendes Diphenyldisulfoxyd wurde durch Umkrystallisieren entfernt. Prismen (lufttrocken 2.7 g). Schmp. 175.5—176.5°.

0.0846 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0446 g H₂O. --- 0.1254 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.25 ccm 0.1014-n. NaOH. --- 0.2034 g Sbst.: 8.40 ccm 0.0998-n. NaOH.



Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.2.

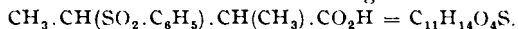
Gef. „ 54.48, „ 5.90, „ 13.29, „ 242.7.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung von Tiglinsäure an Phenylsulfinsäure gab wie bei den *cis*-Säuren eine fallende „Konstante“. Sie betrug nur etwa 3.5×10^{-5} , so daß bei 0.05-n.

Lösungen eine 35-proz. Umsetzung 6—7 Monate dauerte. Die Grenze der Haltbarkeit der Sulfinsäure-Lösung war damit erreicht.

2) 11 g Brombuttersäure und 8.7 g Soda in 50 ccm Wasser wurden mit 6.7 g Phenylmercaptan und 2.4 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt. Nach einer Woche wurde die Lösung alkalisch gemacht, mit Äther geklärt, und mit Salzsäure angesäuert. Das gebildete Öl wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert, das klare Filtrat am folgenden Tag angesäuert. Öl, welches bald krystallisierte. Die lufttrocknen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 173.5—175.5°. Identisch mit der unter 1) beschriebenen Verbindung.

0.0811 g Sbst.: 0.1621 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1267 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.19 ccm 0.1014-n. NaOH. — 0.2486 g Sbst.: 10.22 ccm 0.0988-n. NaOH.



Ber. C 54.51, H 5.83, S 13.24, Äquiv.-Gew. 242.2.

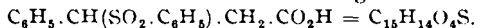
Gef. „ 54.50, „ 5.89, „ 13.07, „ 243.7.

Bei unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen, aus Allylessigsäure und Phenylsulfinsäure die δ -Phenylsulfonvaleriansäure darzustellen, trat keine nennenswerte Reaktion ein. Die größte Menge Allylessigsäure konnte durch Destillation wiedergewonnen werden. Der Rest bestand nach der Destillation aus einer halbfesten klebrigen Masse.

β -Phenylsulfon-hydrozimtsäure.

Die Anlagerung von Phenylsulfinsäure an Zimtsäure ging so langsam vor sich, daß man erwärmen mußte⁹⁾. 3.6 g Phenylsulfinsäure und 3.7 g Zimtsäure in 100 ccm Wasser wurden 10 Tage bei 50° gehalten und dann stehengelassen. Nach einer Woche wurden 6.2 g Krystalle abfiltriert und diese aus 1500 ccm Wasser umkrystallisiert. 5.0 g Krystalle vom Schmp. 171.5—172.5° (unter Dunkelfärben).

0.0896 g Sbst.: 0.2038 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.1326 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 9.12 ccm 0.1014-n. NaOH. — 0.2615 g Sbst.: 7.98 ccm 0.0998-n. NaOH.



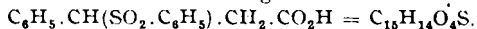
Ber. C 62.03, H 4.86, S 11.05, Äquiv.-Gew. 290.2.

Gef. „ 62.03, „ 4.86, „ 11.18, „ 288.0.

Die Anlagerung vollzog sich bei 25° zu langsam um kinetisch verfolgt werden zu können.

Dieselbe Verbindung wurde aus 12.6 g β -Brom-hydrozimtsäure in 100 ccm Alkohol, 6 g Phenylmercaptan und 2.2 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser erhalten. Nach zehn Tagen wurde der Alkohol abdestilliert, die Lösung alkalisch gemacht, mit Äther geklärt und mit Salzsäure angesäuert. Das gebildete Öl wurde abgeschieden, die Lösung mit Äther extrahiert, der Äther nach Trocknen abdestilliert und der Rückstand zusammen mit dem direkt abgeschiedenen Öl mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die gebildeten Krystalle (3.5 g) wurden aus 600 ccm Wasser umkrystallisiert: 2.8 g lufttrockne Krystalle. Schmp. 172.5—173.5°.

0.0848 g Sbst.: 0.1931 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1182 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 0.1014-n. NaOH. — 0.2510 g Sbst.: 8.70 ccm 0.0998-n. NaOH.



Ber. C 62.03, H 4.86, S 11.05, Äquiv.-Gew. 290.2.

