

schaften, welche oben von dem α -Methylallantoïn angegeben sind. Die lufttrocknen Krystalle waren wasserfrei und gaben folgende Zahlen:

0.128 g Sbst.: 35.6 ccm N (18°, 761 mm).

$C_5H_8N_4O_3$. Ber. N 32.56. Gef. N 32.17.

Zur Sicherheit wurde noch 1 g mit Jodwasserstoff zum Methylhydantoin reducirt, dessen Schmelzpunkt wieder bei 157—158° gefunden wurde.

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd, welche genau so wie bei der 7-Methylharnsäure angestellt wurde, betrug die Ausbeute an α -Methylallantoïn 25 pCt. des Ausgangsmaterials. Im Uebrigen zeigte das Präparat dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende.

Oxydation der 3-Methylharnsäure.

Wir verwendeten für den Versuch die Säure, welche aus reinem 3-Methylchlorxanthin durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen war, und bei welcher man die Garantie hat, dass sie frei von den Isomeren ist, welche bei der Methylierung der Harnsäure noch nebenher entstehen. Die Oxydation wurde mit Bleisuperoxyd in der beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ausbeute betrug allerdings nur 15 pCt. des Ausgangsmaterials, aber das Product zeigte alle Eigenschaften, welche zuvor für das α -Methylallantoïn angegeben sind.

Bei obigen Versuchen haben wir uns der eifrigen und geschickten Hülfe des Hrn. Dr. Fritz Lehmann erfreut, wofür wir demselben besten Dank sagen.

425. Theodor Posner und Johannes Fahrenhorst: Zur Kenntniss der Disulfone. II. Das Amidosulfonal und Derivate sowie Homologe desselben.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nach den kürzlich veröffentlichten Untersuchungen des Einen von uns¹⁾ gelingt es, das bis dahin vergeblich gesuchte Disulfon des Amidacetons, das Amidosulfonal, $NH_2.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$, auf einem Umwege, nämlich aus der Phthalylverbindung, leicht und in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Es war nun zunächst von Interesse, das Amidosulfonal durch einige Derivate näher zu charakterisiren, da Verbindungen, die zugleich Aminbase und Disulfon sind, bisher noch nicht bekannt waren, und es möglich erschien, dass die Nachbarschaft der stark

¹⁾ Posner, diese Berichte 32, 1239.

elektronegativen Sulfongruppen die basischen Eigenschaften der Amidogruppe in bemerkbarer Weise beeinflussen könnte. Wie schon aus der angeführten Arbeit des Einen von uns hervorgeht, bildet das Amidosulfonal ein wohlcharakterisiertes Chlorhydrat und Chloroplatinat, und die in vorliegender Arbeit dargestellte Benzoylverbindung, sowie die Harnstoff- und Thioharnstoff-Verbindungen zeigen, dass die Eigenschaften einer primären Aminbase in jeder Beziehung erhalten geblieben sind. Es war ferner zu untersuchen, ob die bisher nur bei der Darstellung des Amidoacetondiäthylsulfons ausgeführte Reaction einer ausgedehnteren Anwendung fähig, und ob in ihr vielleicht eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Amidosulfonalen gegeben sei.

Um das zu entscheiden, wurden einerseits höhere Ketone, und zwar sowohl aliphatische, als auch ein solches mit einem aromatischen Rest, auf ihre Reactionsfähigkeit in der angegebenen Richtung untersucht. Das Benzophenon wurde in die Reihe nicht mit hineingezogen, da es schon an und für sich nur äusserst schwer mit Mercaptanen reagirt¹⁾ und ein Erfolg in Folge dessen von vornherein nicht zu erhoffen war. Andererseits wurde die Einwirkung höherer Mercaptane und zwar ebenfalls eines aliphatischen, eines aromatischen und des gewissermaassen zwischen beiden stehenden Benzylmercaptans auf Acetylphthalimid studirt.

Die mit höheren Ketonen angestellten Versuche ergaben, dass Phthalimidoacetophenon mit Mercaptan überhaupt nicht reagirt, dass also die gesuchte Sulfonverbindung sich auf dem von Posner eingeschlagenen Wege hier nicht darstellen lässt. Obwohl Gabriel und Posner²⁾ beim Amidoaceton nachgewiesen haben, dass die Anwesenheit freier Amidogruppen die Reactionsfähigkeit gegen Mercaptane aufhebt, wurde dennoch auch das Amidoacetophenon in die Untersuchung hineingezogen, da es nicht ausgeschlossen erschien, dass der Eintritt der aromatischen Gruppe eine Aenderung des Verhaltens herbeiführen könnte. Weder auf diesem Wege, noch auch vom Bromacetophenon aus gelang es jedoch, zu dem Amidoacetophenondiäthylsulfon zu gelangen. Bei den höheren aliphatischen Ketonen, von denen Aethylmethylketon und Diäthylketon untersucht wurden, war es überhaupt nicht möglich, aus der Chlorverbindung die Phthalimido-Verbindung zu erhalten, hier konnte also ebenfalls der genannte Weg nicht eingeschlagen werden. Mit den entsprechenden Amidoketonen wurden Versuche nicht angestellt, da sie von vornherein aussichtslos erschienen. Von anderen Versuchen zur Darstellung der betreffenden Amidosulfonale wird am Schluss noch die Rede sein.

Im Gegensatz hierzu verlief die Einwirkung höherer Mercaptane auf das Acetylphthalimid in allen untersuchten Fällen im er-

¹⁾ Baumann, diese Berichte 18, 888; 19, 2804.

²⁾ Diese Berichte 27, 1041.

warteten Sinne. Das Acetonylphtalimid condensirt sich mit allen Merkaptanen ebenso wie mit Aethylsulhydrat unter Bildung der entsprechenden Merkaptole, die sich leicht zu Disulfonen oxydiren lassen.

Letztere aber zeigen bei der Spaltung ein durchaus verschiedenes Verhalten. Es ergab sich, dass der Eintritt höherer aliphatischer Merkaptanreste eine Aenderung in den Spaltungseigenschaften nicht bewirkt, dass aber die Gegenwart aromatischer Sulfongruppen eine eingreifende und für jeden Fall besondere Verschiebung dieser Eigenschaften herbeiführt.

