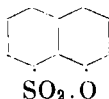


313. W. Marckwald und H. H. Frahne:
 Ueber Oxysulfonsäuren und Sultone.

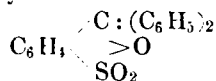
[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

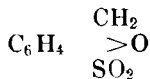
G. Schulz¹⁾ hat nachgewiesen, dass das beim Umkochen der 1.8-Diazonaphtalinsulfosäure entstehende Product ein inneres Anhydrid der 1.8-Naphtolsulfosäure von der Form



darstellt, und H. Erdmann²⁾ hat für diese Verbindung wegen ihrer lactonartigen Constitution den Namen »Naphtsulton« in Vorschlag gebracht. Substitutionsproducte des Naphtsultons sind in neuerer Zeit vielfach, besonders durch die Patentliteratur, bekannt geworden. Dagegen ist die analoge Bildung von Sultonen in einfacheren Verbindungsreihen bisher nicht beobachtet worden. Auf einem Umwege, nämlich durch die Einwirkung von *o*-Benzoësulfosäurechlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, haben J. Remsen und A. P. Saunders³⁾, sowie P. Fritsch⁴⁾ kürzlich eine Verbindung erhalten, der ihre Entdecker vermuthungsweise die Constitution eines Sultons der Triphenylmethanreihe:

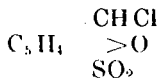


zuschreiben. Endlich haben R. List und M. Stein⁵⁾ in einer soeben erschienenen Abhandlung mitgetheilt, dass sie durch Reduction des stabilen Benzoësulfosäurechlorides die Verbindung



erhalten haben, welche sie als »Sulfobenzid« ansprechen.

Diese Verbindung haben die genannten Autoren auch durch Reduction ihres bei der Einwirkung⁶⁾ von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzaldehydsulfosäure entstehenden Chlorsubstitutionsproductes



erhalten. Auf diesem Wege ist der Körper auch von uns kürzlich gewonnen worden, doch haben wir der von den HHrn. List und

¹⁾ Diese Berichte 20, 3162.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 343.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 347.

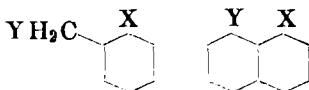
⁴⁾ Diese Berichte 29, 2298; Ann. d. Chem. 294, 376.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1665.

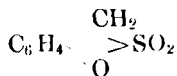
⁶⁾ D. R.-P. 94948.

Stein gegebenen Beschreibung nichts hinzuzufügen und werden von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung absehen. Nur möchten wir uns im Interesse der einheitlichen Nomenclatur den Vorschlag erlauben, die Verbindung, welche das innere Anhydrid einer Oxytoluolsulfosäure ist, als »Tolylsulton« zu bezeichnen, um so mehr, als der von den Entdeckern vorgeschlagene Name bereits seit langer Zeit für das Diphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, gebräuchlich ist.

Eine diesem Körper isomere Verbindung, die wir Benzylsulton nennen, da sie das innere Anhydrid einer Oxybenzylsulfosäure ist, und im Folgenden beschreiben wollen, haben wir schon vor längerer Zeit eingehend untersucht. Die weitgehende Analogie zwischen den chemischen Eigenschaften der orthosubstituirten Benzyl-derivate und den entsprechenden Periderivaten des Naphtalins, welche durch die Constitution dieser Verbindungen



hinreichend erklärt erscheint, und welche im Einzelnen darzulegen an dieser Stelle zu weit führen würde¹⁾, liess uns vermuthen, dass die *o*-Diazobenzylsulfosäure beim Umkochen, ähnlich der Peridiazonaphtalinsulfosäure, das Sulton:



liefern würde. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt.