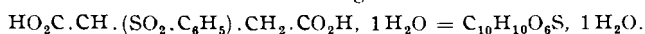
Gef. „ 62.10, „ 4.91, „ 11.06, „ 289.2.

⁹⁾ Th. Posner, B. 40, 4788 [1907].

Phenylsulfonbernsteinsäuren.

3.6 g Phenylsulfinsäure in 75 ccm Wasser wurden mit 2.9 g Maleinsäure fünf Tage auf 45° erwärmt. Nach freiwilligem Verdunsten auf etwa 20 ccm wurden die gebildeten rhomboedrischen Krystalle abfiltriert. Lufttrocken 4.2 g. Aus der Mutterlauge konnten noch 1.4 g erhalten werden. Durch Umkrystallisation von 5.3 g aus 25 ccm Wasser wurden 3.3 g erhalten. Beim Erwärmen schmolz die Substanz in ihrem Krystallwasser bei ungefähr 100°, wurde bei 105—106° wieder fest und war bei 135° in eine klare Schmelze übergegangen.

0.0876 g Subst.: 0.1398 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1287 g Subst.: H₂SO₄ entspr. 9.18 ccm 0.1012-*n*. NaOH. — 0.1270 g Subst.: 8.10 ccm 0.1138-*n*. NaOH.



Ber. C 43.45, H 4.38, S 11.61, Äquiv.-Gew. 138.1.

Gef. „ 43.52, „ 4.44, „ 11.57, „ 137.7.

Bei den kinetischen Versuchen erhielt man (Tafel 6 und 7) eine fallende „Geschwindigkeitskonstante“, desgl. bei den anderen untersuchten Konzentrationen (Tafel 8).

Tafel 6.				Tafel 7. (0.05- <i>n</i> . HCl).			
t	x	a-x	k	t	x	a-x	k
30	0.0232	0.0768	0.1007	90	0.0138	0.0362	0.0847
70	0.0389	0.0611	0.0910	180	0.0208	0.0292	0.0791
120	0.0493	0.0507	0.0813	300	0.0258	0.0242	0.0711
360	0.0667	0.0333	0.0557	450	0.0292	0.0208	0.0624
1440	0.0737	0.0263	0.0195	2880	0.0371	0.0129	0.0200

Tafel 8.					
t	x	a-x	b-x	Umsetzung	k
90	0.0133	0.0367	—	26.6 %	0.0806
2880	0.0318	0.0182	—	63.6 %	0.0121
20	0.0086	0.0414	0.0914	17.2 %	0.0988
255	0.0342	0.0158	0.0658	68.4 %	0.0575
1530	0.0414	0.0086	0.0586	82.8 %	0.0160
20	0.0088	0.0912	0.0412	17.6 %	0.1015
300	0.0391	0.0609	0.0109	78.2 %	0.0685

Die Ursache für den Abfall der „Konstante“ ist die Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure. Die Bildung dieser Säure wurde auf folgende Weise festgestellt. Lösungen von 20 ccm 0.2-*n*. Maleinsäure und äquivalente Menge Sulfinsäure von verschiedenen Konzentrationen wurden eine Woche bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Lösungen wurden im Vak. bei Zimmertemperatur bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, erwärmt und filtriert. Die abgeschiedenen lufttrocknen Krystalle wogen bei den verschiedenen Versuchen zwischen 0.05 und 0.10 g. Die Äquiv.-Gewichte betragen 58—60, der Schmp. über 270°. Danach lag Fumarsäure vor.

Eine Lösung von Maleinsäure allein oder mit Salzsäure gab keine Fumarsäure, und aus einer Lösung von Sulfinsäure allein wurde nach Eindampfen nur unveränderte Säure erhalten. Die Umlagerung der Maleinsäure war also von der Sulfinsäure verursacht⁹⁾.

⁹⁾ Vergl. Nozaki u. Ogg, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 2583 [1941].

Aus Fumarsäure und Phenylsulfinsäure wurde dieselbe Verbindung mit derselben Ausbeute wie aus Maleinsäure erhalten. Die Schmelzpunkte waren ebenfalls dieselben.

0.0835 g Sbst.: 0.1333 g CO₂, 0.0333 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.08 ccm 0.1014-*n*. NaOH. — 0.1425 g Sbst.: 9.10 ccm 0.1138-*n*. NaOH.

HO₂C.CH.(SO₂.C₆H₅).CH₂.CO₂H, 1 H₂O = C₁₀H₁₀O₆S, 1 H₂O.
Ber. C 43.45, H 4.38, S 11.61, Äquiv.-Gew. 138.1.
Gef. „ 43.54, „ 4.46, „ 11.60, „ 137.6.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Fumarsäure konnten bei den kinetischen Versuchen nur 0.08-*n*. Lösungen verwendet werden. Die Fehler der Konstanten wurden daher sehr groß (Tafel 9 u. 10).

