

364. E. Baumann: Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Vor einiger Zeit hat Stuffer¹⁾ auf meine Veranlassung eine Reihe von Disulfonen und Trisulfonen auf ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft und dabei gefunden, dass alle diejenigen Disulfone, bei welchen die Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge — in der Regel wurde Normalkalilauge verwendet — bei Wasserbadtemperatur unter Bildung von Sulfinsäure glatt verseift werden.

Die Sulfone, welche dieses Verhalten zeigen, sind als spaltbare oder verseifbare Sulfone bezeichnet worden, welche durch dieses Verhalten sich ebenso leicht als scharf von den unverseifbaren Sulfonen unterscheiden. Zu den letzteren gehören von den Disulfonen diejenigen Körper, bei welchen wie im Sulfonal die Sulfongruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, oder wie in den Trimethylen-disulfonen die Sulfongruppen an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gekettet sind.

Die von Stuffer als unverseifbar bezeichneten Sulfone werden weder von wässriger noch von weingeistiger Kalilauge beim Kochen angegriffen. Durch dieses ungleiche Verhalten war eine klare und unzweideutige Unterscheidung und Definition der »verseifbaren« und »unverseifbaren« Sulfone, welche sich dem Beobachter von selbst aufdrängt, gegeben.

Bei Aufstellung dieser Unterschiede wurde indessen keineswegs die stillschweigende Annahme gemacht oder zugelassen, dass die unverseifbaren Sulfone überhaupt nicht und unter keinen Umständen angreifbar seien. Es wurde vielmehr an einem Beispiele der Unterschied des verseifbaren und des unverseifbaren Sulfons noch weiter präzisiert, indem betont wurde, dass ein unverseifbares Sulfon, das Methylendiäthylsulfon, zwar beim Erhitzen mit wässrigem und weingeistigem Kali nicht verändert wird, wohl aber beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° und darüber in geschlossener Röhre deutlich Zersetzung erfahre, wie Fromm²⁾ schon vorher ermittelt hatte. Wer danach die Unterscheidung Stuffer's von verseifbarem und unverseifbarem Sulfon nicht deutlich genug fand, dem stand es nach Obigem frei, die Definitionen: leicht oder sehr leicht verseifbar und schwer oder sehr schwer spaltbar einander gegenüber zu stellen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1408 und 3226.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 135.

R. Otto¹⁾), welcher die Versuche Stuffer's mit den Trimethylen-disulfonen kürzlich wiederholte, fand wie Stuffer, dass diese Körper $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{R} \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$ weder durch anhaltendes Erhitzen selbst mit concentrirter wässriger Kalilauge, noch durch alkoholisches Kali auf dem Wasserbade unter gewöhnlichem Druck irgendwie angegriffen werden.

Dadurch unterscheiden sich die Trimethylendisulfone in höchst auffälliger Weise von den isomeren Propylendisulfonen $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2\text{R} \\ \text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$

und den Aethylendisulfonen $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2\text{R} \\ \text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{S}}\text{O}_2\text{R} \end{matrix}$. Denn ein Propylendisulfon

wird, wie Stuffer gezeigt hat, schon beim Erwärmen mit sehr verdünnter Kalilauge ($1/10$ Normalkalilauge) glatt unter Abspaltung einer Sulfongruppe verseift. Dass die Aethylensulfone in gleicher Weise durch Alkalien zersetzt werden, haben Otto und Damköhler²⁾ schon vor längerer Zeit festgestellt.