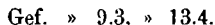
Wir gingen vom *o*-Nitrobenzylchlorid aus, welches wir durch Kochen mit einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung der äquimolekularen Menge von Natriumsulfit in das Natriumsalz der

o-Nitrobenzylsulfosäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$,

überführten. Nach völliger Lösung des Nitrobenzylchlorides, welche im Verlauf von mehreren Stunden erfolgte, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich der grösste Theil des Natriumsalzes der Sulfosäure in Krystallen ab. Der Rest liess sich aussalzen oder wurde vollständiger durch Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit siedendem Alkohol gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in silberglänzenden Schuppen ab. Es ist in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem

¹⁾ Vergl. H. H. Frahne, Ein Beitrag zur Kenntniss der Sultone, Inaug.-Diss., Berlin 1898.

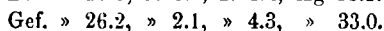
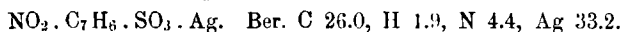
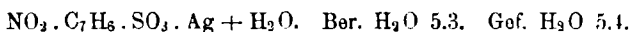
schwer löslich und enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° fortgeht.



Das Baryumsalz wird aus dem Natriumsalz mit Chlorbaryum durch doppelte Umsetzung in concentrirten Lösungen erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leicht, und krystallisiert mit drei Molekülen Wasser, von denen zwei bei 100°, das dritte erst bei 160° weggeht. Der Gewichtsverlust der lufttrocknen Substanz betrug bei 100° 5.9 pCt., bei 160° 8.8 pCt., während die Theorie 5.8 bezw. 8.7 pCt. erfordert. Das wasserfreie Salz gab bei der Baryumbestimmung:



Aus diesem Salze wurde durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Nitrobenzylsulfosäure erhalten, welche nach dem völligen Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in farblosen Krystallen erhalten wurde, die sehr hygroskopisch sind. Da die freie Säure deswegen zur Analyse wenig geeignet ist, wurde daraus das Silbersalz dargestellt und durchanalysirt. Man erhält dieses Salz, wenn man die Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat im Ueberschuss versetzt und nach der Filtration eindampft, beim Erkalten der concentrirten Lösung in farblosen Nadeln. Diese enthalten ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.



o-Amidobenzylsulfosäure¹⁾, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Bei dem Versuche, die *o*-Nitrobenzylsulfosäure mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, wurde anstatt der erwarteten Amidobenzylsulfosäure ein Gemenge von etwa 30 pCt. dieser Verbindung und etwa 70 pCt. einer Chloramidobenzylsulfosäure erhalten, welches sich nicht entmischen liess, da sich die Zusammensetzung beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser nicht änderte.

Dagegen wurde die gesuchte Verbindung leicht und glatt erhalten, als die Reduction mit Eisen und Essigsäure vorgenommen wurde. Zu dem Zwecke wurde das Natriumsalz der Nitrosulfosäure in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Essigsäure wenig mehr

¹⁾ Diese Verbindung, wie auch die *o*-Nitrobenzylsulfosäure sind bereits in der Patentliteratur erwähnt, aber nicht näher beschrieben. Vergl. D. R.-P. 48722 und 95000.

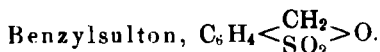
als die berechnete Menge Eisen portionsweise eingetragen. Nach beendigter Reaction, die schliesslich durch Erhitzen im Wasserbade unterstützt wurde, wurde vom Eisenoxydschlamm abgesogen und im Filtrat die freie Amidobenzylsulfosäure durch Salzsäure in fast reinem Zustande gefällt. Die Säure ist selbst in heissem Wasser nur wenig, in kaltem kaum löslich. In heisser verdünnter Salzsäure löst sie sich etwas reichlicher und lässt sich daraus umkrystallisiren. Man erhält sie so in rein weissen Krystallen.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Ber. C 44.9, H 4.8, S 17.1, N 7.5.
Gef. » 44.8, » 5.1, » 17.3, » 7.6.