Tafel 9. (a = b).				Tafel 10.			
t	x	a-x	k	a	b	[HCl]	k
1320	0.0073	0.0329	0.00420	0.0201	0.0201	0.05	0.00506 ± 0.00009
2760	0.0133	0.0269	0.00446	0.0402	0.0201	—	0.00349 ± 0.00008
5640	0.0201	0.0201	0.00441	0.0201	0.0402	—	0.00397 ± 0.00010
11400	0.0261	0.0141	0.00404				
22920	0.0319	0.0083	0.00417				
Mittelwert:		0.00421 ± 0.00008					

Wie aus den Tafeln hervorgeht, wird die Konstante mit größeren Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Acrylsäure größer.

Ein mit der aus den Malein- und Fumarsäuren erhaltenen Sulfonsäure identisches Produkt erhielt man durch Oxydation der aus Brombernsteinsäure und Phenylmercaptan gebildeten Sulfidsäure. 9.4 g Brombernsteinsäure und 15 g Soda wurden in 40 ccm Wasser gelöst und mit 5.5 g Phenylmercaptan und 2 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt. Die trübe Lösung wurde nach 4 Tagen mit Äther geklärt und mit Salzsäure angesäuert. Die gebildete Emulsion krystallisierte am folgenden Tag. Die Krystalle wogen lufttrocken 9.3 g. Aus 25 ccm Wasser 9.2 g. Schmp. 126.5—129.5°.

0.0893 g Sbst.: 0.1737 g CO₂, 0.0359 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 11.34 ccm 0.1012-*n*. NaOH. — 0.1523 g Sbst.: 11.82 ccm 0.1138-*n*. NaOH.

HO₂C.CH(S.C₆H₅).CH₂.CO₂H = C₁₀H₁₀O₄S.
Ber. C 53.06, H 4.46, S 14.18, Äquiv.-Gew. 113.3.
Gef. „ 53.05, „ 4.50, „ 14.15, „ 113.2.

4.5 g Sulfidsäure wurden in üblicher Weise mit 4-proz. Kaliumpermanaganatlösung oxydiert. Nach Filtrieren am folgenden Tag wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die nach 24 Stdn. noch ganz klare Lösung wurde mit 3×125 ccm Äther extrahiert. Die mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung lieferte 3.7 g eines ein wenig klebrigen Produkts, welches, aus 20 ccm Wasser umkrystallisiert, 2.5 g Krystalle mit ungenauem Schmelzpunkt gab.

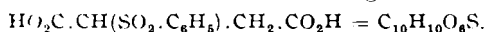
0.0819 g Sbst.: 0.1306 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 8.66 ccm 0.1012-*n*. NaOH. — 0.1490 g Sbst.: 9.50 ccm 0.1138-*n*. NaOH.

HO₂C.CH(SO₂.C₆H₅).CH₂.CO₂H, 1 H₂O = C₁₀H₁₀O₆S, 1 H₂O.
Ber. C 43.45, H 4.38, S 11.61, Äquiv.-Gew. 138.1.
Gef. „ 43.49, „ 4.45, „ 11.64, „ 137.9.

Das Krystallwasser war sehr fest gebunden. Erst nach 6 Monaten über Phosphorpentoxyd im Vak. hatten 1.1887 g Säure 0.0773 g Wasser verloren (ber. 0.0781 g).

Die wasserfreie Verbindung schmolz bei 140.5—141.5°.

0.0914 g Sbst.: 0.1555 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.38 ccm 0.1014-n. NaOH. — 0.2609 g Sbst.: 20.30 ccm 0.0998-n. NaOH.



Ber. C 46.49, H 3.90, S 12.42, Äquiv.-Gew. 129.1.

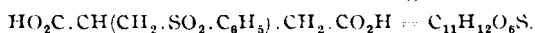
Gef. „ 46.40, „ 3.99, „ 12.26, „ 128.8.

Phenylsulfonbrenzweinsäuren.

Itaconsäure.

Aus Lösungen, welche bezüglich des Gehalts an Itaconsäure und Phenylsulfinsäure 0.2-n. waren, fielen schon nach einem Tag Krystalle aus. Nach Verdunsten des Lösungsmittels blieb Itaphenylsulfonbrenzweinsäure. Ausb. 80%. Schmp. 179.5—181.5°.

0.0805 g Sbst.: 0.1434 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 9.60 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.1421 g Sbst.: 10.51 ccm 0.0994-n. NaOH.



