

Tetrasulfosäure lässt sich durch Anwendung von rauchender Säure, die mehr Anhydrid enthält, sowie mittels Chlorsulfosäure darstellen:

1. β -Naphtalinindigo, mit rauchender Säure von 40 pCt. Anhydrid $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 50—60° erhitzt, lieferte eine Sulfosäure, deren Kaliumsalz mit folgendem Ergebniss analysirt wurde:

Ber. für tetrasulfosaures Kalium: C 34.53, H 1.20, K 18.70, S 15.35, N 3.36.
Gef.: » 35.10, » 2.77, • 18.07, » 14.86, » 3.84.

2. Mit Chlorsulfosäure wurde 5 Stunden auf 110° erhitzt. Auf Eis schieden sich nachher rothe Flocken ab, die mit grüner Farbe in Lösung gingen. Das Kaliumsalz ergab:

17.68 K und 15.24 S,

während sich für tetrasulfosaures Salz die eben angegebenen Mengen berechnen.

Ueber das Färben mit den Sulfosäuren ist Folgendes zu bemerken:

Seide nimmt die freie Säure aus wässriger Lösung beim Kochen vollständig auf. Wolle wurde in der Weise gefärbt, dass 500 g Wasser mit 5 g Wolle auf 80° erwärmt, dann 0.05 g Farbstoff, in Wasser gelöst, zugefügt und zum Kochen erhitzt wurde. Dann wurden 5 ccm einer 20-prozentigen Glaubersalzlösung und allmählich 5 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure zugefügt.

Auf Wolle färben die verachiedenen Sulfosäuren alle ziemlich gleich und zwar bläulich-grün. Der Farbenton ist lebhafter, als der durch die Küpe erzeugte. Die Sulfosäuren egalisiren nicht so gut, wie der blaue Indigearmin; dagegen sind sie erheblich beständiger gegen das Licht und vollkommen walkecht.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

187. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.

I. Ueber stickstoffhaltige Derivate des Sulfonals.

[Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

Nachdem Baumann in seinen grundlegenden Arbeiten gezeigt hatte, dass durch Condensation der Ketone mit Mercaptanen und Oxydation der Condensationsproducte Disulfone entstehen, ist vielfach versucht worden, Substitutionsproducte des einfachsten und wichtigsten dieser Disulfone, des Sulfonals, zu erhalten. Baumann selbst stellte fest, dass es nicht gelingt, durch Einwirkung der Halogene auf das Sulfonal eine Substitution von Wasserstoff zu bewerkstelligen.

Dagegen wurde Chlorsulfonal später von Autenrieth¹⁾ durch entsprechende Behandlung des Chloracetons dargestellt. Alle weiteren Versuche jedoch, das Chlor des Chlorsulfonals durch andere Gruppen, insbesondere durch die Amidogruppe, zu ersetzen, verliefen negativ. Die Versuche Autenrieth's ergaben, dass das Chlor in diesem Complex auf keine Weise austauschbar ist, und durch zahlreiche eigene Versuche fand ich dieses Ergebniss bestätigt. Als dann später das Amidoaceton bekannt geworden war, versuchten Gabriel und Posner²⁾, dasselbe direct mit Aethylmercaptan zu condensiren, und so zum Amidosulfonal zu gelangen, aber auch diese Versuche verliefen resultatlos. Nur aus einem Derivat des Amidoacetons, dem Phtalimidoaceton, liess sich das entsprechende Condensationsproduct, das Phtalimidoacetonäthylmercaptol, darstellen. Bei dem Versuch, aus dieser Verbindung nach der bekannten Methode durch Spaltung mit Salzsäure das Amidoacetonäthylmercaptol zu gewinnen, wurde gleichzeitig mit der Phtalsäure Aethylmercaptan abgespalten und Amidoacetonchlorhydrat erhalten. In der vorliegenden Arbeit gelang es mir nun, das lange gesuchte Amidosulfonal auf einem Umwege glatt zu gewinnen. Während nämlich das Phtalimidoacetonmercaptol durch Salzsäure völlig gespalten wird, kann man dasselbe durch Oxydation leicht in das Phtalimidosulfonal überführen, und dieses ist so beständig, dass sich seine Spaltung in Phtalsäure und Amidosulfonal durch Erhitzen mit Salzsäure vollkommen glatt durchführen lässt. Das Amidosulfonal ist eine sehr beständige, wohlcharakterisierte und gut krystallisirende Base. Mit Rücksicht auf die eventuelle therapeutische Verwendbarkeit des Amidosulfonals, ist seine Darstellung zum Patente angemeldet worden.