So liefert das Phtalimidoacetondiamylsulfon bei der Spaltung in quantitativer Ausbeute das entsprechende Amidosulfonal, das dann näher untersucht wurde, während bei dem Phtalimidoacetondibenzylsulfon je nach den Bedingungen entweder eine völlige Zerstörung des Moleküls oder doch die Abspaltung einer Sulfongruppe eintritt. Bei dem Phtalimidoacetondiphenylsulfon endlich verläuft die Spaltung zum kleinen Theil im erwarteten Sinne; zum grössten Theil greift sie tiefer in das Molekül ein, doch bleibt hier der Sulfoncomplex bestehen; dagegen wird die Amidogruppe mit der benachbarten Methylengruppe abgespalten und es entsteht als Hauptproduct Aethyldiphenylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Wie aus den Untersuchungen von Autenrieth¹⁾ hervorgeht, gelingt es nicht, im Chlorsulfonal das Chlor gegen andere Gruppen auszutauschen. Da es fraglich erschien, ob in den Chlorsubstitutionsproducten höherer Ketondisulfone, in denen das Chlor keine endständige Stelle hat, dieses sich ebenso verhalten würde, wurden die Autenrieth'schen Versuche auf das Chloräthylmethylketon und Chlordiäthylketon ausgedehnt. Sie ergaben völlige Analogie mit Autenrieth's Angaben. Es entstehen in beiden Fällen die Chlorsulfonale, doch ist auch bei ihnen ein Ersatz des Chlors gegen die Amidogruppe nicht zu erzielen, sodass die Darstellung von Amidosulfonalen, die sich von höheren Ketonen ableiten, bisher noch nicht verwirklicht werden konnte. Die von dem Einen von uns aufgefundene Methode zur Darstellung von Amidosulfonalen scheint daher zunächst nur für das einfachste Keton und nur unter Anwendung aliphatischer Merkaptane ausführbar zu sein, hier aber die gesuchten Verbindungen stets glatt und in guter Ausbeute zu liefern.

In Folgendem sollen die positiv verlaufenen Versuche kurz mitgetheilt werden. Auf eine nähere Beschreibung der zahlreichen negativen Versuche muss hier verzichtet werden. Dieselbe findet sich an anderer Stelle²⁾.

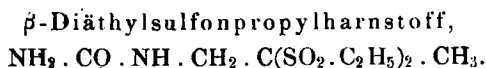
¹⁾ Diese Berichte 24, 172.

²⁾ Fahrenhorst, Inaug.-Diss., Greifswald 1899.

Experimenteller Theil.

1. Derivate des Amidosulfonals (Amidoacetondiäthylsulfons).

Es wurden zunächst zur näheren Charakterisirung des Amidosulfonals einige Derivate desselben dargestellt. Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Posner (loc. cit.) gegebenen Vorschrift durch Spaltung des Phtalimidosulfonals mit Salzsäure gewonnen.



Zur Darstellung wurden äquimolekulare Mengen Amidosulfonalchlorhydrat (2 g) und Kaliumcyanat (0.6 g) in wenig Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt. Schon hierbei trat eine Trübung ein, und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade schieden sich krystallinische Flocken aus.

Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser zur Entfernung des Chlorkaliums ausgewaschen und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff in kleinen, schneeweissen Tafeln vom Schmp. $224-225^\circ$ aus. Der Harnstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Wasser, heissem Alkohol und Eisessig. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

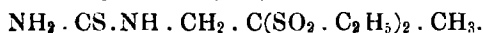
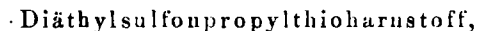
0.1688 g Sbst.: 0.2067 g CO_2 , 0.1002 g H_2O .

0.1411 g Sbst.: 11.75 ccn N (10° , 770 mm).

0.1468 g Sbst.: 0.2425 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Ber. C 33.6, H 6.3, N 9.8, S 22.4.

Gef. » 33.4. » 6.6, » 10.1, » 22.7.



Diese Verbindung entsteht analog dem Oxyharnstoff durch Eindampfen von wässrigen Lösungen äquimolekularer Mengen Amidosulfonalchlorhydrat (2 g) und Rhodankalium (0.7 g). Es bleibt zunächst eine ölige Masse zurück, die erst nach 6–8-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erstarrt. Die feste Masse wurde in heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt der Thioharnstoff in weissen, tafelförmigen Krystallen aus, die bei 201° schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Eisessig, heissem Wasser und heissem Alkohol.

Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1684 g Sbst.: 0.1955 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

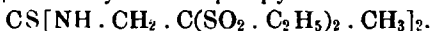
0.1380 g Sbst.: 11.2 ccm N (13°, 770 mm).

0.1384 g Sbst.: 0.3118 g BaSO₄.

C₈H₁₃N₂S₃O₄. Ber. C 31.8, H 6.0, N 9.3, S 31.8.

Gef. » 31.6, » 6.0, » 9.7, » 31.8.

Di- β -Diäthylsulfonpropylthioharnstoff.



3 g Amidosulfonalchlorhydrat wurden in absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit absolut alkoholischer Kalilauge neutralisirt. Ohne Rücksicht auf das hierbei sich ausscheidende Chlorkalium wurde die Mischung mit einem Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff (5 g) am Rückflusskühler 7 Stunden lang gekocht, bis an der Mündung des Kühlers kaum noch Schwefelwasserstoff entwich. Die Flüssigkeit wurde sodann eingedampft, der schmierige Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol aufgenommen und vom zurückbleibenden Kaliumchlorid abfiltrirt. Beim Erhalten scheiden sich feine Krystalle des Thioharnstoffes ab. Derselbe krystallisirt aus Wasser in verfilzten mikroskopischen Nadeln, aus Alkohol in kleinen, vierseitigen Tafeln von rhombischer Grundform. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—161°. Der Körper ist schwer löslich in Aether, kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heissem Wasser, leicht in Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol.

Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1617 g Sbst.: 0.2040 g CO₂, 0.0341 g H₂O.

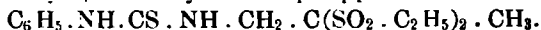
0.1302 g Sbst.: 6.2 ccm N (11°, 749 mm).

0.1660 g Sbst.: 0.3643 g BaSO₄.

C₁₅H₃₂N₂S₅O₈. Ber. C 34.1, H 6.1, N 5.3, S 30.3.

Gef. » 34.4, » 6.4, » 5.6, » 30.1.

Phenyl- β -Diäthylsulfonpropylthioharnstoff.



1.5 g Amidosulfonalchlorhydrat wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und zur Lösung die berechnete Menge Kalilauge gefügt, um die Base in Freiheit zu setzen (5 ccm $\frac{1}{1}$ norm. KOH). Die Mischung wurde mit der äquivalenten Menge Phenylsenfö (0.7 g) versetzt, ungefähr 10 Minuten gekocht und dann in Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein Oel aus, das in kurzer Zeit zu weissen Flocken erstarrte. Sie wurden aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 173—174°, die schwer löslich sind in Aether, kaltem Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Benzol, leichter in heissem Wasser, leicht in Eisessig, Chloro-

form, heissem Alkohol und heissem Benzol. Die Analysensubstanz wurde bei 100° getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0886 g H₂O.

0.1252 g Sbst.: 8.5 ccm N (7.5°, 756.5 mm).

0.1576 g Sbst.: 0.2917 g BaSO₄.

C₁₄H₂₂N₂S₃O₄. Ber. C 44.4, H 5.8, N 7.4, S 25.4.

Gef. » 44.4, » 6.3, 8.2, » 25.4.