Ber. C 48.50, H 4.44, S 11.78, Äquiv.-Gew. 136.1.

Gef. „ 48.58, „ 4.50, „ 11.82, „ 136.0.

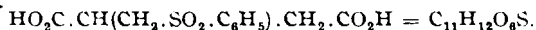
Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung gehen aus der Tafel 11 hervor. Die Konstante wird also mit steigender Wasserstoff-Ionen-Konzentration kleiner.

Tafel 11.

a	b	(HCl)	k
0.05	0.05	0.05	0.00550 ± 0.00007
0.05	0.10	—	0.00627 ± 0.00008
0.10	0.10	—	0.00644 ± 0.00004
0.10	0.05	—	0.00746 ± 0.00008
0.05	0.05	—	0.00785 ± 0.00006
0.025	0.025	—	0.00874 ± 0.00006

Die aus Itaconsäure erhaltene Phenylsulfonbrenzweinsäure erhielt man auch durch Zusammengeben von 8.3 g Itachlorbrenzweinsäure und 14.3 g Soda in 40 ccm Wasser mit 5.5 g Phenylmercaptan und 2 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser. Nach 2 Tagen wurde die Lösung mit Äther geklärt und dann mit Salzsäure gefällt. Gelbe Nadeln, die in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert wurden. Die beim Ansäuern gebildeten Krystalle hatten den Schmp. 180.5—182.5° und das Äquiv.-Gew. 136.0.

0.0707 g Sbst.: 0.1261 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.55 ccm 0.1012-n. NaOH. — 0.1001 g Sbst.: 7.40 ccm 0.0996-n. NaOH.



Ber. C 48.50, H 4.44, S 11.78, Äquiv.-Gew. 136.1.

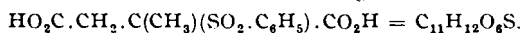
Gef. „ 48.46, „ 4.49, „ 11.80, „ 136.0.

Citraconsäure.

3.6g Phenylsulfinsäure in 100ccm Wasser wurden mit 3.3g Citraconsäure versetzt und 14 Tage auf 45° und dann auf siedendem Wasserbad

noch 2 Tage erwärmt. Sodann ließ man die Lösung bei Zimmertemperatur eindunsten. Das erhaltene klebrige Produkt wurde auf Ton getrocknet und dann aus 15 ccm Wasser umkrystallisiert. 1.3 g Säure vom Schmp. 165.5° bis 167.5°.

0.0849 g Sbst.: 0.1512 g CO₂, 0.0339 g H₂O. --- 0.1303 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 9.38 ccm 0.1014-n. NaOH. -- 0.1290 g Sbst.: 8.30 ccm 0.1138-n. NaOH.



Ber. C 48.50, H 4.44, S 11.78, Äquiv.-Gew. 136.1.

Gef. „ 48.57, „ 4.47, „ 11.70, „ 136.5.

Die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung ist eine fallende (Tafel 12 bis 14), da wie bei Crotonsäure und Maleinsäure eine Umlagerung in die stereoisomere Form stattfindet.

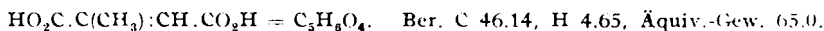
Tafel 12. (a = b).				Tafel 13. (0.05-n. HCl). (a = b).			
t	x	a-x	k	t	x	a-x	k
5760	0.0230	0.0770	0.000518	8640	0.0092	0.0408	0.000521
8640	0.0303	0.0697	0.000503	14400	0.0127	0.0373	0.000473
17280	0.0425	0.0575	0.000428	27360	0.0182	0.0318	0.000418
37440	0.0515	0.0485	0.000284	48960	0.0236	0.0264	0.000365
80640	0.0597	0.0403	0.000184	92160	0.0284	0.0216	0.000285
				184320	0.0333	0.0167	0.000216

Tafel 14.

t	x	a-x	b-x	Umsetzung	k
8640	0.0073	0.0427	—	14.6%	0.000396
161280	0.0288	0.0212	—	57.6%	0.000168
4320	0.0086	0.0914	0.0414	17.2%	0.000458
92160	0.0374	0.0626	0.0126	74.8%	0.000197
6870	0.0137	0.0363	0.0863	27.4%	0.000503
115200	0.0338	0.0162	0.0662	67.6%	0.000124

Die Umlagerung der Citraconsäure in Mesaconsäure wurde daran erkannt, daß aus einer Lösung von 2.62 g Citraconsäure in 100 ccm 0.2-n. Phenylsulfinsäure nach Eindampfen 0.2 g Krystallpulver vom Äquiv.-Gew. 65.4 und dem Schmp. 203° (Mesaconsäure 202°) erhalten wurden.