Da die Möglichkeit vorlag, aus dem Isonitrosoaceton ein Isonitrososulfonal und aus diesem durch Reduction das Amidosulfonal darzustellen, hatte ich meine Versuche auch auf diese Verbindung ausgedehnt. Die Darstellung des Isonitrososulfonals gelang auch, doch ergaben die verschiedenartigsten Versuche, dasselbe zu reduciren, kein Resultat. Nach anderer Seite hin lieferte jedoch die Untersuchung dieser Verbindungen ganz interessante Ergebnisse. Während nämlich das aus dem freien Isonitrosoaceton gewonnene Sulfon nach seinen Analysen wohl zweifellos das normale Isonitrososulfonal,

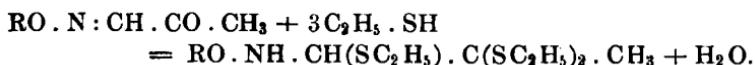


ist, entstehen bei Verwendung des Methylisonitrosoacetons und Aethylisonitrosoacetons wohlcharakterisierte Verbindungen von weit höherem Schwefelgehalt. Die Analysen dieser letzteren sprechen mit Bestimmtheit dafür, dass hier ausser den beiden erwarteten Aethylsulfongruppen noch eine dritte eingetreten ist. Es schien zunächst nicht unmöglich,

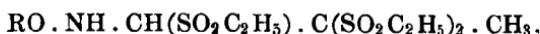
¹⁾ Diese Berichte 24, 166.

²⁾ Diese Berichte 27, 1041.

dass der höhere Schwefelgehalt von unvollständiger Oxydation der Thioäthylgruppen herröhrt. Dies wird jedoch dadurch unwahrscheinlich, dass diese Körper um so besser entstehen, mit je grösserem Ueberschuss von Permanganat gearbeitet wird und dass aus ihren nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen durch erneute Oxydation stets wieder neue Mengen derselben Substanz krystallisiert erhalten werden. Ausserdem charakterisirt die ausserordentlich grosse Beständigkeit gerade dieser Verbindungen gegen Säuren dieselben als Sulfonlderivate und schliesst die Gegenwart von Thioäthylgruppen geradezu aus. Schliesslich weisen auch die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen, trotz ihrer im experimentellen Theil besprochenen geringeren Zuverlässigkeit, mit Bestimmtheit auf die Formel mit drei Aethylsulfongruppen hin. Unter dieser Voraussetzung schien es am wahrscheinlichsten, dass auch das Methoxyl bzw. Aethoxyl der Methyl- oder Aethyl-Isonitrosogruppe durch C_2H_5S und bei der Oxydation durch $C_2H_5SO_2$ ersetzt worden war. In diesem Falle mussten jedoch Methyl- und Aethyl-Isonitrosoaceton ein und dasselbe Sulfonderivat liefern. Da dies nicht der Fall ist, bleibt für den Verlauf der Reaction wohl nur noch folgende Erklärung: Ausser dem normalen Ersatz des Ketonsauerstoffs durch zwei Mercaptogruppen unter Wasseraustritt hat sich noch ein Molekül Mercaptan an die doppelte Bindung der Isonitrosogruppe angelagert.



Diese Anlagerung kann natürlich auch im umgekehrten Sinne stattgefunden haben, d. h. so, dass die Sulfäthylgruppe neben der Oxalkylgruppe am Stickstoff steht, doch scheint mir die vorstehende Annahme wahrscheinlicher. Die schliesslich entstehenden Oxydationsprodukte wären demnach



für welche Formel die Analysenergebnisse sprechen.

Da für eine solche Anlagerung von Aethylmercaptan an eine doppelte Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung meines Wissens noch kein Analogon bekannt war, schien es mir wünschenswerth zu prüfen, ob eine solche auch in anderen analogen Fällen stattfindet. Um die Analogie möglichst vollkommen zu gestalten, wählte ich eine Verbindung, bei der in der Nähe der Isonitrosogruppe eine dem Carbonyl des Isonitrosoacetons entsprechende negative Gruppe vorhanden war. Hierfür schien mir das Oxim einer Ketosäure geeignet, und zwar benutzte ich dasjenige der Lävulinsäure, die mir gerade zur Hand war. Der Versuch zeigte, dass das Oxim sich unter dem Einfluss von trockenem Chlorwasserstoff thattsächlich mit Aethylmercaptan verbindet. Da nun die Carboxylgruppe erfahrungsgemäss gegen Mer-

captan unemphindlich ist, so zeigt der Versuch mit ziemlicher Sicherheit, dass eine derartige doppelte Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung mit Mercaptan zu reagiren vermag. Ein Oxydationsproduct konnte allerdings nicht isolirt werden.

