

170. Ludwig Gattermann: Ueber den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinssäurerest.

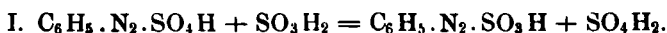
(Eingegangen am 11. April.)

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebene Reaction verdankt nicht einer zielbewussten Ueberlegung, sondern einem glücklichen Zufall ihre Entdeckung.

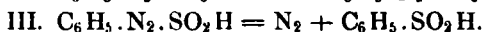
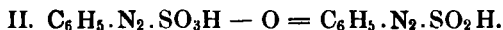
Mit synthetischen Versuchen in der Vanillin-Reihe beschäftigt, kam es mir darauf an, in einem Derivat des *o*-Anisidins die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Als ich zu diesem Zwecke die entsprechende Diazoverbindung erhitzte, wollte es mir auf keine Weise gelingen, die gewünschte Reaction herbeizuführen; selbst nach mehrstündigem Kochen kuppelte die Lösung noch ebenso stark wie vor dem Erhitzen. Diese Beobachtung war die Veranlassung, dass ich das *o*-Anisidin selbst in dieser Richtung untersuchte, wobei ich fand, dass auch dieses eine ungewöhnlich beständige Diazoverbindung bildet, die selbst nach dem Erhitzen in einer Bombe auf über 100° noch nicht zersetzt war. Jedoch nicht unter allen Umständen zeigen die Diazoniumsalze des *o*-Anisidins diese grosse Beständigkeit. Versetzt man z. B. das Diazochlorid mit Jodkalium, so erhält man beim Erhitzen mit grösster Leichtigkeit in fast quantitativer Ausbeute das *o*-Jodanisol. Ferner kann man nach Sandmeyer ohne jede Schwierigkeit den Diazoest durch Chlor, Brom oder Cyan ersetzen. Ich suchte mein Ziel deshalb auf einem Umwege zu erreichen, indem ich das Diazochlorid mit schwefliger Säure sättigte und dann feinvertheiltes Kupferpulver eintrug, wobei möglicherweise ein Ersatz des Diazoestes durch die Sulfogruppe eintreten konnte. Durch Verschmelzen der Sulfosäure wäre dann mein ursprüngliches Ziel erreicht gewesen. Beim Eintragen des Kupfers trat in der That eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein; allein es wollte mir auf keine Weise gelingen, die gewünschte Sulfosäure aus dem Reactionsproduct zu isoliren. Ich beobachtete jedoch, dass das abfiltrirte Kupfer weisse Krystalle eingeschlossen enthielt, die, mit Aether extrahirt, eine schön krystallisirende Substanz lieferten, welche schwefelhaltig war, saure Eigenschaften besass und sich bei näherer Untersuchung als die *o*-Sulfinssäure des Anisols erwies. Als ich dann die Reaction auf die einfachsten Amine anwandte, ergab sich, dass man auf diese Weise ganz allgemein den Diazoest durch die Sulfingruppe ersetzen kann. Die Reaction verläuft meistens äusserst glatt und liefert in vielen Fällen die Sulfinssäuren in ausgezeichnete Ausbeute¹⁾.

¹⁾ Dieselbe ist den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld durch Patent geschützt.

Was die verschiedenen Phasen der Reaction anbelangt, so wird zunächst das Diazonium-Chlorid oder -Sulfat, von welch' letzterem man meistens ausgeht, durch die schweflige Säure unter Austausch der Säurereste in ein Diazoniumsulfit verwandelt:



Diesen Vorgang hat man sich natürlich nicht so zu denken, dass sofort alles Sulfat in Sulfit verwandelt wird; vielmehr wird sich zunächst nur eine kleine Menge des letzteren bilden; dieses wird dann nach Gleichung II und III weiter verändert, worauf sich eine neue kleine Menge Sulfit bildet u. s. f. In der zweiten Phase verliert dann das Sulfit ein Atom Sauerstoff — wie dies geschieht, wird noch näher ausgeführt werden —, worauf dann schliesslich in der letzten Phase unter dem Einfluss des feinvertheilten Kupfers Stickstoff abgespalten wird:



Für die in Phase II sich vollziehende Reduction liegen zwei Möglichkeiten vor, indem entweder das feinvertheilte Kupfer, oder die schweflige Säure das Sauerstoffatom aufnimmt. Versuche, die von Hrn. R. Berendes ausgeführt sind, haben ergeben, dass der Hauptsache nach das Kupfer reducirend wirkt. Es wurde dies dadurch nachgewiesen, dass wir nach beendigter Reaction aus der erhaltenen wässrigen Lösung die Sulfinsäure und schweflige Säure entfernten und dann in einem aliquoten Theil das in Lösung befindliche Kupfer bestimmten. Da es auf eine absolut genaue Bestimmung nicht ankam, so wurde das Kupfer als CuS gewogen. Wie aus der Tabelle I (S. 1138) ersichtlich ist, geht auf ein Molekül des Amins gerade ein Atom Kupfer in Lösung. Ob bei der Reduction das Kupfer zunächst in das Oxydul übergeht, welches sich dann mit der Schwefelsäure zu Kupferoxydsulfat und metallischem Kupfer umsetzt, oder ob sich direct Kupferoxyd bildet, ist für die Reaction ohne Belang.

Dass diese Interpretation der zweiten Phase richtig ist, haben wir dann noch auf eine andere Weise nachgewiesen, indem wir, in salzsaurer Lösung arbeitend, quantitativ bestimmten, ob bei der Reaction Schwefelsäure gebildet wird. Da bei dem Anilin und seinen Homologen die Reaction in salzsaurer Lösung nicht gut verläuft, dies aber wohl beim *o*-Anisidin der Fall ist, so haben wir unsere Versuche mit dieser Base ausgeführt. Die Tabelle II (S. 1138) zeigt, dass in der That eine kleine Menge Schwefelsäure gebildet wird; allein diese genügt nicht bei weitem, um die Bildung der erhaltenen Sulfinsäure zu ermöglichen. Wie aus der Bestimmung des in Lösung gegangenen Kupfers sich ergibt, muss von diesem der Hauptsache nach die reducirende Wirkung ausgehen.

Tabelle I.

Angewandetes Amin	Menge und Procentgehalt der Schwefelsäure		Ausbeute an Sulfinsäure	Procente der Theorie	Berechnete ¹⁾ Menge CuS für 1 g Amin		Procente der Theorie
	g	pCt.	g	pCt.	g	g	pCt.
Anilin 10 g	250.0	25	13.0	86	1.024	1.121	109
» 5 g	150.0	25	6.0	80	»	0.900	88
» 5 g	150.0	25	6.3	84	»	0.870	85.2
» 2.5 g	100.0	30	2.8	74	»	0.908	90.8
o-Anisidin 5 g	120.0	25	6.0	85	0.77	1.080	134
» 10 g	250.0	25	12.5	90	»	0.736	95.6
Amidokresoläther 10 g	200.0	15	11.0	86	0.701	0.654.	93.3
o-Phenetidin 20 g	300.0	10	25.0	92	»	0.710	101.2
					Im Mittel		99.6

Tabelle II.

Angewandetes Amin	Menge und Procentgehalt der Salzsäure		Ausbeute an Sulfinsäure	Procente der Theorie	Berechn. ¹⁾ Menge CuS für 1 g Amin		Gefundene Menge BaSO ₄ für 1 g Amin		Procente der Theorie	
	g	pCt.			g	pCt.	g	pCt.		
<i>o</i> -Anisidin 5 g	200.0	6	4.0	60	0.77	0.603	1.50	0.156	10.1	
» 5 »	150.0	7	4.0	60	»	0.680	»	0.215	14.3	
» 5 »	150.0	4.5	3.0	43	»	0.50	»	0.185	12.3	
» 5 »	150.0	10	5.5	80	»	0.644	»	0.175	11.6	
» 5 »	150.0	13	6.0	86	»	0.704	»	0.180	12.0	
					Im Mittel					82
										12

¹⁾ Einen quantitativen Verlauf der Reaction vorausgesetzt.