Benzoylamidosulfonal (β -Diäthylsulfonpropylbenzamid),

C₆H₅ · CO · NH · CH₂ · C(SO₂ · C₂H₅)₂ · CH₃.

1 g Amidosulfonalchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, dazu nach der Schotten-Baumann'schen Methode etwas mehr, als die äquivalente Menge Benzoylchlorid (1 g) hinzugefügt und die Mischung unter Schütteln mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis sie auch nach längerem Umschütteln alkalisch reagierte. Es schied sich, während das Benzoylchlorid allmählich in Lösung ging, ein gelbliches Oel aus, das nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen erstarrte.

Die feste Masse wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Benzoylverbindung scheidet sich zuerst als Oel aus, das in kurzer Zeit besonders beim Reiben mit einem Glasstab zu feinen vierseitigen Tafeln mit abgeschrägten Ecken erstarrt. Die Krystalle erweichen bei 96° und schmelzen bei 98—100°. Sie sind, ausser in kaltem Wasser, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1500 g Sbst.: 5.5 ccm N (12°, 761 mm).

0.1238 g Sbst.: 0.1704 g BaSO₄.

C₁₄H₂₁O₅S₂N. Ber. N 4.0, S 18.4.

Gef. » 4.3, » 18.9.

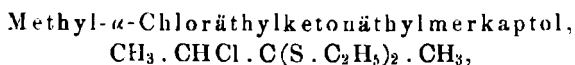
2. Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Aethylmerkaptan und höheren Ketonen.

Während das Chlor im Chloraceton sehr leicht beweglich ist, zeigt es im Methyl- α -chloräthylketon¹⁾ eine bedeutend grössere Stabilität. So gelang es unter den verschiedensten Bedingungen nicht, das Chlorketon mit Phtalimidkalium zu condensiren und zum Phtalidoäthylmethylketon zu gelangen.

Es wurde daher versucht, das Chloräthylmethylketon direct mit Aethylmerkaptan zu condensiren, um vielleicht von dem zu erwartenden Chlorsulfonal durch Austausch des Chlors gegen die Amidogruppe zum entsprechenden Amidosulfonal zu gelangen. Nach mehrfachen Versuchen wurde auf folgende Arbeitsweise eine befriedigende Ausbeute an Chloräthylmethylketondiäthylsulfon erhalten: In eine Mischung äquivalenter Mengen Chloräthylmethylketon (5 g) und Aethylmerkaptan

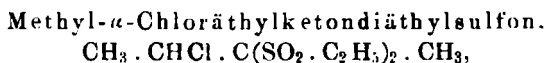
¹⁾ Vladesco, Bull. de la soc. chim. [3] 6, 408, 807.

(7 g) wurde unter Wasserkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die Lösung unter Wasserausscheidung trübte. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und das sich hierbei als weisses Oel am Boden ausscheidende



der Flüssigkeit durch zweimaliges Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff entzogen. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wurde abgehoben und unter wiederholtem Zusatz verdünnter Schwefelsäure und anhaltendem Durchschütteln mit Kaliumpermanganatlösung bis zur dauernden Rothfärbung oxydirt ohne Rücksicht auf die dabei auftretende starke Erwärmung. Nachdem die Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefeldioxyd entfärbt war, wurde die Tetrachlorkohlenstoffschicht von der wässrigen Lösung getrennt und letztere noch zweimal mit Kohlenstofftetrachlorid ausgeschüttelt. Nach Verdampfen desselben blieb ein wasserhelles, farbloses Oel von eigenthümlich unangenehmem Geruch zurück. Nach 6—8 Stunden erstarrte es völlig zu einer krystallinischen Masse, die auf Thon abgepresst wurde. Die Ausbeute betrug 50—80 pCt. des angewandten Chlorketons.

Der Körper war, wie die Analysen zeigen, das erwartete



und wurde aus sehr verdünntem Alkohol oder viel Wasser unkrySTALLISIRT. Es scheidet sich zunächst als Oel aus, das nach 1—2 Tagen zu feinen Nadeln erstarrt. Die Krystalle sind meist sehr klein, nur einmal wurden bis 1 cm lange, büschelförmig angeordnete Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt ist 70—71°. Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Aether, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, heissem Wasser, heissem Benzol und Aether. Er wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1710 g Sbst.: 0.2161 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

0.1214 g Sbst.: 0.2018 g BaSO₄.

0.1833 g Sbst.: 0.0932 g AgCl.

C₈H₁₇O₄S₂Cl. Ber. C 34.7, H 6.2, S 23.2, Cl 12.9.

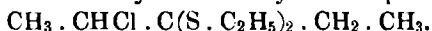
Gef. » 34.5, » 6.5, » 22.8, » 12.6.

Das Methylchloräthylketondiäthylsulfon condensirt sich jedoch ebensowenig wie das einfache Chlorketon mit Phtalimidkalium und auch der directe Ersatz des Chlors durch die Amidogruppe durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erwies sich als unmöglich.

Die mit dem Chlordiäthylketon ausgeführten Versuche ergaben im Allgemeinen genau dieselben Resultate, wie die bei dem Chloräthylmethylketon beschriebenen. Da die Arbeitsweise in beiden

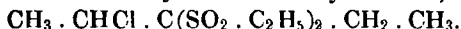
Fällen die gleiche war, so erübrigt ein näheres Eingehen auf die Versuchsbedingungen. Ebenso wenig, wie beim Chloräthylmethylketon, konnte auch bei dem Chlordiäthylketon eine Vereinigung mit Phtalimidkalium erzielt werden. Mit Aethylmercaptan condensirt es sich unter den gleichen Bedingungen zum

Chlordiäthylketonäthylmerkaptol.



Oxydirt man dasselbe in der beschriebenen Weise in Tetrachlorkohlenstofflösung, so resultirt schliesslich ein gelbes Oel, das auch nach monatelangem Stehen nicht fest zu erhalten war. Bei mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung wird es zähflüssig und hinterlässt, auf Thon gebracht, einen weissen Rückstand. Derselbe ist zweifellos das

Chlordiäthylketondiäthylsulfon,



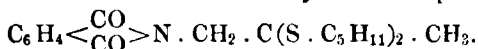
Die Substanz schmilzt, auf Thon abgepresst, bei 47—49°. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Ein Austausch des Chlors im Chlordiäthylketondiäthylsulfon gegen die Amidogruppe scheint, übereinstimmend mit den in den niedrigeren Gruppen gemachten Erfahrungen, auch hier nicht möglich zu sein.

Das Acetophenon condensirt sich nach Baumann¹⁾ bedeutend schwerer mit Merkaptanen, als die aliphatischen Ketone. Bei den substituirten Acetophenonen scheint nun diese Reactionsträgheit noch bedeutend vermehrt zu sein; wenigstens gelang es nicht, trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen eine Condensation des Phtalimido-, Brom- und Amido-Acetophenons mit Aethylmerkaptan zu erzielen.

3. Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus
Aceton und höheren Merkaptanen.