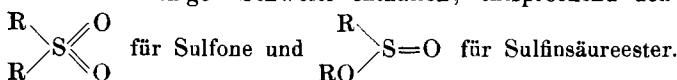
Otto hat aber weiter ermittelt, dass die Trimethylendisulfone, wenn man sie mit alkoholischem Kali auf $115-120^\circ$ 4 Stunden lang in geschlossenen Röhren erhitzt, eine Verseifung erfahren, welche derjenigen der Aethylens- und Propylen-Disulfone analog ist. Obschon diese von Otto erzielte Verseifung der Trimethylendisulfone unter ganz anderen Bedingungen eintritt, als bei den Propylen- und den Aethylens-Disulfonen, will Otto nunmehr auch die Trimethylendisulfone zu den verseifbaren Sulfonen zählen. Es liegt indessen wohl auf der Hand, dass der in die Augen springende Unterschied in dem Verhalten der Aethylens- und Propylen-Disulfone einerseits und der Trimethylendisulfone andererseits durch die Beobachtungen Otto's nicht weggewischt, sondern allenfalls schärfer präcisirt wird. Von einem Irrthume Stuffer's, wie Otto meint, kann hierbei gar nicht die Rede sein; denn Otto hat die Beobachtungen Stuffer's durchaus bestätigt und letzterer hat ausdrücklich bemerkt, dass von ihm als unverseifbar bezeichnete Sulfone beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck schon wenig über 100° zersetzt werden können. Man sieht daraus, dass dem von Otto ausgesprochenen Vorwurf gegen Stuffer's Schlussfolgerung ein eigeñliches Object fehlt. Die Thatsache, dass die Trimethylendisulfone ihre Sulfongruppen wesentlich fester gebunden enthalten, als die Aethylens- und Propylen-Disulfone, bleibt bestehen, man mag die Trimethylendisulfone als unverseifbar, als schwer oder sehr schwer verseifbar bezeichnen, und der von Stuffer gezogene Schluss, dass dieses ungleiche Verhalten durch die verschiedenartige

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1832.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 30 [2], 171 und 321.

Bindung der Sulfongruppen bedingt sei, bleibt von den Ausführungen Otto's unberührt.

Der Umstand, dass in neuerer Zeit in nicht geringer Zahl Sulfone dargestellt worden sind, welche durch wässrige Alkalien so leicht wie nur irgend ein Ester verseift werden können, ist nicht ohne Bedeutung für die Frage, ob mit den Sulfonen isomere Sulfinsäureester existieren. Otto hat in einer langen Reihe von Untersuchungen diese Frage eingehend behandelt und ist auf Grund vieler Beobachtungen zu dem Schlusse gelangt, dass es Sulfinsäureester gebe, welche mit den Sulfonen isomer und von ihnen nur durch ihre leichte Verseifbarkeit, wobei Sulfinsäure abgespalten wird, verschieden seien. In ihrer Constitution unterscheiden sich die Sulfone von den Benzolsulfinsäureestern nach Otto dadurch, dass erstere 6-werthigen Schwefel, letztere 4-werthigen Schwefel enthalten, entsprechend den Formeln:



Otto und Rössing¹⁾ haben die Darstellung von Sulfinsäureestern aus Benzol- und *p*-Toluolsulfinsäure beschrieben, welche sich bei Einwirkung von sulfinsaurem Natrium auf Chlorkohlensäureester, ferner von Salzsäure auf eine Lösung von Sulfinsäure in Alkohol bilden sollen. Diese Sulfinsäureester sind aber bis jetzt im reinen Zustande nicht bekannt (ebenso wenig als ein von Otto in einer vorläufigen Mittheilung erwähntes Anhydrid der Benzolsulfinsäure (diese Berichte XX, 3337). Man konnte daraus den Schluss ziehen, dass jene Körper so leicht veränderlich seien, dass ihre Isolirung nicht gut möglich sei. Nachdem aber eine ganze Reihe von Körpern, welche nach ihrem Verhalten durchaus als Sulfinsäureester anzusehen sind, im reinen Zustand dargestellt worden sind²⁾, darf man wohl erwarten, dass auch die von Otto beschriebenen Sulfinsäureester isolirt und in ihren Eigenschaften genauer definiert werden können. Bis dieser Nachweis geführt ist, werden Zweifel an der Existenz von zwei Reihen von isomeren Verbindungen, den Sulfonen und den Sulfinsäureestern, nicht nur berechtigt, sondern notwendig sein.

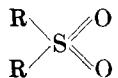
Durch die Arbeiten von Stuffer und von Autenrieth ist aber jetzt ein neuer Weg angezeigt worden, zur Entscheidung dieser Frage zu gelangen. Wenn Substanzen, wie z. B. das Aethylsulfonsulfonal, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)^2 = \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welche mit wässrigen Alkalien

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2493.