Wenn eine solche Anlagerung bei den Alkylisonitrosoacetonen, nicht aber bei dem Isonitrosoaceton selbst, stattfindet, so muss man für dasselbe wohl Tautomerie annehmen. Das freie Isonitrosoaceton scheint wenigstens danach bei dieser Reaction nicht als solches, sondern als wahre Nitrosoverbindung $O : N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zu reagiren, in welcher keine doppelte Stickstoffkohlenstoffbindung für die Anlagerung des dritten Mercaptans vorhanden ist. Bei den alkylirten Verbindungen ist dieser Uebergang in die tautomere Nitrosoform erschwert, hier kann also eine Anlagerung von Mercaptan an die doppelte Bindung ungehindert stattfinden.

Ebenso, wie aus dem Phtalimidoaceton das Amidosulfonal entsteht, musste sich auch aus dem Diphtalimidoaceton das Diamidosulfonal darstellen lassen. Dies scheint thatsächlich der Fall zu sein, doch ist die Reaction ausserordentlich unbequem, weil das Diphtalimidoaceton nur beim Erhitzen unter Druck mit Mercaptan und Chlorwasserstoff reagirt, andererseits aber in allen Lösungsmitteln so schwierig löslich ist, dass in Bombenröhren immer nur äusserst kleine Quantitäten verarbeitet werden können. Die Versuche hierüber sollen noch weiter fortgesetzt werden; so soll versucht werden, ob sich die Reaction dadurch bequemer gestalten lässt, dass an Stelle des Diphtalimidoacetons ein anderes acyliertes Diamidoaceton angewandt wird, da ja nach den Versuchen von Gabriel und Posner durch die Gegenwart freier Amidogruppen die Reactionsfähigkeit des Carbonyls gegen Mercaptan aufgehoben wird.

Bei den Versuchen mit Diphtalimidoaceton gelangte ich noch zu einem anderen Ergebniss, das mir mittheilenswerth erscheint. Das Diphtalimidoaceton wird nach der Vorschrift von Gabriel und Posner¹⁾ durch Oxydation von Oxytrimethyldiphtalimid,



(aus *s*-Dichlorhydrin und Phtalimidkalium) mittels Chromsäure dargestellt. und nach seinem ganzen Verhalten kann kein Zweifel obwalten, dass es ein wahres Acetonderivat ist. Nun entsteht bei der Oxydation von *s*-Dichlorhydrin mittels Chromsäure nach dem Verfahren von Hörmann²⁾ eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dichloracetons. Cloëz, der dann später wieder über dieses vermeintliche Dichloraceton arbeitete³⁾, kam zu der Vermuthung, dass

¹⁾ Diese Berichte 27, 1042. ²⁾ Diese Berichte 13, 1707.

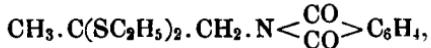
³⁾ Ann. d. Chem. [6] 9, 172.

diese Verbindung kein wahres Ketoderivat sei. Dies konnte durch die Untersuchung entschieden werden, ob das vermeintliche Dichloraceton mit Phtalimidkalium das vorgenannte wahre Diphtalimidoaceton oder eine andere, isomere Verbindung liefert. Thatsächlich ist letzteres der Fall. Es entsteht ein Körper, der von dem wahren Diphtalimidoaceton scharf unterschieden ist, jedoch die gleiche Zusammensetzung hat. Hierdurch ist bewiesen, dass das durch Oxydation von *s*-Dichlorhydrin entstehende Product nicht Dichloraceton ist. Diese, sowie die mit Phtalimidkalium entstehende Verbindung sind demnach als Pseudodichloraceton und Pseudodiphtalimidoaceton zu bezeichnen. Für die Constitution des ersten ist, wie schon Cloëz angiebt, nur die Formel $\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ denkbar, die dann natürlich auch der Phtalimidoverbindung zu Grunde liegt.

Experimenteller Theil.

1. Darstellung des Amidosulfonals. Wenn man nach der Vorschrift von Gabriel und Posner (l. c.) Acetonylphtalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ < \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$, in der fünffachen Menge 90-prozentiger Essigsäure löst, mit zwei Molekülen Aethylmerkaptan versetzt und unter Kühlung einen Strom trockner Salzsäure einleitet, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Brei weißer Krystalle, die

Phtalimidoacetonäthylmercaptol,



darstellen. Für die Weiterverarbeitung versetzt man die erstarrte Masse ohne Weiteres mit Wasser, um die gesamte Menge der Verbindung aus der Essigsäurelösung auszufällen, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und löst das so gewonnene Rohproduct in der etwa 10-fachen Menge kalten Eisessigs wieder auf. Hierbei muss jede Erwärmung vermieden werden, da warme Essigsäure bereits spaltend auf das Merkaptol einwirkt. Fügt man zu dieser Lösung eine kalte gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat, so verschwindet die rothe Farbe sofort. Die Flüssigkeit wird braungelb und bald beginnt die Ausscheidung von braunen Flocken, die theils Manganoxyd, theils das neue Disulfon sind. Man fährt mit dem Zusatz von Permanganatlösung unter Vermeidung bedeutender Erwärmung so lange fort, bis die Flüssigkeit auch nach kräftigem Durchschütteln dauernd rothbraun bleibt und beim Ausfliessenlassen eines Tropfens auf Filtrirpapier einen deutlichen Ueberschuss an Permanganat erkennen lässt, wozu ziemlich grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich sind. Dann leitet man durch

