

in der Dimethylmalonsäure von der Isopropylgruppe des Camphers herrühren und das mittlere Kohlenstoffatom dieses Propyls müsste mit noch zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein. Der Campher müsste also die Gruppe $\text{CH}_3 > \text{C} < \text{C}$ enthalten. Ein derartige Atomgruppierung hat Wallach¹⁾ gerade auf Grund reichlicher Bildung von Dimethylmalonsäure bei der Oxydation mit Permanganat im Fenchon angenommen, welches ja in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher zeigen soll.

Nun ist aber die Menge der Dimethylmalonsäure, die bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure entsteht, eine so geringe, dass die Berechtigung zu so weittragenden Schlussfolgerungen doch sehr zweifelhaft erscheint. Ist doch eine Umlagerung keineswegs ausgeschlossen bei dem Uebergang der Camphersäure in Sulfocamphylsäure, welcher sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade vollzieht.

Bisher ist meines Wissens weder aus dem Campher noch aus der Camphersäure, noch aus einem sonstigen dem Campher nahestehenden Derivat Dimethylmalonsäure erhalten worden. Immerhin schien es mir möglich, dass man unter den zahlreichen Oxydationsproducten des Camphers oder ihm näherstehender Derivate eines antrifft, in welchem sich die Gruppe $\text{CH}_3 > \text{C} < \text{C}$ oder doch ein quaternär gebundenes Kohlenstoffatom nachweisen lässt, und habe ich deshalb dahin zielende Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Bernhart in Angriff genommen.

390. Robert Otto: Zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart des Wassers.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. August.)

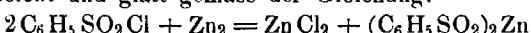
Nach einer kürzlich in der Chemiker-Zeitung erschienenen Mittheilung²⁾ über die Verhandlungen der Chemischen Gesellschaft zu London wurde in der Sitzung vom 4. Mai d. J. von H. Brereton Baker über Versuche Bericht erstattet, die den »Einfluss der Feuchtigkeit auf das Zustandekommen chemischer Reactionen« darthun sollten. Nachdem Baker bereits früher gezeigt hatte, dass sowohl Kohle als auch Schwefel und Phosphor bei möglichstem Abschluss von Feuchtig-

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 134.

²⁾ Chemiker-Zeitung 17, 745.

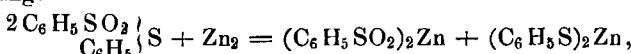
keit in Sauerstoff ohne sichtbare Veränderung zu erfahren erhitzt werden können, fand er neuerdings, dass sich Ammoniak und Chlorwasserstoff in völlig trocknem Zustande nicht vereinigen, wie auch unter gleichen Umständen keine Verbindung von Schwefelsäureanhydrid mit Kalk, Baryt oder Kupferoxyd eintreten und beim Mischen von Stickoxyd mit Sauerstoff ein brauner Dampf sich nicht bilden solle. Diese Auslassungen geben mir Veranlassung, meinerseits einige Wahrnehmungen kurz mitzutheilen, die dasselbe Gebiet berühren.

In Weingeist oder unter Wasser wird Benzolsulfonchlorid durch Zinkstaub leicht und glatt gemäss der Gleichung:

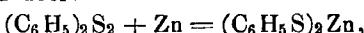


in benzolsulfinsaures Salz verwandelt. Diese Reaction, auf der bekanntlich die einfachste Methode der Darstellung von Sulfinsäuren beruht, bleibt aus, wenn man bei Ausschluss von Wasser, in wasserfreiem Petroleumäther oder Benzol, das reine, auch von Salzsäure freie Sulfonsäurechlorid mit dem Zinkstaube in Berührung bringt. Erst nach Hinzufügen einer kleinen Menge Wasser zu dem Gemische aus Benzol, Chlorid und Zink tritt Reaction ein. Ebenso greift Natriumamalgam das Benzolsulfonchlorid in einer benzolischen Lösung nicht an. Fügt man der Mischung aber einige Tropfen Wasser hinzu, dann bildet sich sulfinsaures Salz neben Chlornatrium¹⁾.

Was soeben für Benzolsulfonchlorid gesagt worden ist, das gilt auch — mutatis mutandis — für Benzoldisulfoxid und Benzoldisulfid, sowie für analog zusammengesetzte Verbindungen. Zinkstaub verwandelt leicht und glatt den Phenyläther der Benzolthiosulfinsäure (Benzoldisulfoxid) in Weingeist wie auch unter Wasser, gemäss der Gleichung:



in sulfinsaures Zink und Phenylzinkmercaptid und führt Phenyldisulfid in Phenylmercaptid über:



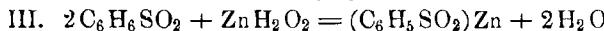
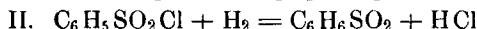
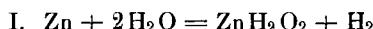
ist aber auffallender Weise nicht in der Lage, diese Reactionen zu bewirken bei Ausschluss von Wasser, wenn man dem Zinkstaube die Verbindungen z. B. in benzolischer Lösung darbietet. Dann findet Reaction erst statt, wenn man einige Tropfen Wasser hinzufügt.

Aehnlich verhalten sich Benzoldisulfoxid und Phenyldisulfid gegen Natriumamalgam. Auch hier ist das Natrium nicht ohne Weiteres im Stande, die Verbindungen im Sinne obiger Gleichungen zu zerlegen, dazu benötigt es einer gewissen Menge von Wasser.