Das Natriumsalz der Säure bildet weisse, glänzende Schuppen, die in Wasser leicht, in Kochsalzlösung schwer löslich sind. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.9. Gef. H_2O 7.9.
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 11.0. Gef. Na 11.2.

Es ist uns bisher nicht gelungen, aus der *o*-Amidobenzylsulfosäure durch wasserentziehende Mittel ein inneres Anhydrid (Benzylsultam) zu gewinnen. Dagegen scheint bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure im Wasserbade eine Benzylsultamsulfosäure zu entstehen; indessen sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.



Aequimolekulare Mengen des Natriumsalzes der *o*-Amidobenzylsulfosäure und Natriumnitrit wurden in Wasser gelöst und zu der gut gekühlten Lösung verdünnte Schwefelsäure langsam bis zu reichlichem Ueberschuss eingetragen. Da die hierbei gebildete Diazobenzylsulfosäure sich aus der Lösung nicht ausschied, wurde auf ihre Reindarstellung verzichtet und die Flüssigkeit direct auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Erlahmung der anfangs stürmischen Stickstoffentwicklung wurde die Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich ein schweres, dunkles Oel abschied, mit freier Flamme bis zum lebhaften Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Dabei erstarrte das Oel zu einem harten Krystallkuchen, während sich aus der Lösung noch reichlich lange, spiessige Krystalle abschieden. Die so entstehende Verbindung stellt schon nahezu reines Benzylsulton dar. Zur Analyse wurde sie einmal aus heissem Wasser oder Benzol umkrystallisirt. Sie schmilzt dann bei 86° und ist in kaltem Wasser kaum, in heissem mässig, in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin auch in der Hitze kaum, in Aether schon in der Kälte leicht löslich. Das Benzylsulton ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; für sich erhitzt sublimirt es

nur zum kleinen Theil unzersetzt, im Gegensatz zum Naphtsulton, welches ohne Zersetzung flüchtig ist.

$C_7H_6SO_3$. Ber. C 49.4, H 3.5, S 18.8.

Gef. » 49.3, » 3.8, » 19.2.

Die Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Siedeapparat in Acetonlösung ausgeführt ergab:

Molekulargewichtsbestimmung. $C_7H_6SO_3$. Ber. 170. Gef. 158.

Die Verbindung wird von Alkalien in der Kälte kaum angegriffen, in der Hitze leicht unter Bildung des Salzes der Oxybenzylsulfosäure gelöst. Weder wässriges, noch alkoholisches Ammoniak wirken bei Siedehitze auf Benzylsulton ein, wohl aber sprengt wässriges Ammoniak bei 150° den Sultonring, wobei das Ammoniumsalz der Oxybenzylsulfosäure entsteht.

o-Oxybenzylsulfosäure, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

Das Baryumsalz dieser Säure wurde gewonnen, indem Benzylsulton mit überschüssiger Barythydratlösung bis zur völligen Auflösung gekocht, in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, vom gefällten Carbonat abfiltrirt und eingedampft wurde. Das Salz krystallisirt aus der eingeeengten Lösung beim Erkalten in weissen Krystallen mit vier Molekülen Wasser, welche sich nicht völlig durch Trocknen austreiben lassen, ohne dass Zersetzung eintritt.

$(C_7H_7O \cdot SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Ber. Ba 23.5. Gef. Ba 23.7.

Aus dem Baryumsalz wurde durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Säure gewonnen. Nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt sie als Syrup.

Das Ammoniumsalz wurde sowohl auf dem schon erwähnten Wege, als auch durch Eindampfen der Säure mit Ammoniak als weisse, in Wasser sehr, in Alkohol wenig lösliche Krystallmasse erhalten.

$C_7H_7O \cdot SO_3 \cdot NH_4$. Ber. C 41.1, H 5.4, N 6.8.

Gef. » 41.1, » 5.5, » 6.7.