die ganze Flüssigkeit einen kräftigen Strom von schwefliger Säure, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Nachdem auf diese Weise alle Manganverbindungen in Lösung gebracht sind, ist die Flüssigkeit von einer reichlichen Menge weisser, silberglänzender Schüppchen erfüllt, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Dieselben sind fast reines Phtalimidoacetondiäthyldisulfon (Phtalimidosulfonal),

$\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}\text{--N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, und krystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in schneeweissen, grossen, glänzenden Blättern, die bei 175—177° (corr.) schmelzen. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_2$. Ber. C 48.3, H 5.1, N 3.8, S 17.2.

Gef. » 48.6, » 5.2, » 3.8, » 17.3.

Verreibt man Phtalimidosulfonal mit der etwa fünfachen Menge starker Kalilauge und erwärmt, so verschwinden die Krystallschuppen und am Boden des Gefäßes sammelt sich ein schweres, gelbes Oel an, das beim Erkalten zähe wird und in Wasser sehr leicht löslich ist. Es ist ein Kaliumsalz, denn wenn man dasselbe nach dem Abgiessen der überstehenden Kalilauge in Wasser löst, von geringen Mengen ungelöst bleibender Ausgangsstoff abfiltrirt und ansäuerd, so fällt eine Säure als schleimiger Niederschlag aus, der mit der Zeit fest wird. Derselbe ist nach seinem Verhalten gegen Salzsäure Acetyl-*p*htalaminsäurediäthyldisulfon (Sulfonalphtalaminsäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Kocht man die Phtalaminsäure mit starker Salzsäure, so löst sie sich schnell auf und beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit Krystalle von Phtalsäure ab. Die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit enthält Amidosulfonalchlorhydrat, das beim vorsichtigen Eindampfen zurückbleibt.

Für die Gewinnung des reinen Amidosulfonals ist es vortheilhafter und bequemer, das Phtalimidosulfonal direct mit Salzsäure zu spalten, da diese Spaltung völlig quantitativ verläuft. Man erhitzt zu diesem Zweck das Phtalimidosulfonal mit der fünfachen Menge starker Salzsäure im Einschlusserohr drei Stunden lang auf 170°. Der Rohrinhalt scheidet beim Erkalten Phtalsäure ab. Versetzt man die hier von abfiltrirte Flüssigkeit unter vorsichtiger Kühlung mit überschüssiger Kalilauge, so scheidet sich die neue Base theilweise als helles Pulver aus, während der Rest durch wiederholtes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen wird. Die Base kann durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, besser ist es jedoch, erst das Chlorhydrat durch Abdampfen zu isoliren, dieses umzu-krystallisiren und aus dem reinen Salz dann die Base in Freiheit zu setzen. Die Base ist das erwartete Amidoacetondiäthyldisulfon (Amidosulfonal), $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$. Sie krystallisirt aus warmem Aether in schönen, kurz-säulenförmigen, zu schießen Kreuzen

gruppirten, durchsichtigen Krystallen von monoklinem Habitus. Die Krystalle sind schwach doppelbrechend und zeigen im Polarisationsmikroskop gerade und schiefe Auslöschung. Das Amidosulfonal ist etwas löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es in nahezu kugelförmigen Gebilden auskristallisiert, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. Es schmilzt bei 94—96° (corr.).

$C_7H_{17}NS_2O_4$. Ber. C 34.6, H 7.0, N 5.8, S 26.3.
Gef. » 35.0, » 6.9, » 5.6, » 26.8.

Das Chlorhydrat, $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.NH_2.HCl$, bleibt beim Eindampfen der von der Phtalsäure abfiltrirten, salzauren Flüssigkeit, die bei der Spaltung des Phtalimidosulfonals oder der Phtalaminsäure resultirt, als Syrup zurück, der schnell bröcklig fest wird und sich mit Hülfe von Thierkohle ausgezeichnet aus Alkohol umkristallisieren lässt. Es krystallisiert bei schnellem Erkalten in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 190—191° (corr.). Bei langsamer Krystallisation erhält man wohlgebildete Krystalle von monoklinem Habitus. Es sind schief rhombische Tafeln, mit einem Winkel von 79° und hemipyramidalen Endflächen. Das Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Es zeigt einen zuerst säuerlichen, dann bittersüssen Geschmack.

$C_7H_{18}NS_2O_4Cl$. Ber. Cl 14.1.
Gef. » 14.5.