²⁾ Eine Zusammenstellung der hierher gehörigen Substanzen findet sich in der ersten Mittheilung Stuffer's, diese Berichte XXIII, 1409; seitdem sind weitere Sulfone, welche als Sulfinsäureester sich verhalten, von Autenrieth (diese Berichte XXVI, 166 und 1512) beschrieben worden.

beim schwachen Erwärmen glatt und vollständig unter Sulfinsäurebildung verseift werden, als Ester der Sulfinsäure ohne Frage zu bezeichnen sind, so würde ihnen nach der von Otto angegebenen Unterscheidung eine ganz andere Constitution zugeschrieben werden müssen, als dem Sulfonal, welches zu den am schwersten verseifbaren Sulfonen gehört. Es ist aber nicht wohl anzunehmen, dass das Sulfonal eine von seinen Substitutionsproducten, dem Aethylsulfonsulfonal, dem Chlorsulfonal, dem Phensulfonal verschiedene Constitution besitze. Eine solche Unterscheidung würde nur dann gerechtfertigt sein, wenn es gelänge, auch die unverseifbaren Isomeren der letztgenannten Körper darzustellen, welche dann die ächten Sulfone wären. Die Möglichkeit, zu solchen Körpern zu gelangen, scheint nach meinen Erfahrungen nicht zu bestehen.

Wenn die Sulfinsäureester (die leicht verseifbaren Sulfone), wie Otto annimmt, 4werthigen Schwefel ($\text{RO}^{\text{IV}}\text{S=O}$) enthalten, im Gegensatze zu den Sulfonen, in welchen der Schwefel unbestritten als sechswertig angenommen wird,



Sulfinsäureester durch Oxydation in Sulfonsäureester verwandelt werden. Otto und Rössing¹⁾ haben in der That Versuche beschrieben, aus welchen sie schliessen, dass Benzol- und Toluolsulfinsäureester durch Permanganat leicht zu Sulfonsäureestern oxydiert werden. Da aber auch in diesem Falle nicht reine Substanzen zur Verwendung gelangten, sind auch hier Irrtümer keineswegs ausgeschlossen worden.

Es war deshalb nicht von geringem Interesse, zu ermitteln, ob die Sulfinsäureester von Stuffer und von Autenrieth, das Aethylsulfonsulfonal und ähnliche Körper, zu Sulfonsäureestern oxydiert werden können. Der Versuch zeigte, dass alle diese in reinem Zustande darstellbaren Sulfinsäureester ungefähr ebenso beständig gegen Oxydationsmittel sind wie die unverseifbaren Sulfone.

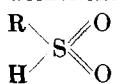
Soll man daraus schliessen, dass es zweierlei Arten von Sulfinsäureestern giebt, von welchen die einen (die von Otto und Rössing beschriebenen Körper) zu Sulfonsäureestern oxydiert werden können, während andere Sulfinsäureester (die leicht verseifbaren Sulfone von Stuffer und Autenrieth) nicht oxydirbar sind, d. h. 6werthigen Schwefel enthalten, somit in ihrer Constitution mit den Sulfonen zusammenfallen?

Eine derartig künstliche Unterscheidung von verschiedenartigen Sulfinsäureestern wird nur aufgestellt werden können, wenn sie in unzweideutiger Weise durch Thatsachen gestützt wird. Das ist aber

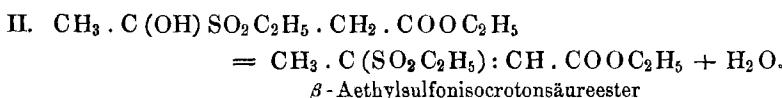
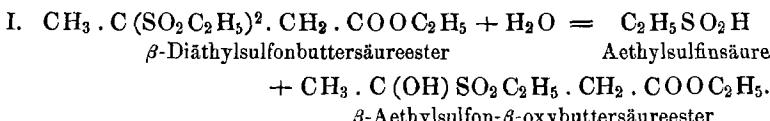
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1227.

nicht der Fall, so lange die Existenz derjenigen Sulfinsäureester, welche Otto und Rössing annehmen, nicht besser als bisher bewiesen worden ist; dazu würde in erster Linie gehören, dass diese Sulfinsäureester ebenso in reinem Zustande dargestellt werden, wie die Sulfinsäureester von Stuffer und Autenrieth.

Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen scheinen mir dafür zu sprechen, dass eine Unterscheidung von Sulfonen und Sulfinsäureestern nicht möglich ist, und dass im Gegensatze zu den von Otto entwickelten Ansichten nur eine Art von Sulfinsäuren, welchen die Constitution



der Sulfone bei der Verseifung ist, wie in Stuffer's Arbeit gezeigt wurde, lediglich durch die Stellung der Sulfongruppen im Moleküle der organischen Verbindungen bedingt. Danach nur ist es verständlich, weshalb bei den Sulfonen alle Abstufungen von der leichtesten Verseifbarkeit bis zur grössten Beständigkeit vorkommen. Ein Beispiel der am leichtesten verseifbaren Sulfone ist der vor einigen Jahren von mir¹⁾ beschriebene β -Diäthylsulfon-buttersäureester, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur von kalter Kalilauge unter Abspaltung von 1 Molekül Aethylsulfinsäure verseift wird.²⁾ Als zweites Product entsteht bei dieser Reaction die β -Aethylsulfonisocrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, das Carboxylderivat eines ungesättigten Sulfons. Der Verlauf dieser Verseifung ist von Autenrieth genau ermittelt worden.³⁾ Die Sulfinsäureabspaltung erfolgt hier noch leichter als die Verseifung des Aethylesters, denn es gelingt, bei Anwendung von Ammoniak die Verseifung so zu leiten, dass die Aethoxylgruppe erhalten bleibt und als Verseifungsproducte nur Aethylsulfinsäure und β -Aethylsulfonisocrotonsäureester erhalten werden:



¹⁾ E. Baumann, diese Berichte XIX, 2810.

²⁾ Autenrieth, Ann. Chem. Pharm. 259, 352.

³⁾ I. c. In dieser Abhandlung sind auch Abkömmlinge anderer ungesättigter Sulfone beschrieben worden; vergl. dagegen auch Otto, diese Berichte XXIV, 1510.

Das ungleiche Verhalten der Sulfone bei der Verseifung ist nach vorstehenden Ausführungen auf die gleiche Ursache zurückzuführen, wie die ungleiche Verseifbarkeit der Halogensubstitutionsproducte, bei welchen gleichfalls, wie bekannt, alle Abstufungen von der leichtesten Verseifbarkeit bis zur grössten Beständigkeit vorkommen.

Freiburg i. B. Universitätslaboratorium.

365. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ueber den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich in diesen Berichten¹⁾ schon zwei Mittheilungen publicirt. Ich lasse derselben heute eine dritte folgen, in welcher ich die Resultate der zu einem vorläufigen Abschluss gebrachten Untersuchung zusammenfassen will.

Da die Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen eine sehr complicirte ist, so konnten meine Mitarbeiter²⁾ und ich nicht daran denken, diesen Gegenstand erschöpfend zu behandeln³⁾; wir mussten uns darauf beschränken, die Lösung einiger Fragen anzustreben.

Erstens handelte es sich darum, Aufschluss über die durch heisse verdünnte Mineralsäuren leicht in Lösung zu bringenden Kohlenhydrate zu erhalten, welche Bestandtheile vieler Zellmembranen bilden.

Wir fanden, dass die Samen der gelben Lupine (*Lupinus luteus*), der Sojabohne (*Soja hispida*) und des Kaffee's (*Coffea arabica*) in ihren verdickten Zellwandungen ein Kohlenhydrat solcher Art ent-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1192 und XXIII, 2579; vergl. auch die Mittheilungen von E. Schulze und E. Steiger, ebendaselbst XX, 290 und XXIII, 3110.

²⁾ An den Arbeiten, über welche in den ersten beiden Mittheilungen berichtet wurde, betheiligt sich Dr. E. Steiger und W. Maxwell; bei den später zur Ausführung gelangten Versuchen haben Dr. A. Likiernik und E. Winterstein Hülfe geleistet.

³⁾ Auch werden ja einige Theile dieser Aufgabe von Anderen bearbeitet, z. B. von Cross und Bevan (vergl. diese Berichte XXIV, 1772) und von F. Hoffmeister (vergl. Landwirthschaftl. Jahrbücher 18, 767).