Das Bleisalz wurde durch Kochen der Lösung der Säure mit Bleicarbonat gewonnen. Aus der sehr eingeeengten Lösung krystallisirte das Salz mit sieben Molekülen Wasser und liess sich so wenig wie das Baryumsalz völlig entwässern.

$(C_7H_7O \cdot SO_3)_2Pb + 7H_2O$. Ber. Pb 29.5. Gef. Pb 29.3.

Die *o*-Oxybenzylsulfosäure besitzt wenig Neigung, sich in das Sulton zurückzuverwandeln. Beim Erhitzen für sich tritt diese Anhydrisirung nicht ein, vielmehr findet schliesslich eine weitgehende Zersetzung statt. Dagegen erhält man das Sulton, wenn man in die syrupöse Säure Phosphorpentachlorid einträgt und die anfangs heftige Reaction durch Erwärmen zu Ende führt. Auf Zusatz von Wasser

zum Reactionsproduct scheidet sich das Sulton als bald erstarrendes Oel ab.

Bei der Kalischmelze liefert die *o*-Oxybenzylsulfosäure Salicylsäure und deren Spaltungsproduct, Phenol. Die Bildung von *o*-Kresol wurde nicht beobachtet.

Brombenzylsulton.

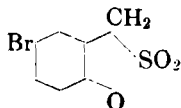
Das Benzylsulton gestattet den Eintritt von Substituenten in den Benzolring nicht so leicht wie Phenole oder deren Ester. In der Kälte wirkt Brom auf das Sulton in Chloroformlösung nur langsam ein; in der Hitze findet zwar eine schnelle Umsetzung statt, aber selbst beim Kochen mit einem grossen Bromüberschuss wird doch nur ein Wasserstoffatom des Benzolringes substituiert.

Das Monobrombenzylsulton scheidet sich aus der Chloroformlösung in derben Krystallen aus, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind und daraus in langen weissen, bei 147° schmelzenden Nadeln anschliessen.

$C_7H_5BrSO_3$. Ber. Br 32.1, S 12.9.

Gef. » 32.3, » 13.1.

Die Verbindung ist in Wasser auch in der Siedehitze kaum löslich, löst sich aber in Alkalien, offenbar unter Bildung der Bromoxybenzylsulfosäure, welche nicht näher untersucht wurde. Bei der Kalischmelze des Bromsultons bildet sich Resorcin. Da aber bekanntlich alle drei Monobromphenole in der Kalischmelze Resorcin liefern, so ist aus dieser Reaction auf die Stellung des Bromatoms im Benzolring kein Schluss zu ziehen. Es folgt daraus nur, dass das Brom im Kern und nicht etwa in der Seitenkette haftet. Es ist zu vermuthen, dass die Constitution des Bromsultons der Formel

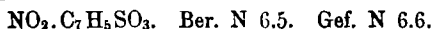


entspricht.

Nitrobenzylsulton.

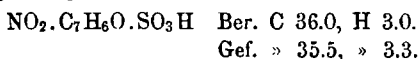
Benzylsulton lässt sich nur durch rauchende Salpetersäure nitriren. Ganz glatt und einheitlich verläuft die Reaction, wenn das Sulton in dem fünffachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung Salpetersäure in geringem Ueberschuss, gleichfalls in Schwefelsäure gelöst, langsam zugefügt wird. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen, wobei sich der Nitrokörper krystallinisch und fast rein abscheidet. Da sich der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nur um einige Grade erhöht, so erfolgt die Substitution offenbar nur an einer Stelle, wie bei der Bromirung.

Die Nitroverbindung bildet weisse, bei 148° schmelzende Nadeln, welche sich in Wasser und Aether schwer, in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig lösen.

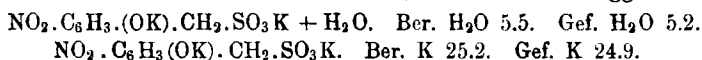


Der Sultonring ist im Nitrobenzylsulton weit weniger stabil, als in den übrigen Sultonen. Schon bei längerem Kochen mit Wasser geht die Verbindung, indem sie sich auflöst, in die

Nitrooxybenzylsulfosäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, über. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleiben weisse Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind und erst bei 130° völlig trocknen.