Die Ausführung der Reaction gestaltet sich folgendermaassen:

Man stellt sich zunächst in üblicher Weise eine Diazolösung her und zwar am zweckmässigsten unter Anwendung von Schwefelsäure. Auch aus Diazochloriden kann man in manchen Fällen Sulfinsäuren gewinnen, allein die Ausbeute ist unter diesen Umständen nicht so gut wie bei Anwendung von Schwefelsäure, da nebenher auch ein Ersatz der Diazogruppe durch Chlor stattfindet. Die Lösung des Diazosulfates wird dann event. noch mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und darauf mit gasförmiger, schwefliger Säure, die man am besten aus der käuflichen Natriumbisulfatlösung und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, gesättigt, wobei für gute Kühlung durch Eiswasser Sorge zu tragen ist. Da von der Anwesenheit einer reichlichen Menge von schwefliger Säure das gute Gelingen der Reaction abhängig ist, so thut man gut, das Becherglas, in dem man die Reaction ausführt, sammt Inhalt vor dem Einleiten zu tariren, und nach beendigtem Einleiten dessen Gewichtszunahme zu bestimmen. Auf 100 ccm Flüssigkeit müssen ca. 15 g schweflige Säure absorbiert werden.

Die Diazolösung muss hierbei vollkommen klar bleiben und darf sich höchstens etwas färben: tritt eine reichlichere Abscheidung eines Niederschlages ein, so hat man zu wenig Schwefelsäure angewandt oder zu lange und unter ungenügender Kühlung schweflige Säure eingeleitet. Unter weiterer guter Kühlung mit Eis trägt man dann allmählich so lange Kupferpulver ein, bis beim erneuten Zusatz keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt, welchen Punkt man auch daran erkennen kann, dass das Kupferpulver zu Boden sinkt. Bei dieser Operation ist für gutes Rühren, am besten unter Anwendung einer Turbine, Sorge zu tragen. Da fernerhin in Folge der lebhaften Gasentwicklung grosse Mengen von schwefliger Säure mit dem Stickstoff entweichen, so leitet man während des Eintragens des Kupfers noch weiterhin schweflige Säure in die Flüssigkeit ein. Die entstandene Sulfinsäure befindet sich, je nach ihrer Löslichkeit, der Hauptsache nach entweder in dem Niederschlage oder in der Flüssigkeit. Zu ihrer Gewinnung filtrirt und äthert man sowohl Niederschlag wie Flüssigkeit aus. Ist die Sulfinsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so kann man die in der Flüssigkeit gelöste Menge vernachlässigen. Da sich neben der Sulfinsäure häufig auch noch geringe Mengen von alkalionlöslichen Nebenproducten bilden, so schüttelt man die erhaltene ätherische Lösung mit Soda aus, trennt vom Aether und säuert dann die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die reine Sulfinsäure abgeschieden wird, welche man bei schwer löslichen Säuren durch Abfiltriren, bei leicht löslichen Säuren durch Ausäthern gewinnt. Im letzteren Falle empfiehlt es sich, bei etwas empfindlichen Sulfinsäuren (z. B. Benzolsulfinsäure), den Aether nicht durch Erhitzen

auf dem Wasserbade, sondern durch Stehenlassen an der Luft zu entfernen.

In manchen Fällen, wie z. B. bei den Naphtylaminen, hat es sich als zweckmässiger erwiesen, nicht die Diazolösung mit schwefeliger Säure zu sättigen, sondern jene in eine mit Kupferpulver versetzte, gesättigte Lösung von wässriger, schwefeliger Säure einfließen zu lassen.

Bezüglich der Darstellung von feinvertheiltem Kupfer verweise ich auf die von mir in diesen Berichten 23, 1219 gemachten Angaben. Die in Bezug auf das Kupferpulver gemachten Gewichtsangaben beziehen sich auf eine feuchte Paste, die durch Decantiren möglichst von Wasser befreit ist. Auch die von F. Ullmann für die Zersetzung von Diazoverbindungen empfohlene Kupferbronze (diese Berichte 29, 1878) kann mit Vortheil für die Darstellung von Sulfinssäuren verwandt werden. Ich habe zu diesem Zwecke ein Präparat benutzt, welches von der Firma Bernh. Ullmann & Co. zu Fürth (in Bayern) unter dem Namen Naturkupfer C in den Handel gebracht wird. Da dasselbe von seiner Darstellung her Spuren von Fett enthält und deshalb vom Wasser nicht gut benetzt wird, so durchfeuchte man es vor dem Gebrauche mit Alkohol und wasche es an der Saugpumpe mit Aether aus. Sowohl das Kupferpulver wie die Bronze können nach entsprechender Reinigung mehrfach benutzt werden.

Benzolsulfinssäure. (F.)