Phtalimidoacetonamylmerkaptol,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Acetonylphtalimid in der sechsfachen Menge 90-proc. Essigsäure gelöst, dazu die gleiche Menge Amylmerkaptan (auf 20 g Phtalimidoaceton 21 g Merkaptan) gefügt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Sie trübt sich dabei bald und trennt sich schliesslich in zwei Schichten. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schied sich ein farbloses Oel aus, das nach einigen Stunden, besonders leicht bei guter Kühlung, kry-

¹⁾ Diese Berichte 18, 588.

stallinisch erstarrte. Die Masse wurde abfiltrirt und mit möglichst kaltem Wasser ausgewaschen.

Zur Reinigung löst man das Phtalimidoacetonamylmerkaptol in soviel Alkohol, dass bei 40° noch Alles in Lösung bleibt, und stellt die Flüssigkeit in eine Kältemischung. Der Körper krystallisirt dann in langen Nadeln, die abfiltrirt und mit wenig eiskaltem Alkohol nachgewaschen werden. Das Merkaptol ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer dagegen in Wasser und kaltem Alkohol. Es schmilzt bei 43—44°. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1672 g Sbst.: 0.3902 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

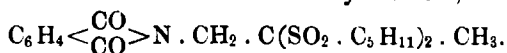
0.1796 g Sbst.: 5.7 ccm N (18°, 772 mm).

0.2071 g Sbst.: 0.2580 g BaSO₄.

C₂₁H₃₁NO₂S₂. Ber. C 64.1, H 7.9, N 3.6, S 16.3.

Gef. » 63.6, » 8.3, » 3.7, » 16.7.

Phtalimidoacetondiamylsulfon,



Zur Oxydation löst man das Phtalimidoacetonamylmerkaptol ohne Erwärmung in viel Eisessig und fügt zu dieser Lösung Kaliumpermanganat, bis die Flüssigkeit dauernd roth gefärbt erscheint. Hierbei scheidet sich das Phtalimidoacetondiamylsulfon als zähe Masse aus. Die Lösung wird sodann durch Einleiten von schwefeliger Säure entfärbt und das Sulfonal durch Wasserzusatz völlig ausgefällt. Da es nur langsam fest wird, thut man gut, es erst nach eintägigem Stehen abzufiltriren. Es ist besonders bei grösseren Mengen nöthig, die Oxydation zu wiederholen, da ein Teil des Merkaptols sich leicht derselben entzieht. Das Disulfon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 135° schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser, Ligroin, kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, heissem Alkohol und heissem Aether. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen:

0.2556 g Sbst.: 0.5120 g CO₂, 0.1620 g H₂O.

0.1978 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 762 mm).

0.1320 g Sbst.: 0.1370 g BaSO₄.

C₂₁H₃₁NS₂O₆. Ber. C 55.1, H 6.8, N 3.1, S 14.0.

Gef. » 54.7, » 7.0, » 3.3, » 14.3.

Das Phtalimidoacetondiamylsulfon liefert bei der Behandlung mit Salzsäure in quantitativer Ausbeute das erwartete Amidoacetondiamylsulfon. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht am besten in folgender Weise. Das Sulfonal wird mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Salzsäure 4 Stunden im Einschlussrohr auf 175—180° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Rohr mit Krystallen

von Phtalsäure und einigen schwarzen Harzklumpen erfüllt. Die Masse wird in Wasser gegossen, filtrirt und der gesammte Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei das Harz zum grössten Theil in Lösung geht. Nach dem Erkalten und Filtriren wird diese Lösung mit der ersten vereinigt. Die Flüssigkeit wird nun mit concentrirtem Ammoniak übersättigt. Hierbei scheidet sich eine braune, flockige, ausserordentlich voluminöse Masse aus, sodass die Lösung zu einem dicken Brei erstarrt. Der ausgeschiedene Körper wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und ist das erwartete Amidoacetondiamylsulfon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3$. Dasselbe soll weiter unten im Zusammenhang mit einigen Derivaten näher beschrieben werden.

Kocht man das Phtalimidacetondiamylsulfon mit starker Kalilauge in kleinen Portionen wenige Minuten, so geht es in Lösung, während sich an der Oberfläche eine Oelschicht abscheidet. Dieselbe erstarrt beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser zu einem festen Kuchen. Der neue Körper erweist sich als das in Kalilauge schwer lösliche Kaliumsalz der Diamylsulfonacetonphtalaminsäure, $\text{KOO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3$.

Löst man dasselbe in wenig absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit viel Aether, so scheidet es sich nach eintägigem Stehen in weissen, schönen Krystallen aus, die nach vorherigem Erweichen bei $151-152^\circ$ schmelzen. Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

0.1257 g Sbst.: 0.1197 g BaSO_4 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{NS}_2\text{K}$. Ber. S 12.5. Gef. S 12.6.

Aus der Lösung des Kaliumsalzes in Wasser fällt auf Zusatz von Salzsäure die

Diamylsulfonacetonphtalaminsäure,
 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3$,

als weisse, schleimige Masse aus, die sich schnell zusammenballt und in wenigen Stunden zu einem spröden, glasartigen Klumpen erstarrt. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen unscharf zwischen $65-70^\circ$. Zur Analyse wurde die aus dem reinen Kaliumsalz gefällte und bei $40-50^\circ$ getrocknete Säure benutzt.

0.2089 g Sbst.: 6.1 ccm N (20° , 764 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{NS}_2$. Ber. N 2.9. Gef. N 3.4.

Salze: Das Ammoniumsalz dissociirt beim Eindampfen der Lösung der Säure in Ammoniak. Es scheidet sich daher die Säure aus. Das Kaliumsalz ist bereits oben beschrieben worden. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung fällt das Silbersalz in weissen Flocken, die sich am Licht langsam schwärzen. Das Baryumsalz, Bleisalz und Calciumsalz bilden ebenfalls weisse, flockige Niederschläge.

Kocht man die Phtalaminsäure einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sie sich in Phtalsäure und Amidoacetondiamylsulfon, doch scheint die Darstellung des letzteren durch directe Spaltung der Phtalimidoverbindung vortheilhafter zu sein.

Amidoacetondiamylsulfon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3$.

Die auf oben beschriebene Weise gewonnene Base wird zu ihrer Reinigung in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Sodann bringt man die Flüssigkeit schnell in Eiswasser und lässt unter Umrühren und Einimpfen von etwas fester Substanz erkalten. Bei dieser Arbeitsweise scheidet sich das Sulfonal als weisse, aus feinen Nadeln bestehende, äusserst voluminöse Masse aus. Es erweicht bei 80° und schmilzt bei $104\text{--}106^\circ$. Der Körper ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich. Er wurde im Vacuum getrocknet, hält aber sehr hartnäckig etwas Flüssigkeit zurück.

0.1648 g Sbst.: 0.2833 g CO_2 , 0.1398 g H_2O .