Die Ausbeute an Amidosulfonal ist ziemlich gut. Man erhält durchschnittlich 50 pCt. von der aus dem Phtalimidoaceton berechneten Menge.

Das Chloroplatinat, $(C_7H_{17}NS_2O_4)_2H_2PtCl_6$, fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchloridlösung nicht aus. Erhitzt man jedoch die Flüssigkeit einige Secunden zum Sieden, so krystallisieren beim Erkalten massive, schräg abgeschnittene, orangegelbe Säulen, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{36}N_2S_4O_8PtCl_6$. Ber. Pt 22.4.
Gef. » 22.0.

Das Pikrat ist wenig löslich in Wasser, ist aber nur sehr schwierig krystallisiert zu erhalten. Die übrigen Salze, wie Sulfat, Nitrat und Oxalat, sind leicht löslich in Wasser.

Behandelt man eine salzaure Lösung des Amidosulfonalchlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so findet starke Stickstoffentwicklung statt und nach Beendigung der Reaction lässt sich durch Ausschütteln mit Aether ein fast farbloses Oel isoliren, das beim Stehen theilweise krystallisiert. Die auf Thon abgetrockneten Krystalle können nur schwierig aus Benzol und Ligroin umkristallisiert werden. Sie schmelzen bei 71—75°. Da die Substanz nur in

ausserordentlich schlechter Ausbeute entsteht und schwer zu reinigen ist, konnte noch nicht entschieden werden, ob das erwartete Oxy-sulfonal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, vorliegt.

Mit der näheren Untersuchung des Amidosulfonals, seiner Derivate und Homologen ist auf meine Veranlassung zur Zeit Hr. cand. Fahrenhorst im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

2. Darstellung von Nitrosoderivaten des Sulfonals.

Löst man 20 g Isonitrosoaceton und 30 g Aethylmercaptan in etwa 50 ccm Aether und leitet unter Kühlung trocknes Salzsäuregas ein, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich nach einiger Zeit in zwei Schichten. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein unbeständiges Anlagerungsproduct; denn wenn man die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit stehen lässt, beginnt bald unter starker Erwärmung eine secundäre Reaction, wobei grosse Mengen Salzsäure entweichen und zugleich der Aether verdampft wird. Es hinterbleibt ein gelbrothes Oel, das, wie sein Verhalten bei der Oxydation zeigt, Iso-nitroso- oder wahrscheinlicher Nitroso-Acetonäthylmercaptol, $\text{ON} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, ist. Es ist leicht zersetzlich und lässt sich daher nicht reinigen. Es wird in Chloroform gelöst und zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird sodaun unter mehrmaligem Zusatz einiger ccm Essigsäure so lange mit kalter, gesättigter Permanganatlösung kräftig durchgeschüttelt, bis die wässrige Flüssigkeit nach andauerndem Schütteln noch einen deutlichen Ueberschuss von Kaliumpermanganat zeigt. Dann wird die dunkelbraune Emulsion durch einen kräftigen Strom schwefliger Säure entfärbt. Die farblose Chloroformschicht wird nach der Trennung der Schichten abgelassen und die übrige Flüssigkeit noch mehrmals mit kleinen Chlorformmengen ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Chloroforms auf dem Dampfbad hinterbleibt ein farbloses Oel, das, besonders leicht bei den späteren Ausschüttungen, erstarrt. Die neue Verbindung wird abgesogen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach Nitrosoacetondiäthydisulfon (Nitrososulfonal), $\text{NO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$. Dasselbe krystallisiert bei langsamem Verdunsten der Mutterlauge in sechsseitigen, gut ausgebildeten Tafeln, welche einen Prismen- oder Domen-Winkel von 112° haben. Dieselben zeigen gerade Auslöschung, Axenaustritt mit mässigem Axenwinkel auf der grossen Fläche und sehr lebhafte Doppelbrechung. Die Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch und hemimorph. Sie besitzen sehr vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis und weniger vollkommene faserige Spaltbarkeit senkrecht dazu. Der Schmelzpunkt liegt bei $104-105^\circ$ (corr.).