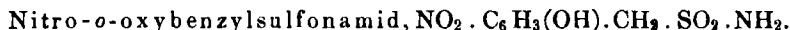
Die Säure bildet zwei gut krystallisirende Kaliumsalze. Das neutrale Salz entsteht, wenn die Säure mit der berechneten Menge Kalilauge versetzt und zur Trockne verdampft wird. Es bildet gelbbraune Krystalle, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind und ein Molekül Wasser enthalten, das bei 130° weggeht.



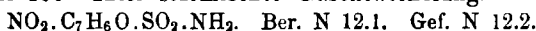
Das saure Kaliumsalz fällt in weissen Krystallen aus, wenn die nicht zu verdünnte Lösung des neutralen Salzes mit einer verdünnten Mineralsäure versetzt wird. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.



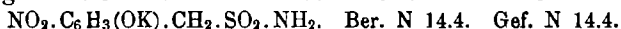
In seinem Verhalten gegen wässriges Ammoniak ist das Nitrobenzylsulton von der Muttersubstanz in sehr charakteristischer Weise unterschieden. Es reagirt damit schon beim gelinden Erwärmen, indem es sich mit tief gelber Farbe auflöst, aber nicht unter Bildung des Ammoniumsalzes der Nitrooxybenzylsulfosäure, sondern des



Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich diese Verbindung, welche wegen ihres Nitrophenolcharakters noch ziemlich stark saure Eigenschaften zeigt, beim Ansäuern in weissen Kryställchen aus. Sie löst sich kaum in kaltem, mässig in heissem Wasser sowie in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether, und schmilzt bei 199° unter stürmischer Gasentwicklung.



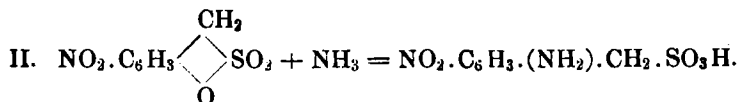
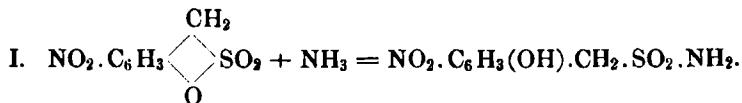
Der Körper löst sich leicht in Ammoniak. Das entstehende Salz zerfällt aber beim Abdunsten der Lösung. Das Kaliumsalz fällt in orangefarbenen Krystallen aus, wenn die Lösung des Amids in Kalilauge mit Alkohol versetzt wird. Es ist in Wasser leicht löslich.



Das Silbersalz fällt beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung als gelber, krystallinischer Niederschlag aus und ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich.

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OAg}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$. Ber. Ag 31.9. Gef. Ag 32.1.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Nitrobenzylsulton konnte auf Grund der analytischen Befunde in zweierlei Richtung verlaufen sein.



Für die Auffassung der entstehenden Verbindung als Sulfamid sind die folgenden Beobachtungen entscheidend. Der Körper lässt sich unter keinen Bedingungen diazotiren. Weder in der Kälte, noch in der Hitze, noch endlich in einer Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wirkt salpetrige Säure auf ihn ein. Demnach enthält er keine Amidogruppe.