0.1895 g Sbst.: 6.8 ccm N (14° , 770 mm).

0.1318 g Sbst.: 0.1856 g BaSO_4 .

0.1183 g Sbst.: 0.1745 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{NS}_2\text{O}_4$. Ber. C 47.7, H 8.9, N 4.3, S 19.6.

Gef. » 46.9, » 9.4, » 4.3, » 19.3, 20.2.

Die Base löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Versetzt man diese Lösung mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich das Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3$, zunächst als Oel ab, das beim Reiben mit dem Glasstab und Impfen mit etwas fester Substanz zu feinen, farblosen Nadeln erstarrt. Dieselben werden abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus der Mutterlauge fällt man am besten durch Ammoniak die noch gelösten Mengen als freie Base aus und behandelt sie noch einmal in gleicher Weise. Das Chlorhydrat ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und daher nur durch Fällung mit starker Salzsäure rein zu erhalten. Es sintert bei 77° und schmilzt bei $85\text{--}88^\circ$.

0.2292 g Sbst.: 0.0881 g AgCl .

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{NS}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 9.8. Gef. Cl 9.5.

Der Körper zeigt auf der Zunge zuerst einen säuerlichen, dann intensiv bitteren Geschmack.

Das Chloroplatinat, $\text{PtCl}_4[\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})_2 \cdot \text{CH}_3]_2$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des

Chlorhydrats aus und krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben, massigen Nadeln, die bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1773 g Sbst.: 0.0330 g Pt.

$C_{26}H_{60}O_8S_4Cl_6N_2$ Pt. Ber. Pt 18.3. Gef. Pt 18.6.

β -Diamylsulfonpropylharnstoff,
 $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$.

Giesst man die wässrigen Lösungen äquimolekularer Mengen Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat (2 g) und Kaliumcyanat (0.5 g) zusammen, so tritt sofort eine Fällung ein. Nach dem Eindampfen der Lösung bleibt der Harnstoff neben Chlorkalium als feste weisse Masse zurück. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol, den man, um unveränderte Base in Lösung zu halten, mit etwas Salzsäure versetzt hat, in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 215—216°. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser, Aether, Chloroform und Ligroin.

0.1497 g Sbst.: 0.1937 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}N_2O_5S_2$. Ber. S 17.3. Gef. S 17.8.

β -Diamylsulfonpropylthioharnstoff,
 $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$.

Dieser Harnstoff entsteht beim Eindampfen wässriger Lösungen des Amidosulfonals (2 g) mit Rhodankalium (0.8 g). Es bleibt ein gelbes Oel zurück, das nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad völlig fest wird. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol unter Thierkohlezusatz ausgekocht und die heisse Lösung filtrirt. Beim Zusatz von Wasser zu derselben scheidet sich der Thioharnstoff als Oel aus und erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab zu einer aus feinen Nadeln bestehenden, sehr voluminösen Masse. Der Körper sintert bei 144° und schmilzt bei 148—149°. In den meisten Lösungsmitteln löst er sich leicht, schwer dagegen in Wasser und Ligroin. Er wurde bei 100° getrocknet.

0.1537 g Sbst.: 0.2786 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}N_2O_4S_3$. Ber. S 24.9. Gef. S 24.9.

Di- β -Diamylsulfonpropylthioharnstoff,
 $CS : [NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3]_2$.

2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit alkoholischer Kalilauge schwach alkalisch gemacht und nach Zusatz von 6 g Schwefelkohlenstoff 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei Schwefelwasserstoff entwich. Nach Vertreiben des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs wurde die Flüssigkeit vom Chlorkalium abfiltrirt und das heisse Filtrat mit Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Thio-

harnstoff als voluminöse weisse Masse aus. Er lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 125 – 126°. In Wasser und Ligroin ist er schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Substanz wurde im Benzolbad getrocknet.

0.1191 g Stbst.: 0.2017 g BaSO₄.

C₂₇H₃₆N₂S₅O₈. Ber. S 23.0. Gef. S 23.3.

Phenyl- β -Diamylsulfonpropylthioharnstoff.

C₆H₅ . NH . CS . NH . CH₂ . C(SO₂ . C₅H₁₁)₂ . CH₃.

Die alkoholische, mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Lösung von 2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat wurde nach Zusatz von 1 g Phenylsenföl 10 Minuten gekocht und dann in Wasser gegossen. Der Thioharnstoff scheidet sich hierbei als Oel aus, das bald flockig erstarrt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 154°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenso wie bei dem beschriebenen Di- β -Diamylsulfonpropylthioharnstoff. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

0.1500 g Stbst.: 0.2295 g BaSO₄.

C₂₀H₃₄N₂S₃O₄. Ber. S 20.8. Gef. S 21.0.

Behandelt man das Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode, so erhält man ein Benzoylderivat. Dasselbe war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern wurde stets als Oel erhalten und daher nicht analysirt.

Das Verhalten des Amidoacetondiamylsulfons zeigt also, dass auch in dieser Verbindung die charakteristischen Eigenschaften einer primären Aminbase trotz des Eintritts der beiden negativen Sulfongruppen unverändert erhalten geblieben sind.

Phthalimidoacetonbenzylmerkaptol,

C₆H₄ < $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ > N . CH₂ . C(S . CH₂ . C₆H₅)₂ . CH₃.

Löst man Acetonylphthalimid (10 g) in der sechsfachen Menge 90-procentiger Essigsäure, fügt zur Lösung etwas mehr, als die für zwei Moleküle berechnete Merkaptanmenge (13 g) und leitet in die Flüssigkeit Chlorwasserstoff, so tritt sehr bald Condensation ein. Das Merkaptol scheidet sich zunächst in Oeltropfen aus, die bald krystallinisch erstarren, bis gegen Ende der Reaction der Boden des Gefässes mit einer dicken Krystallschicht bedeckt ist. Zur Vollendung der Condensation ist es zweckmässig, das Einleiten der Salzsäure etwas länger, als zur Sättigung nöthig ist, fortzusetzen. Der Körper wird sodann durch Wasserzusatz völlig ausgefällt, filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das Merkaptol löst sich in der Wärme leicht in sehr

wenig Benzol und scheidet sich nach eintägigem Stehen in derben, trüben Krystallen aus, die bei 137—138° schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser und Aether, ferner in Benzol, Eisessig, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte, leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, heissem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

0.1655 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

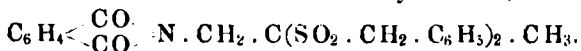
0.1466 g Sbst.: 4 ccm N (11°, 765 mm).

0.1471 g Sbst.: 0.1565 g BaSO₄.

C₂₅H₂₃O₂S₂N. Ber. C 69.3, H 5.3, N 3.2, S 14.8.

Gef. » 69.1, » 5.9, » 3.3, » 14.6.