Die Analysen dieser und der weiter unten beschriebenen Nitrosoverbindungen boten ganz unvorhergesehene Schwierigkeiten, indem

dieselben bei der Verbrennung eine gasförmige, anscheinend schwefelhaltige Verbindung abgaben, die sich ausserordentlich leicht der Verbrennung entzieht. Dies wurde zuerst bei den Stickstoffbestimmungen beobachtet, welche bei nicht sehr langsamer Verbrennung unerklärlich grosse Gasmengen lieferten. Bei näherer Prüfung zeigte sich dann, dass das im Azotometer angesammelte Gas mit hellblauer, wenig leuchtender Flamme brennbar war. Diese Verbindung scheint theilweise von starker Kalilauge absorbirt zu werden, denn bei den Kohlenstoffbestimmungen wurden bei schneller Verbrennung sehr viel zu hohe Werthe gefunden. Da die Inconstanz der Analysenwerthe zuerst garnicht zu erklären war, wurden sehr viele Verbrennungen ausgeführt. Dies bedeutete einen grossen Aufwand von Arbeit und Material, da die Nitrosoverbindungen nur in sehr schlechter Ausbeute entstehen und trotz ihrer vorzüglichen Krystallisationsfähigkeit nur mit grossen Verlusten umkristallisirbar sind. Bei sehr langsamer Verbrennung gelang es aber schliesslich doch, ziemlich übereinstimmende Resultate zu erhalten, und ich glaube, dass die in der Einleitung discutirten Formeln durch die Analysen genügend sichergestellt sind.

$C_7H_{15}NS_2O_5$. Ber. C 32.7, H 5.8, N 5.4, S 24.5.
Gef. » 32.2, 31.9, 32.3, » 5.6, 6.1, 6.0, » 5.6, 6.1, » 25.5.

Die der Zusammensetzung der weiter unten beschriebenen Methyl- und Aethyl-Verbindung entsprechende Formel $OH \cdot NH \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$ würde verlangen C 30.8, H 6.0, N 4.0, S 27.4 und scheint demnach ausgeschlossen.

In gleicher Weise wie das Isonitrosoaceton selbst lässt sich der Methylester desselben mit Mercaptan in ätherischer Lösung unter Einwirkung von trocknem Salzsäuregas condensiren. Das Methylisonitrosoaceton wurde nach der Vorschrift von Ceresole¹⁾ aus Isonitrosoaceton mit Natriummethylat und Jodmethyl bereitet und als Oel vom Sdp. 115 – 116° erhalten. Die Reaction mit Mercaptan findet genau wie beim Isonitrosoaceton selbst in zwei Phasen statt. Es wurde ein gelbliches, dickes Oel erhalten, das nicht gereinigt werden konnte, das aber nach seinem Verhalten bei der Oxydation **Trithioäthylmethylisonitrosoaceton (Methoxylamido- $\alpha\beta\beta$ -trithioäthylpropan)**, $CH_3O \cdot NH \cdot CH(SC_2H_5) \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$, darstellt. Die Oxydation wurde wie vorher in Chloroformlösung mit Permanganat ausgeführt und lieferte ein Product, das sich aus wenig Alkohol umkristallisiren liess und nach den Analysen **Methylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon (Methoxylamidopropan- $\alpha\beta\beta$ -triäthyltrisulfon)**, $CH_3O \cdot NH \cdot CH(SO_2C_2H_5) \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$, ist. Dasselbe krystallisiert in ausserordentlich schön ausgebildeten farblosen Tafeln, welche eine schief zur Hauptfläche-

¹⁾ Diese Berichte 16, 833.

stehende Zone von drei Flächenpaaren und ein unsymmetrisch gelegenes viertes erkennen lassen. Die Auslöschung und die Flächenvertheilung deuten auf triklines System. Lichtbrechung und Doppelbrechung sind schwach. Auf der Hauptfläche tritt eine Axe aus mit einem deutlich begrenzten Absorptionsbüschel. Vollkommene Spaltbarkeit senkrecht zur Tafelfläche. Der Schmelzpunkt liegt bei 72° (corr.).

$C_{10}H_{23}NS_3O_7$.	Ber. C 32.8.	H 6.3.
	Gef. » 32.4, 32.7, 33.1, 32.6, » 6.4, 6.6, 6.4.	6.5.
	Ber. N 3.8.	S 26.3.
	Gef. » 3.4, 3.3, » 27.6, 28.2, 28.5.	

Die für das normale Methylisonitrososulfonal erwartete Formel $CH_3O.N.CH.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$ verlangt: C 35.4, H 6.3, N 5.2, S 23.6.

Da es zunächst nicht unwahrscheinlich erschien, dass die unerwartet eingetretene dritte Thioäthylgruppe an Stelle der Methoxylgruppe getreten war, zog ich zur Entscheidung dieser Frage auch das Aethylisonitrosoaceton in den Kreis dieser Untersuchung. War die Methoxylgruppe verdrängt worden, so musste aus der Aethylverbindung aller Voraussicht nach die gleiche Schwefelverbindung entstehen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind aber die entstehenden Producte nach Schmelzpunkt, Analyse und krystallographischem Charakter verschieden, sodass in beiden Fällen das Methoxyl oder Aethoxyl intact geblieben sein muss.