Andererseits ist die Verbindung keine Sulfosäure. Bekanntlich sind die Ester der Sulfosäuren sehr unbeständig und zerfallen insbesondere beim Kochen mit Alkoholen, indem freie Säuren und Alkyläther entstehen. Als nun das Silbersalz des Nitrooxybenzylsulfonamids mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gekocht wurde, fand schnelle Umsetzung unter Abscheidung von Jodsilber statt. Die abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen Krystalle, welche das

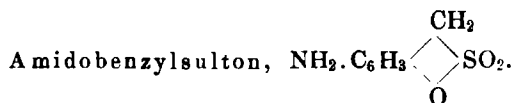
Nitro-*o*-methoxybenzylsulfonamid,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$,

darstellen. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wurde der Körper in schwach gelblichen Krystallen erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich, in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte mässig, in Aether wenig löslich sind und nicht ganz scharf bei 100° schmelzen.

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$. Ber. C 39.0, H 4.1, N 11.4.

Gef. » 39.5, » 4.3, » 11.4.



Nitrobenzylsulton wird durch Zinn und Salzsäure glatt reducirt. Aus der salzsauren Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ab-

geschieden und alsdann das Amidosulton durch Ammoniumcarbonat als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt. Die Base ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Aus der Lösung in Benzol scheidet sie sich auf Zusatz von Ligroin in weissen Nadeln ab, die bei 138° schmelzen.

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_3$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.5.

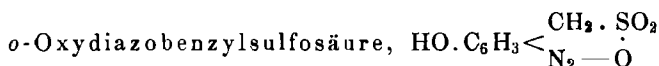
Das Chlorid der Base scheidet sich aus der verdünnt salzsauren Lösung auf Zusatz starker Salzsäure in silberglänzenden Blättchen ab. Es ist in Wasser leicht, in Salzsäure und Alkohol schwer löslich.

$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_3$. Ber. Cl 16.1. Gef. Cl 16.1.

Das Pikrat fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des salzsauren Salzes als gelber, krystallinischer, in Alkohol ziemlich löslicher Niederschlag aus. Es schmilzt gegen 170° unter Zersetzung.

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_3$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.6.

Sehr überraschend ist das Verhalten des Amidobenzylsulton gegen salpetrige Säure. Bei der grossen Beständigkeit des Sultonringes in saurer Lösung hatten wir erwartet, dass sich das Amidosulton glatt diazotiren lassen würde. Wenn man eine verdünnt salzsaure oder schwefelsaure Lösung des Amidosulton in üblicher Weise mit Nitrit zusammenbringt, so scheiden sich aus der Lösung bald und in reichlicher Menge schöne Krystalle ab, welche sich bei näherer Untersuchung als



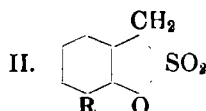
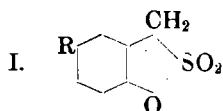
erwiesen. Es wird in diesem Falle also in saurer Lösung der Sultonring aufgespalten, um die Bildung des Diazoringes zu ermöglichen. Die Diazoverbindung ist ausserordentlich beständig. Sie löst sich ohne merkliche Zersetzung in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in centimeterlangen, millimeterdicken, glasglänzenden Prismen. In Alkohol ist sie selbst in der Hitze schwer löslich.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_4$. Ber. C 39.9, H 2.8, N 13.1.

Gef. » 39.1, » 3.0, » 13.3.

Nach den angegebenen Eigenschaften, wie auch der Bildungsweise der Verbindung, könnte man trotz der Analyseergebnisse bezweifeln, ob die Auffassung des Körpers als Diazoverbindung gerechtfertigt erscheint, wenn sie nicht das Verhalten gegen β -Naphtol, Resorcin u. s. w. als solche charakterisirte. Die Verbindung combinirt sich mit den genannten Phenolen in Sodalösung sofort zu Azofarbstoffen. Derjenige aus β -Naphtol wurde durch Aussalzen aus der Lösung abgeschieden. Er löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe und färbt Wolle sehr intensiv und leuchtend roth. Die Nuance erinnert an Ponceau 3 R.