Phtalimidoacetondibenzylsulfon,



Man löst je 20 g des rohen, feuchten Mercaptols in ungefähr 1 L Eisessig unter mässigem Erwärmen auf und fügt zur warmen Lösung unter öfterem Durchschütteln Kaliumpermanganat-Lösung, bis auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit roth gefärbt bleibt. Hierbei scheidet sich neben Braunstein das in Wasser schwer lösliche Phtalimidoacetondibenzylsulfon aus. Darauf entfärbt man die ganze Masse durch Schwefeldioxyd, fällt mittels Wasserzusatz das Disulfon völlig aus und saugt es ab. Dem so erhaltenen Sulfon ist jedoch stets noch etwas Mercaptol beigemischt, und zwar um so mehr, je weniger Eisessig man bei der Oxydation angewandt hat. Zum Umkrystallisiren aus Eisessig zwecks Trennung der beiden Körper sind grosse Mengen des Lösungsmittels nöthig, und zum Weiterverarbeiten genügt es, das Product mit etwas Eisessig einige Zeit auszukochen. Aus der Flüssigkeit erhält man beim Erkalten noch etwas Sulfon, und auch aus dem Filtrat lassen sich durch erneute Behandlung mit Permanganat noch kleinere Mengen desselben gewinnen. Das Phtalimidoacetondibenzylsulfon krystallisirt aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmp. 244—245°. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, etwas leichter in heissem Eisessig, leicht in Chloroform. Sie wurde bei 100° getrocknet.

0.1470 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

0.1325 g Sbst.: 3.3 ccm N (15°, 756 mm).

0.1777 g Sbst.: 0.1711 g BaSO₄.

C₂₅H₂₃O₆S₂N. Ber. C 60.4, H 4.6, N 2.8, S 13.0.

Gef. » 60.1, » 5.3, » 2.9, » 13.2.

Bei der Spaltung des Phtalimidoacetondibenzylsulfons mit Salzsäure entsteht eine schwefelhaltige Base nur in äusserst geringer Menge. Zum grössten Theil scheint neben der Bildung von Phtalsäure auch eine Abspaltung der Amidogruppe und der beiden Benzylsulfongruppen, also eine völlige Zerstörung des Moleküls, stattzufinden;

denn die Flüssigkeit entwickelte beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure heftigen Benzylmerkaptangeruch, was auf die Anwesenheit einer Benzyl-Sulfon- oder -Sulfin-Säure schliessen lässt. Ferner war Ammoniak stets in beträchtlicher Menge nachzuweisen.

Da die Spaltung des Sulfons mit Salzsäure nicht zu dem gewünschten Ziel führte, wurde versucht, durch Einwirkung von Kalilauge zunächst die Dibenzylsulfonacetonphtalaminsäure zu erhalten, um vielleicht von dieser zu dem gesuchten Amidosulfonal zu gelangen.

Kocht man Phtalimidoacetondibenzylsulfon mit concentrirter Kalilauge in kleinen Portionen zu je 2 g einige Minuten, so färbt es sich zunächst stellenweise gelbroth und geht dann in Lösung, während sich an der Oberfläche eine gelbe Oelschicht abscheidet. Giesst man die Flüssigkeit in Wasser, so entsteht ein weisser Niederschlag. In Lösung befindet sich als Kaliumsalz eine Säure.

Das Ungelöste erweist sich zum grossen Theil als unverändertes Disulfon, dem in kleinen Mengen ein anderer Körper beigemengt ist. Beide lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Sulfonal schwer löslich ist, von einander trennen. Beim Verdünnen der von diesem abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich der neue Körper in weissen Krystallbüscheln ab. Sein Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf bei 85°. Die erhaltenen Mengen reichten jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Aus dem alkalischen Filtrat schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure eine Säure als weisser, schleimiger Niederschlag aus, während zugleich meist der Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Da der Niederschlag bei allen Versuchen, ihn zu filtriren, in kurzer Zeit jedes Filter verstopfte, wurde die Flüssigkeit 2 — 3 Tage stehen gelassen, bis sich der Körper völlig abgesetzt hatte. Sodann wurde die klare Flüssigkeit von dem zähen, gummiartigen Bodensatz abgegossen und letzterer auf Thon gebracht. Die Mutterlauge wurde zweimal ausgeäthert, wobei nach Verdampfen des Aethers noch kleine Mengen der Säure zurückblieben.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln. Um sie rein zu erhalten, ist zweimaliges Umkrystallisiren nöthig. Sie schmilzt in ganz reinem Zustand bei 193 — 194°, der Schmelzpunkt wird aber durch kleine Beimengungen beträchtlich heruntergedrückt. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig.

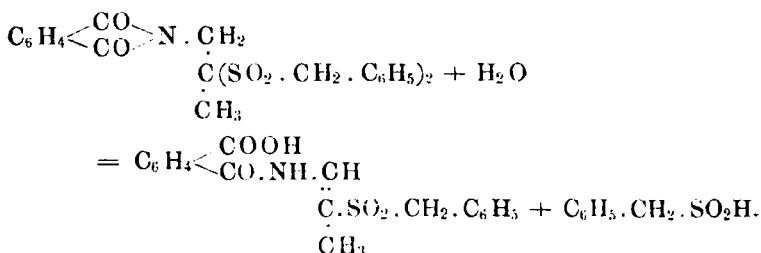
Die Ausbeuten sind sehr gering. Sie werden am besten, wenn man in kleinen Portionen arbeitet und nicht länger kocht, als bis eben alles Disulfon in Lösung gegangen ist. Durch längeres Erhitzen tritt vollständige Spaltung ein.

Die Analysen ergaben nun, dass hier nicht die erwartete Phthalaminsäure vorliegt, sondern dass durch Einwirkung der Kalilauge noch eine der beiden Benzylsulfongruppen abgespalten ist.

Es ist anzunehmen, dass diese Abspaltung hier in gleicher Weise geschieht, wie es von Autenrieth ¹⁾ bei dem β -Diphenylsulfonbuttersäureester beobachtet ist. Er fand, dass letzterer beim Kochen mit Kalilauge nicht nur Verseifung erleidet, sondern auch eine Sulfongruppe unter Bildung von Benzolsulfinsäure abspaltet. Nach Analogie dieser Beobachtungen konnte im vorliegenden Falle die Spaltung unter Bildung einer ungesättigten

β -Benzylsulfonallylphthalaminsäure

vor sich gegangen sein nach der Gleichung:



Die entstandene Säure addirt kein Brom, was zunächst gegen ihre ungesättigte Natur sprechen würde; doch hat schon Autenrieth ²⁾ die Erfahrung gemacht, dass die Anwesenheit der stark negativen Sulfongruppen die Additionsfähigkeit für weitere negative Atome aufhebt. Die Anwesenheit von Benzylsulfinsäure wurde im Filtrat von der beschriebenen Säure durch den beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure auftretenden Benzylmerkaptangeruch erwiesen. Die Analysesubstanz wurde bei 105° getrocknet.

0.1326 g Sbst.: 0.2943 g CO₂, 0.0714 g H₂O.