Was nun die Rolle des hiernach zum Zustandekommen der begrechten Reactionen unbedingt erforderlichen Wassers anlangt, so liegt

¹⁾ Aehnlich verhalten sich Toluolsulfonchlorid, Naphtalinsulfonchlorid u. a. m.

es nahe anzunehmen, dass zunächst die Metalle auf das Wasser zersetzend einwirken, unter Bildung von Metallhydroxyden Wasserstoff entwickelt werde, und dass dieser dann die Sulfonchloride zu Sulfinsäuren (und Salzsäure), die Disulfoxide zu Sulfinsäuren und Mercaptanen, die Disulfide zu Mercaptanen reducire, Verbindungen, die schliesslich durch die Metallhydroxyde in die entsprechenden Salze übergeführt werden würden. Für Zinkstaub und Benzolsulfonchlorid z. B. würde dieser Vorgang in den 3 Gleichungen:



seinen Ausdruck finden. Da, wie sich aus dieser Darstellung ergiebt, das intervenirende Wasser immer regenerirt wird, so würde es begreiflich sein, weshalb schon eine verhältnissmässig geringe Menge desselben in der Lage sein könnte, die Reactionen zu Stande zu bringen.

Mit dieser Annahme, für die sich mehrfache Analogien erbringen liessen, harmonirt nun aber keineswegs die Thatsache, dass nascirender Wasserstoff für sich auf Benzolsulfonchlorid, Benzoldisulfoxid und Benzoldisulfid durchaus nicht reducirend, unter Bildung von Sulfinsäure etc., also so einwirkt, wie es jene Annahme verlangt.

In Alkohol oder unter Wasser werden die genannten Verbindungen durch nascenten Wasserstoff (Zink und Salzsäure wie Natriumamalgam) leicht reducirt, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, sämmtlich in Mercaptane oder Mercaptide verwandelt, aber bei Ausschluss von Wasser ist der nascente Wasserstoff auf eine benzolische Lösung derselben ohne Wirkung, wie eine ganze Reihe von Versuchen ausser alle Frage gestellt hat.

Bei diesen Versuchen wurde in die mit Zink- und Magnesiumspähnen versetzte benzolische Lösung der Verbindungen, die sich in einem mit Chlorcalciumrohre verschlossenen Kölbchen befand, sorgfältig getrockneter Chlorwasserstoff längere Zeit eingeleitet, bis eine reichliche Menge der Metalle in Chlorverbindungen verwandelt war. In keinem einzigen Falle liess sich auch nur die leiseste Spur eines Reductionsproductes, von Thiophenol etc., in der benzolischen Flüssigkeit nachweisen.

Ebenso verhielt sich *p*-Toluolsulfonchlorid und Benzolsulfinsäure. Dass diese Säure unter den beregten Bedingungen durch nascenten Wasserstoff keine Reduction erfährt, muss um so auffallender erscheinen, als ihr Aethyläther durch nascenten Wasserstoff allein schon reducirt wird, wie bereits vor einiger Zeit von mir nachgewiesen wurde.¹⁾ Es sei hier nochmals daran erinnert, dass die Chloride von

¹⁾ R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Sulfinsäureester, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 47, 152.

Sulfonsäuren, wie die Disulfoxide und Sulfinsäuren in Weingeist oder Wasser, durch nascenten Wasserstoff, namentlich in saurer Flüssigkeit, sofort Reduction erleiden, welche sich schon durch den gar nicht zu verkennenden, weil charakteristischen und penetranten Geruch des Thiophenols kennzeichnet.

Ich schliesse die Darlegung dieser, wie ich meine, nicht uninteressanten Wahrnehmungen mit der Bemerkung, dass ähnliche Verhältnisse gelegentlich von Versuchen beobachtet wurden, die ich in Verfolg meiner früheren Arbeit: »Ueber Benzoltetrasulfid und *p*-Toluoltetrasulfid«¹⁾ neuerdings angestellt habe. Es zeigte sich dabei, dass z. B. Benzolsulfonchlorid, welches durch Schwefelwasserstoff in Weingeist, wie auch unter Wasser oder in wasserhaltigem Aether leicht reducirt wird (unter Bildung von Phenylpolysulfureten), in benzolischer Lösung — bei Ausschluss von Wasser — keine Reduction erfährt. Ich hoffe über diese Versuche in Bälde nähere Mittheilungen machen zu können.

391. R. v. Rothenburg: Ueber Pyrazolonabkömmlinge.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August.)

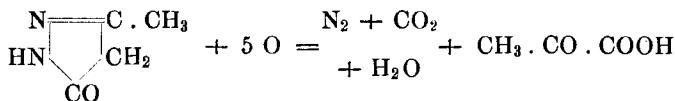
Pyrazolon-(3)-carbonsäure zersetzt sich, wie ich bereits diese Berichte 25, 3441 mittheilte, völlig bei der trockenen Destillation. Dagegen destillirt Pyrazolon-(3)carbonsäureäthylester zum grossen Theile unzersetzt beim schnellen Erhitzen über, während sich gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Pyridinbasen bemerklich macht. Analyse des destillirten und durch Umkristallisiren gereinigten Carbonsäureesters. Schmp. 179°.

Analyse: Ber. Procente: N 17.9.

Gef. » » 18.1.

Pyrazolon-(3)-carbonsäure entsteht ausser bei der Verseifung ihres Esters auch durch Oxydation von (3)-Methylpyrazolon mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in sehr geringer Ausbeute, neben sehr viel Brenztraubensäure²⁾.

Hauptreaction:



¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 37, 207.

²⁾ Dissertation, Kiel 1892.