10 g Anilin wurden in einer Mischung von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärke-Reaction versetzt. Dann wurde eine erkaltete Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser hinzugefügt und unter Kühlung mit Eis so lange schweflige Säure eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 20—25 g eingetreten war. Die klare Lösung wurde schliesslich mit 50—60 g Kupferpaste versetzt. Die Ausbeute an reiner Sulfinssäure betrug 14 g = ca. 90 pCt. der Theorie. Die Benzolsulfinssäure befindet sich der Hauptsache nach in dem wässrigen Filtrat.

o-Toluolsulfinssäure. (F.)

Zur Darstellung der Diazolösung wurden angewandt: 10g o-Toluidin, gelöst in 30 g concentrirter Schwefelsäure, und 100 ccm Wasser. 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser. Während des Einleitens der schwefligen Säure, sowie des Zusatzes des Kupfers (ca. 50 g), wurde durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt. Die Sulfinssäure befindet sich hauptsächlich im Niederschlage. Ausbeute 14 g = ca. 90 pCt. der Theorie.

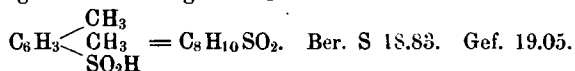
p-Toluolsulfinsäure. (F.)

100 g *p*-Toluidin, gelöst in 25 g concentrirter Schwefelsäure, und 150 g Wasser. Nitritlösung wie oben. Kupfermenge und Temperatur wie beim *o*-Toluidin. Ausbeute 11.5 g = ca. 80 pCt. der Theorie.

m-Xylolsulfinsäure. (O.)

Eine Lösung von 10 g essigsaurem *m*-Xylidin in 100 g Wasser wurde mit 20 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und dann mit einer Lösung von 5.7 g Natriumnitrit in 25 g Wasser diazotirt. Ausbeute an Sulfinsäure 10 g. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in Form langer, farbloser Nadeln, die bei 77–78° schmelzen.

0.1202 g Sbst.: 0.1674 g BaSO₄.



Eine *m*-Xylolsulfinsäure, welche mit der unserigen identisch sein sollte, ist von Jacobsen beschrieben worden. Sie soll eine krystallinische Masse bilden, die nahe über 50° schmilzt. Offenbar hat Jacobsen eine nicht völlig reine Säure unter Händen gehabt.

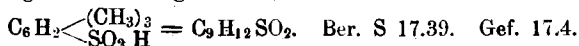
p-Xylolsulfinsäure. (O.)

5 g *p*-Xylidin (nach der Methode von Limpach aus dem technischen Xylidin gewonnen) wurden in einer Mischung von 10 g concentrirter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3.8 g Nitrit in 20 ccm Wasser diazotirt. Die *p*-Xylolsulfinsäure zeigte den in der Literatur angegebenen Schmp. von 84–85° Ausbeute annähernd quantitativ.

Pseudocumolsulfinsäure. (O.)

10 g Pseudocumidin, gelöst in einer Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 175 ccm Wasser, wurden mit einer Lösung von 5.2 g Nitrit in 30 ccm Wasser diazotirt. Wir erhielten hieraus 8 g reine Sulfinsäure, die ihrer Schwerlöslichkeit wegen sich hauptsächlich im Kupferniederschlag befindet und, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 107–108° bildet.

0.1954 g Sbst.: 0.243 g BaSO₄.



Für den gleichen Körper giebt Radloff den Schmp. 98° an. (Diese Berichte 11, 32). Da wir von reinstem Pseudocumidin ausgingen, so muss die citirte Angabe unrichtig sein.

 α -Naphtalinsulfinsäure. (F.)

10 g α -Naphtylamin wurden in einer Mischung von 35 g concentrirter Salzsäure und 150 g Wasser unter Erhitzen gelöst, dann schnell abgekühlt und in üblicher Weise diazotirt. Die so erhaltene

Diazolösung liessen wir dann aus einem Tropftrichter in eine nicht abgekühlte, gesättigte Lösung von schwefliger Säure in Wasser (200 ccm), welche mit ca. 70 g Kupferpaste versetzt war und mit Hilfe einer Turbine gut umgerührt wurde, einfließen. Während der Reaction wurde die durch die lebhaft entwickelte Stickstoffentwicklung mitgerissene schweflige Säure durch fortdauerndes Einleiten immer wieder ergänzt. Es wurden so 10 g reine α -Naphtalinsulfinsäure vom Schmp. $84-85^{\circ}$ erhalten.