0.0752 g Sbst.: 0.1272 g CO₂, 0.0314 g H₂O. --- 0.1184 g Sbst.: 17.90 ccm 0.1012-n. NaOH.



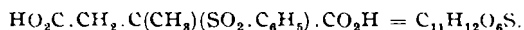
Ber. C 46.14, H 4.65, Äquiv.-Gew. 65.0.

Gef. „ 46.13, „ 4.67, „ 65.4.

Mesaconsäure.

Aus Mesaconsäure wurden analog wie bei Citraconsäure Citraphenylsulfonbrenzweinsäure vom Schmp. 167.5—169.5° dargestellt.

0.0717 g Sbst.: 0.1274 g CO₂, 0.0288 g H₂O. --- 0.862 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 6.23 ccm 0.1012-n. NaOH. --- 0.1202 g Sbst.: 7.77 ccm 0.1138-n. NaOH.



Ber. C 48.50, H 4.44, S 11.78, Äquiv.-Gew. 136.1.

Gef. „ 48.46, „ 4.49, „ 11.72, „ 136.0.

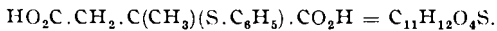
Die Ergebnisse der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung von Phenylsulfinsäure an Mesaconsäure finden sich in Tafel 15.

Tafel 15.

a	b	[HCl]	k
0.05	0.05	0.05	0.000060 ± 0.000001
0.10	0.10	—	0.000055 ± 0.000001
0.05	0.10	—	0.000049 ± 0.000001
0.10	0.05	—	0.000037 ± 0.000001
0.05	0.05	—	0.000035 ± 0.000001

Die aus Citracon- und Mesaconsäure dargestellte Sulfonsäure erhielt man auch aus 10.5 g Citrabrombrenzweinsäure und 14.3 g Soda in 40 ccm Wasser mit 5.5 g Phenylmercaptan und 2 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser. Die nach zwei Tagen mit Äther geklärte Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Krystallmasse, die, nach dem Trocknen aus 100 ccm Wasser umkrystallisiert, 6 g lufttrockne Krystalle gab. Nach Umkrystallisieren aus 200 ccm Wasser: 3.5 g Prismen vom Schmp. 153.5—155.5°.

0.0824 g Sbst.: 0.1666 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 10.92 ccm 0.1012-*n*. NaOH. — 0.1333 g Sbst.: 11.12 ccm 0.0994-*n*. NaOH.

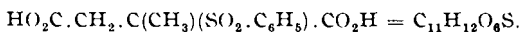


Ber. C 54.97, H 5.04, S 13.35, Äquiv.-Gew. 120.1.

Gef. „ 55.14, „ 5.11, „ 13.44, „ 120.6.

Von der Sulfidsäure wurden 2.4 g mit Soda in 40 ccm Wasser neutralisiert und wie üblich mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die am folgenden Tag filtrierte und angesäuerte Lösung wurde mit Äther extrahiert. Die mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 2 g Krystalle. Aus 10 ccm Wasser wurde reine Citraphenylsulfonbrenzweinsäure vom Schmp. 166.0—168.0° erhalten.

0.0885 g Sbst.: 0.1578 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1189 g Sbst.: H₂SO₄ entspr. 8.73 ccm 0.1012-*n*. NaOH. — 0.1778 g Sbst.: 12.50 ccm 0.0994-*n*. NaOH.



Ber. C 48.50, H 4.44, S 11.78, Äquiv.-Gew. 136.1.

Gef. „ 48.63, „ 4.46, „ 11.91, „ 136.0.

Die Addition der Phenylsulfinsäure an β, β-Dimethyl-acrylsäure (Tafel 16) und Methylacrylsäure (Tafel 17) wurde kinetisch verfolgt. Bei diesen Säuren liegt keine Möglichkeit zur *cis-trans*-Isomerie vor. Man erhält demnach gute Konstanten-Werte.

Tafel 16.				Tafel 17.			
a	b	[HCl]	k	a	b	[HCl]	k
0.05	0.05	0.05	0.00092 ± 0.00002	0.05	0.05	0.05	0.00032 ± 0.00001
0.10	0.10	—	0.00068 ± 0.00001	0.05	0.10	—	0.00037 ± 0.00001
0.05	0.10	—	0.00063 ± 0.00001	0.05	0.05	—	0.00038 ± 0.00001
0.10	0.05	—	0.00035 ± 0.00001				
0.05	0.05	—	0.00033 ± 0.00001				