Wenn die Diazoverbindung auch beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck nicht merklich verändert wird, so tritt doch, wenn die Lösung unter einem Ueberdruck von etwa 500 mm gekocht wird, eine regelmässige Stickstoffentwicklung ein. Wird die Lösung nach beendigter Reaction eingedampft, so hinterbleibt ein dunkelgefärbter Syrup, welcher schon gegen den Luftsauerstoff empfindlich ist, ammoniakalische Silberlösung reducirt und vermutlich die zu erwartende Dioxybenzylsulfosäure darstellt. Es gelang nicht, aus derselben ein zur Analyse geeignetes Salz zu gewinnen. Das rohe Kaliumsalz wurde in geringer Menge mit Kalihydrat verschmolzen, um womöglich das der Verbindung zu Grunde liegende Dioxybenzol aufzufinden und so die Stellung der Substituenten im Benzolring festzustellen. Es gelang zwar nicht, dieses Dioxybenzol rein darzustellen, aber als die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt wurde, liess sich aus der ätherischen Lösung ein noch unreines Product gewinnen, welches die so überaus scharfen Resorcinreactionen nicht gab, dagegen ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirte. Durch diese Beobachtung ist die Metastellung der beiden Hydroxylgruppen ausgeschlossen. Es kommen demnach für das Nitro- β -benzylsulton und seine Derivate nur noch die Formeln:



in Betracht. Da nun bei der Nitrirung des Benzylsultons nur eine einzige Nitroverbindung entsteht, so kann mit Rücksicht darauf, dass Orthosubstitutionen stets nur neben Parasubstitutionen stattfinden, mit grosser Wahrscheinlichkeit die durch Formel I angedeutete Stellung für das Nitrobenzylsulton und dessen Abkömmlinge angenommen werden.

γ -Oxypropansulfosäure (1-Propanol-3-sulfosäure),
 $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

M. Müller¹⁾ hat die Einwirkung von Kaliumbisulfit auf Allylalkohol studirt und beobachtet, dass diese Verbindungen sich unter Bildung des Kaliumsalzes einer Oxypropansulfosäure an einander lagern, welche er $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2(\text{OH})$ formulirte. Die gleiche Verbindung erhielt er auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Propylalkohol und durch Reduction des aus Acrolein und Bisulfit gewonnenen Sulfonsäurepropionsäurealdehyds.

¹⁾ Diese Berichte 6, 608.

In einer weit jüngeren Publication wies dann Th. Rosenthal¹⁾ nach, dass die Anlagerung der schwefligen Säure an Acrylsäure und Acrolein so vor sich geht, dass die Sulfogruppe sich an das der Carboxyl- bzw. Aldehyd-Gruppe nicht benachbarte Kohlenstoffatom anlagert. Der Sulfonsäurepropionaldehyd ist demnach nach der Formel $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ constituirt. Dagegen konnte Rosenthal die Anlagerung von Kaliumbisulfit an Allylalkohol unter den von Müller angegebenen Bedingungen nicht erzielen.

Die Darstellung und Untersuchung der γ -Oxypropansulfosäure bot nun nach der Auffindung des Benzylsulfons ein besonderes Interesse, weil auch diese Verbindung Neigung zur Sultonbildung erwarten lässt. Es wurden deshalb die Versuche, Allylalkohol mit Kaliumbisulfit zur Reaction zu bringen, wieder aufgenommen, und diese führten zu dem überraschenden Ergebniss, dass, entgegen den bestimmten Angaben Rosenthal's, die Reaction sich mit grosser Leichtigkeit vollzieht. Im Wesentlichen sind wir der Vorschrift von Müller gefolgt.