Das Aethylisonitrosoaceton (Oel vom Sdp. 130°) wird in analoger Weise dargestellt wie der Methylester, entsteht aber in weit besserer Ausbeute. Da hier auch die Weiterverarbeitung leidliche Ausbeuten liefert, ist die entsprechende Sulfonverbindung im Gegensatz zu den beiden vorigen einigermaassen leicht zugänglich und soll daher später noch eingehender untersucht werden. In gleicher Weise wie die beiden anderen Nitrosoverbindungen liefert das Aethylisonitrosoaceton bei der Condensation mit Mercaptan ein röthlich-gelbes Oel, dem die Formel $C_2H_5O.NH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.CH_3$, Tri-thioäthyläthylisonitrosoaceton (Aethoxylamido- α - β - β -tri-thioäthylpropan), zuertheilt werden muss. Das primär entstehende Reactionsproduct krystallisiert hier bei sorgfältiger Kühlung sofort in schönen Nadeln oder Platten, die sich aber, auch nach dem Absaugen auf Thon, sehr schnell unter Abgabe von Chlorwasserstoff verflüssigen und das ebengenannte Oel hinterlassen, also höchst wahrscheinlich ein loses Chlorwasserstoffanlagerungsproduct desselben darstellen. Das Oel, das sich auch hier nicht reinigen liess, wurde wie vorher in Chloroformlösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wird das Chloroform abgedampft und der Rückstand zum Krystallisiren stehen gelassen. Das dann

von den gebildeten Krystallen abgesogene Oel liefert bei erneuter Oxydation noch bedeutende Mengen derselben Verbindung in krystallisirtem Zustande, und bei Verarbeitung grosser Quantitäten empfiehlt es sich, diesen Process noch mehrmals zu wiederholen. Das entstehende Product ist der Analyse nach: Aethylisonitrosoaceton-triäthyltrisulfon (Aethoxylamidopropan- α - β - β -triäthyltrisulfon), $C_2H_5O \cdot NH \cdot CH(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Diese Verbindung schmilzt bei 76° (corr.) und zeichnet sich wiederum durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Sie ist leicht löslich in heissem Essigester und Alkohol und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Aus Alkohol und Wasser lässt sie sich gut umkrystallisiren. Bei langsamer Abscheidung entstehen aus Alkohol lang-prismatische, farblose Krystalle, welche ein Prisma mit Winkel von ca. 100° , ein Pinakoid und am Ende eine Pyramide zeigen. Sie sind rhombisch, von geringer Doppelbrechung und schiefer, undeutlichem Axenaustritt auf der Prismenfläche.

$C_{11}H_{25}NS_3O_7$. Ber. C 34.8. H 6.6. N 3.7. S 23.3.
Gef. » 34.3, 34.8, 34.0, » 6.7, 7.0, 6.7, » 3.8, 3.1, » 24.9, 26.0.

Die Verbindung ist ausserordentlich beständig. Sie verändert sich beim Kochen sowohl mit verdünnter, als auch mit starker Salzsäure anscheinend garnicht, sondern lässt sich aus der Lösung wieder unverändert ausäthern. Bei zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 200° zeigt sich etwas Chloräthyl, doch wird auch hier die Hauptmenge der Substanz wiedergewonnen. Erst bei siebenstündigem Erhitzen auf 210° findet reichliche Chloräthylbildung statt, doch ist dann der Rohrinhalt schwarz und liefert kein fassbares Product. Auch die verschiedensten Reductionsversuche ergaben stets nur unveränderte Ausgangsverbindung. Erhitzt man die Substanz für sich auf 185° , so scheint Zersetzung einzutreten. Wenigstens findet bei dieser Temperatur beträchtliche Gasentwicklung statt. Erhitzt man bis zum Aufhören derselben, so lässt sich aus dem Rückstand mit Aether eine krystallisirende Substanz extrahiren, die bei ca. 57° schmilzt und noch näher untersucht werden soll.

Ich möchte an dieser Stelle noch erwähnen, dass sich auch Nitrosoacetessigester mit Mercaptan in gleicher Weise wie die Nitrosoacetone condensiren lässt, jedoch konnte das bei der Oxydation entstehende Product noch nicht in genügender Menge krystallisiert erhalten werden.