0.1172 g Sbst.: 0.2569 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

0.0825 g Sbst.: 0.1803 g CO₂, 0.0449 g H₂O.

0.0980 g Sbst.: 3.1 cem N (8°, 763 mm).

0.1629 g Sbst.: 5.7 cem N (17°, 764 mm).

0.1155 g Sbst.: 0.0772 g BaSO₄.

C₁₈H₁₇NSO₅.

Ber. C 60.2,

H 4.7,

N 3.9,

S 8.9.

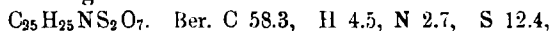
Gef. » 60.5, 59.8, 59.6, » 6.0, 5.5, 6.0, » 3.9, 4.1, » 9.2.

Diese Resultate, sowie das im Folgenden beschriebene Verhalten der Säure gegen Salzsäure, lassen kaum einen Zweifel darüber, dass die Säure in der That β -Benzylsulfonallylphthalaminsäure ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 338, 366.

²⁾ loc. cit. S. 341.

Die Formel der ursprünglich erwarteten Dibenzylsulfonacetonphthalaminsäure verlangt:

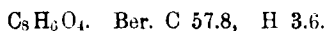


ist also völlig ausgeschlossen.

Um über die Natur der oben beschriebenen Säure näheren Aufschluss zu erhalten, wurde sie der Behandlung mit Salzsäure unterworfen in der Hoffnung, durch Abspaltung des Phtalimidrestes zu einer Base zu gelangen. Es bildete sich hierbei auch wirklich eine Base, doch zeigten die Analysen das überraschende Resultat, dass dieselbe keinen Schwefel mehr enthielt.

Die rohe Phtalaminsäure wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben 2 Stunden mit concentrirter Salzsäure gekocht. Sie ging dabei allmählich in Lösung, bis auf geringe Mengen eines braunen Oels. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit mit weissen Krystallen erfüllt, die durch die Analyse und die Bildung des beim Erhitzen in langen Nadeln vom Schmp. 128° sublimirenden Anhydrids als Phtalsäure identificirt wurden.

0.1838 g Subst.: 0.3892 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

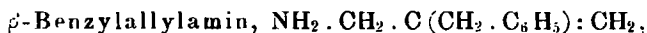


Gef. » 57.7, » 4.0.

In der salzsauren Lösung befand sich das Chlorhydrat einer Base. Um diese von ebenfalls vorhandenem, durch weitergehende Spaltung gebildetem Chlorammonium zu trennen, wurde die von der Phtalsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt. Es schied sich ein Oel aus, das durch dreimaliges Ausäthern der Lösung entzogen wurde. Nach Verdampfen des Aethers blieb die freie Base als gelbes Oel von dem eigenthümlichen Geruch der gewöhnlichen aliphatischen Amine zurück, das nach einigen Stunden zu feinen Nadeln erstarrte, die, auf Thon abgepresst, bei $84-85^\circ$ schmolzen.

Fügte man zu der noch öligen Base einige Tropfen concentrirte Salzsäure, so erstarrte sie momentan zu einer weissen, blättrigen Krystallmasse. Das so erhaltene Chlorhydrat krystallisirte aus wenig absolutem Alkohol in glänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt $195-200^\circ$ und ist in Wasser nicht ganz leicht löslich.

Der Körper erwies sich, wie bemerkt, als schwefelfrei. Die Analysen des Chlorhydrats und des weiter unten beschriebenen Chloroplatinats machen es wahrscheinlich, dass hier ein



vorliegt, dass also beim Kochen der Phtalaminsäure mit Salzsäure ausser dem Phtalimidrest noch die Gruppe SO_2 abgespalten ist. Die Bildung einer solchen Base durch Abspaltung von Schwefligsäure ohne gleichzeitige Abspaltung des daran hängenden Benzylrestes erscheint allerdings etwas befremdlich und soll, da auf eine eingehende

Untersuchung verzichtet werden musste, nur mit Vorbehalt mitgeteilt werden; doch lassen die Analysenresultate sowohl, als auch das Verhalten der Base kaum eine andere Deutung zu.

Dass eine primäre Base vorliegt, zeigt der beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge auftretende intensive Isonitrilgeruch. Für die ungesättigte Natur der Verbindung spricht folgender Versuch: Fügt man zu der Lösung der Base in Chloroform verdünnte chloroformische Bromlösung, so tritt augenblicklich Entfärbung ein, ohne dass Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken ist.

Die Analysen des sehr schwer verbrennbaren Chlorhydrats lieferten folgende Zahlen:

0.1387 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0990 g H₂O.

0.1497 g Sbst.: 0.3480 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

0.1535 g Sbst.: 10.2 ccm N (12.5°, 752 mm).

0.1300 g Sbst.: 0.0975 g AgCl.

C₁₀H₁₃N, HCl. Ber. C 65.6, H 7.7, N 7.7, Cl 19.1.

Gef. » 64.6, 63.5, » 8.0, 7.8, » 7.8, » 18.6.

Versetzt man die wässrige oder alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so fällt ein gelbes Chloroplatinat aus, dem unter obiger Voraussetzung die Formel



zukommen würde. Dasselbe krystallisiert aus heisser verdünnter Salzsäure in körnigen Krystallen. Es färbt sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 200° dunkel und schmilzt bei 211—214° unter lebhafter Zersetzung.

0.1722 g Sbst.: 0.2175 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

0.1666 g Sbst.: 5.7 ccm N (14°, 768 mm).

0.1052 g Sbst.: 0.0278 g Pt.

0.1063 g Sbst.: 0.0287 g Pt.

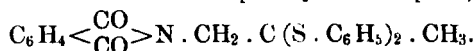
C₂₀H₂₈N₂PtCl₆. Ber. C 34.2, H 4.0, N 4.0, Pt 27.8.

Gef. » 34.4, » 4.9, » 4.1, » 26.4, 27.0.

Sowohl bei der salzsauren, als auch bei der alkalischen Spaltung verhält sich also das Phtalimidoacetondibenzylsulfon völlig anders als die analogen Derivate aliphatischer Mercaptane.

Die Kostbarkeit des Materials, sowie die äusserst geringen Ausbeuten an den verschiedenen Producten machen leider eine genauere Untersuchung dieser interessanten Spaltungsverhältnisse unmöglich.

Phtalimidoacetouphenylmercaptol,



Acetonylphtalimid (5 g) wurde in der sechsfachen Menge 90-procentiger Essigsäure gelöst, die theoretische Menge Phenylmercaptan (5.5 g) hinzugefügt und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Hierbei scheidet sich das Mercaptol zunächst in Oeltropfen ab, die

aber bald erstarren, bis gegen Ende der Reaction die Flüssigkeit mit weissen Flocken erfüllt ist. Der Körper wurde durch Wasser völlig ausgefällt und abfiltrirt.