Allylalkohol wurde mit dem Anderthalbfachen der theoretischen Menge einer concentrirten Kaliumbisulfitlauge einige Stunden unter Rückfluss gekocht, bis der Geruch des Alkohols völlig verschwunden war. Alsdann wurde die Lösung mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, die schweflige Säure durch Abdampfen verjagt und aus der concentrirten Lösung der grösste Theil des Kaliumsulfats durch Zusatz des etwa doppelten Volumens Alkohol abgeschieden. Nach der Filtration wurde die Lösung völlig abgedampft, der Rückstand, um den Rest des Sulfats abzuscheiden, nochmals mit Alkohol aufgenommen und die Lösung von neuem abgedunstet. Es hinterbleibt ein Syrup, der aus einem Gemenge von Oxypropansulfosäure, Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure besteht. Derselbe wird in Wasser gelöst, zur Zersetzung der Aethylschwefelsäure einige Zeit gekocht und zur Abscheidung der Schwefelsäure mit Bleicarbonat gesättigt. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach der Filtration eingedampft. Der zurückbleibende Syrup stellt die Oxypropansulfosäure dar.

Wird die Lösung der Säure mit Kalihydrat neutralisirt, so erhält man nach völligem Abdampfen ein etwas zerfliessliches, krystallisirtes Kaliumsalz, welches zwar in absolutem Alkohol nicht löslich ist, sich aber aus etwa 90-procentigem Alkohol umkrystallisiren lässt. Aus der heissen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in weissen Blättchen ab.

$\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{K}$. Ber. C 20.2, H 3.9, S 18.0, K 21.9.

Gef. » 19.8, » 3.7, » 18.5, » 22.3.

¹⁾ Ann. d. Chem. 233, 15.

Nachdem Rosenthal nachgewiesen hatte, dass der sogenannten Acroleinsulfonsäure die oben angegebene Formel zukommt, galt es, um die Constitution der Oxypropansulfosäure sicher zu stellen, nur noch zu bestätigen, dass in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Müller's bei der Reduction des Sulfonsäurepropionaldehyds die eben beschriebene Oxypropansulfosäure entsteht. Zu dem Zwecke wurde die Aldehydsulfosäure mit Kaliumamalgam reducirt und die entstehende Salzlauge mit Kieselfluorwasserstoffsäure genau neutralisirt. Nach der Filtration vom ausgeschiedenen Kieselfluorkalium hinterliess die Lösung beim Eindampfen ein Kaliumsalz, welches dem oben beschriebenen völlig glich. Demnach nehmen wir keinen Anstand, die Oxypropansulfosäure als 1-Propanol-3-sulfonsäure anzusprechen.

Es ist bisher nicht gelungen, aus dieser Säure ein Sulton zu gewinnen, doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Berlin, im Juli 1898.

314. L. Dulk: Atomgewicht oder Atomgravitation?

(Eingegangen am 25. Juni.)

Unter dieser Ueberschrift habe ich eine Studie über die chemischen Elemente¹⁾ im Druck erscheinen lassen, welche als Fortsetzung der in diesen Berichten 1885 und 1886 gedruckten Mittheilungen²⁾ »Ueber Gravitation und Atomgewicht« gelten kann.

Damals war es mir gelungen, für die Atomgewichte der Alkalimetalle äusserst einfache geometrische Verhältnisse nachzuweisen, deren Berechnungen nach dem einfachen Princip' der Gravitation direct die Zahlen der Atomgewichte ergaben. Es wurde der Durchmesser eines Kreises mit $\frac{1 \cdot 1}{1^2} = 1 = H$ berechnet; der Durchmesser desselben Kreises wurde darauf durch die Zahlen 2, 3, 4, 6 und 7.5 getheilt, und die Berechnung dieser Theilungen nach dem Gravitationsprincip in Uebereinstimmung mit den Zeichnungen ergab die Werthe:

$$2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{1^2} = 7.0 = \text{Li.}$$

$$2 \left(\frac{1}{3} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \right)^4 \left(\frac{1}{\frac{2}{1} - 2} \right)^2 = 23.06 = \text{Na.}$$

¹⁾ Atomgewicht oder Atomgravitation? Studie über die chemischen Elemente von Dr. Ludwig Dulk. Verlag von Eduard Trewendt. Breslau 1898.

²⁾ Diese Berichte 18, 432; 19, 932.