3. Vorversuche zur Darstellung des Diamidosulfonals. Um auf eine der Darstellung des Amidosulfonals analoge Weise zum Diamidosulfonal zu gelangen, wurde versucht, Diphtalimidoaceton¹⁾ mit Mercaptan zu condensiren. Die Versuche wurden durch die

¹⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1042.

ausserordentliche Schwerlöslichkeit der genannten Verbindung in allen Lösungsmitteln sehr erschwert. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte überhaupt keine Reaction erreicht werden, doch findet eine solche statt, wenn man eine Lösung des Diphtalimidoacetons in Eisessig mit Salzsäuregas sättigt und im Einschlusserohr längere Zeit mit Mercaptan auf 60—70° erhitzt. Da in den verwendbaren Eisessigmengen jedoch nur äusserst wenig Substanz in Lösung bleibt, gelang es noch nicht, genügend grosse Mengen der hierher gehörigen Producte für die weitere Untersuchung zu gewinnen. Das aus dem Rohrinhalt mit Wasser ausgefällte Pulver, das jedenfalls Diphtalimidoaceton-äthylmercaptol, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ < \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \right]_2 \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, darstellt, schmilzt bei etwa 176—177°. Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Verbindung, die aus Eisessig in Warzen vom Schmp. 218—220° krystallisiert und demnach Diphtalimido-sulfonal, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ < \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \right]_2 \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, sein dürfte. Beide Verbindungen konnten noch nicht analysirt werden. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

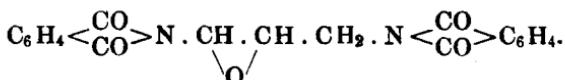
4. Ueber Pseudodichloraceton und Pseudodiphtalimidoaceton. Wie in der Einleitung ausgeführt ist, wurden die hier beschriebenen Versuche angestellt, um nachzuweisen, ob das nach dem Verfahren von Hörmann (loc. cit.) durch Oxydation von *s*-Dichlorhydrin entstehende Product Dichloraceton ist oder nicht. Im ersten Falle musste dasselbe mit Phtalimidkalium eine Phtalimidoverbindung geben, die identisch war mit dem Diphtalimidoaceton von Gabriel und Posner (loc. cit.). Wie schon erwähnt, ist dies nicht der Fall. Die Hörmann'sche Verbindung stellt also ein Isomeres des Dichloracetons dar und ist als Pseudodichloraceton zu bezeichnen.

Verreibt man 8 g Pseudodichloraceton mit 23.3 g Phtalimidkalium und erhitzt $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 180—200°, so resultirt eine fast schwarze Schmelze, die beim Erkalten erstarrt. Dieselbe ergiebt beim Umkristallisiren aus sehr viel heissem Wasser oder aus Eisessig schöne weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt auch durch häufiges Umkristallisiren nicht höher als 220° steigt. Das wahre Diphtalimidoaceton, das durch Oxydation von Oxytrimethylendiphtalimid,



erhalten wird, schmilzt bei 268°. Da Hörmann angiebt, dass das nach seinem Verfahren dargestellte Dichloraceton nur schwierig von dem unverändert gebliebenen Dichlorhydrin zu trennen ist, schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das aus demselben dargestellte Phtalimidoproduct durch Oxytrimethylendiphtalimid verunreinigt und von demselben durch Krystallisation nicht völlig zu befreien war, und

dass diese Verunreinigung den Schmelzpunkt herabdrückte. Das ganze Product wurde daher in Eisessig gelöst und mit soviel Chromsäure im Wasserbad erhitzt, als zur Oxydation der gleichen Menge reinen Oxytrimethylendiphthalimids ausgereicht hätte. Das beim Erkalten ausfallende Krystallmehl zeigt aber auch jetzt den unveränderten Schmelzpunkt 220° und kann demnach nicht durch Oxytrimethylen-diphthalimid verunreinigt sein. Da die Analyse zeigt, dass die neue Verbindung dem Diphtalimidoaceton isomer ist, ist diese mit Pseudo-diphthalimidoaceton zu bezeichnen und hat wohl zweifellos die Constitution



Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, etwas löslich in heissem Wasser und sehr wenig löslich in allen kalten Lösungsmitteln.

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 65.5, H 3.5, N 8.1.
Gef. » 65.2, » 3.7, » 8.5.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Deecke, der die Freundlichkeit hatte, die krystallographischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen zu untersuchen, und Hrn. Dr. Weil, der mich bei den vorliegenden Untersuchungen mit Eifer und Geschick unterstützte, verbindlichst zu danken.

Greifswald, März 1899.

188. C. Paal und C. Benker: Beiträge zur Kenntniss der sterischen Hinderung chemischer Reactionen.

I. Ueber *p*-Nitrobenzylbasen.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 24. April.)

Gelegentlich synthetischer Versuche in der Chinazolinreihe nach der von M. Busch und dem Einen von uns aufgefundenen Methode der Darstellung von Dihydrochinazolinen durch Reduction acylirter *o*-Nitrobenzylamine¹⁾ wurde die Beobachtung gemacht, dass gewisse Störungen im Reactionsverlaufe eintreten, wenn als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der *o*-Nitrobenzylbasen orthosubstituirte, aromatische Amine an Stelle der normal reagirenden *m*- und *p*-Derivate²⁾ gewählt wurden. In besonders auffallender Weise

¹⁾ Diese Berichte 22, 2683.

²⁾ Diese Berichte 23, 2634; 24, 3049; Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 537; 54, 258.