Er krystallisirt aus wenig Benzol oder verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 164—165°. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein, bewahrt aber hartnäckig den Geruch nach Phenylmerkaptan. Er löst sich leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroin, ferner in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig in der Kälte.

Die Substanz wurde bei 105° getrocknet.

0.1501 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

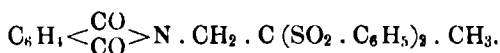
0.2098 g Sbst.: 6.3 ccm N (11°, 764 mm).

0.1867 g Sbst.: 0.2130 g BaSO₄.

C₂₃H₁₉O₂NS₂. Ber. C 68.1, H 4.7, N 3.5, S 15.8.

Gef. » 67.8, » 5.0, » 3.6, » 15.7.

Phthalimidoacetondiphenylsulfon,



Die Oxydation des Mercaptols geht am besten in Eisessiglösung von Statten. Um ein vorzeitiges Ausfallen bei Zusatz der wässrigen Kaliumpermanganatlösung zu verhindern, ist es vortheilhaft, grosse Mengen Eisessig anzuwenden.

Es wurden daher auf je 1 g des Mercaptols 50 ccm Eisessig genommen und die Lösung unter mässigem Erwärmen vollzogen. Die warme Flüssigkeit wurde sofort unter fortwährendem Durchschütteln mit Permanganatlösung versetzt, bis die rothe Färbung dauernd bestehen blieb. Hierbei schied sich neben Braunstein das Sulfon aus. Die Masse wurde durch Schwefeldioxyd entfärbt, das Sulfon mit Wasser völlig ausgefällt und abfiltrirt. Bei grösseren Mengen thut man gut, das ganze Product noch einmal in Eisessig zu lösen und die Oxydation zu wiederholen, da sich leicht ein Theil des Mercaptols der Einwirkung des Oxydationsmittels entzieht.

Das Phthalimidoacetondiphenylsulfon krystallisirt aus sehr verdünnter Essigsäure in feinen Nadeln, die bei 237—238° schmelzen. Es ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht dagegen in Chloroform, heissem Eisessig und heissem Benzol.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

0.1837 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

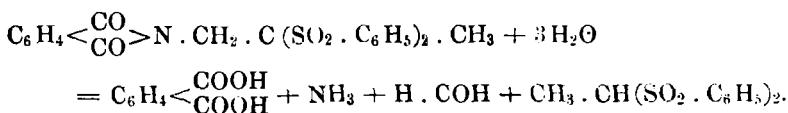
0.2017 g Sbst.: 5.15 ccm N (10°, 764 mm).

0.2700 g Sbst.: 0.2610 g BaSO₄.

C₂₃H₁₉O₆NS₂. Ber. C 58.8, H 4.1, N 3.0, S 13.6.

Gef. » 58.7, » 4.5, » 3.1, » 13.3.

Bei der Spaltung mit Salzsäure zeigt das Phtalimidoacetondiphenylsulfon wiederum ein ganz anderes Verhalten, als die anderen, bisher untersuchten Phtalimidosulfonale. Zum Theil verläuft die Spaltung zweifellos in dem erwarteten Sinne, d. h. unter Bildung des Amidoacetondiphenylsulfons. Die Hauptmenge der Substanz jedoch wird auch hier weiter gespalten, doch bleibt, im Gegensatz zu der entsprechenden Benzylverbindung, der Disulfoncomplex intact. Dafür findet eine Abspaltung der Amido-, sowie der benachbarten Methylen-Gruppe statt. Das Hauptproduct erwies sich nämlich zu unserer Ueberraschung als stickstofffrei und zwar als das schon von Baumann¹⁾ auf anderem Wege erhaltene Aethylidendiphenylsulfon. Diese anormale Spaltung wird wahrscheinlich durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Phtalimidoacetondiphenylsulfon wurde mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 6 Stunden auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit einer weissen Krystallmasse erfüllt, daneben hatten sich einige braune Harzklumpen gebildet. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen, filtrirt, der Rückstand mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und zur Entfernung der gebildeten Phtalsäure mit verdünntem Ammoniak angerieben. Das hierbei ungelöst Bleibende krystallisirte aus verdünntem Alkohol nach Behandlung mit Thierkohle in stark glänzenden, flachen Nadeln, die auf dem Filter eine verfilzte, schwer zu zerkleinernde Masse bildeten.

Die Harzklumpen lieferten bei gleicher Behandlung dasselbe Product.

Der Schmelzpunkt, der zu 101° gefunden wurde, sowie die Analysen identificirten den Körper als

Aethylidendiphenylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

0.1521 g Sbst.: 0.3042 g CO_2 , 0.0702 g H_2O .

0.1372 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0664 g H_2O .

0.1745 g Sbst.: 0.3463 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

0.0586 g Sbst.: 0.0860 g BaSO_4 .

0.1657 g Sbst.: 0.2555 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. C 54.2, H 4.5, S 20.6.

Gef. » 54.5, 54.3, 54.1, » 5.1, 5.4, 5.2, » 20.2, 21.2.

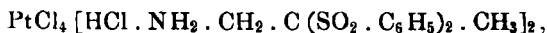
¹⁾ Baumann und Escales, diese Berichte 19, 2815.

Beim Eindampfen des salzsauren Filtrats vom Aethylidendiphenylsulfon bleibt, neben reichlichen Mengen Phtalsäure, ein gelber, schmieriger Körper zurück, der mit kaltem Wasser aufgenommen wurde. Die wässrige Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Aus dem erkalteten Filtrat fiel auf Zusatz von concentrirter Natronlauge ein brauner, flockiger Körper aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Da die erhaltene Menge zur Reindarstellung der Base sich als zu gering erwies, wurde sie in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Lösung Platinchlorid gefügt. Sofort fiel ein gelbes Platindoppelsalz aus, das aus verdünnter Salzsäure in orangegelben Nadeln krystallisirte. Dasselbe sinterte bei 135° , wurde bei ungefähr 150° klar, ohne zusammenzufließen, und zersetzte sich bei höherem Erhitzen.

Die Analysen lassen keinen Zweifel darüber, dass das

Amidoacetondiphenylsulfonchloroplatinat,



vorliegt. Sie deuten ferner darauf hin, dass der Körper 2 Moleküle Krystallwasser enthält. Eine Wasserbestimmung konnte aus Mangel an Material leider nicht ausgeführt werden.

0.1595 g Sbst.: 0.1870 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .

0.1495 g Sbst.: 0.0259 g Pt.

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_8\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 32.0, H 3.6, Pt 17.3.

Gef. » 32.0, » 4.4, » 17.3.

Auch bei der Spaltung des Phtalimidoacetondiphenylsulfons mit Kalilauge entsteht dasselbe Aethylidendiphenylsulfon. Eine Phtalaminsäure konnte überhaupt nicht erhalten werden. Die Phenylverbindung verhält sich also auch in dieser Beziehung völlig anders als die Benzylverbindung oder die Derivate aliphatischer Mercaptane.

Greifswald, August 1899.