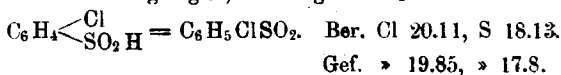
β -Naphtalinsulfinsäure. (F.)

Die Darstellung erfolgte genau wie bei der α -Säure. Die Ausbeute betrug ca. 9–10 g reine Säure, die bei 105° schmolz.

p-Chlorbenzolsulfinsäure. (O.)

5 g *p*-Chloranilin wurden in einer Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 80 g Wasser unter Erhitzen gelöst und die schnell abgekühlte Lösung in normaler Weise diazotirt. Die *p*-Chlorbenzolsulfinsäure krystallisirt aus Benzol in Form etwas gelblich gefärbter Nadeln vom Schmp. $93-94^{\circ}$.

0.1112 g Sbst.: 0.0892 g AgCl, 0.1432 g BaSO₄.

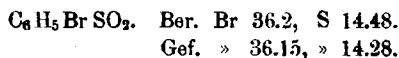


Otto und Brunner, welche diese Säure durch Reduction von Chlorbenzolsulfosäure mit Natriumamalgam dargestellt haben, geben dafür den Schmp. $88-89^{\circ}$ an und haben vermuthlich eine durch Benzolsulfinsäure verunreinigte Substanz unter Händen gehabt. (Lieb. Annalen 143, 113.)

p-Brombenzolsulfinsäure. (O.)

Die angewandten Mengenverhältnisse waren die gleichen wie soeben. Die Säure bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. $114-115^{\circ}$.

0.2164 g Sbst.: 0.184 g AgBr, 0.2247 g BaSO₄.



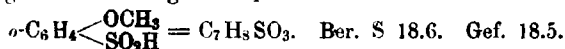
Den von König angegebenen Schmp. (103°) können wir nicht bestätigen (Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie 16, 545.)

o-Anisolsulfinsäure. (Bb.)

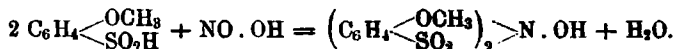
10 g Anisidin wurden in einer Mischung von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5.9 g Natriumnitrit in 30 g Wasser diazotirt. Dann wurde noch eine

erkaltete Mischung von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser hinzugefügt, mit schwefliger Säure gesättigt und ca. 50 g Kupfer eingetragen. Die hauptsächlich beim Kupfer befindliche Sulfinsäure krystallisirt aus Wasser in Form derber, farbloser Nadeln vom Schmp. 98—99°. Die Ausbeute beträgt zum Mindesten 90 pCt. der Theorie.

0.121 g Sbst.: 0.1627 g Ba SO₄.



Nach Untersuchungen von W. Königs (diese Berichte 11, 616) bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfinsäuren Körper, in denen ein Sauerstoffatom der ersteren durch zwei Sulfinsäurereste ersetzt ist. Auch die vorliegende Sulfinsäure geht diese Reaction sehr leicht ein. Der erhaltene Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 183—184°.



0.2194 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

0.1778 g Sbst.: 5.2 ccm N (16°, 752 mm).

0.1958 g Sbst.: 0.248 g Ba SO₄.

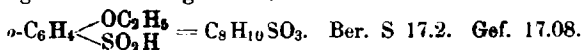
C₁₄H₁₅NS₂O₇. Ber. C 45.04, H 4.02, N 3.75, S 17.15.

Gef. » 45.53, » 4.11, » 3.37, » 17.39.

o-Phenetolsulfinsäure. (B.)

Die zweckmässig zur Verwendung kommende Schwefelsäuremenge ist aus der obigen Tabelle ersichtlich. Auch hier beträgt die Ausbeute mindestens 90 pCt. der Theorie. Die Sulfinsäure bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 91—92°.

0.1672 g Sbst.: 0.2079 g Ba SO₄.



p-Anisolsulfinsäure. (K.)

Die Reaction verläuft in diesem Falle in der *p*-Reihe nicht so gut wie in der *o*-Reihe; es erwies sich als zweckmässiger, anstatt mit Schwefelsäure mit Salzsäure zu arbeiten. 20 g *p*-Anisidin wurden in einer Mischung von 20 g concentrirter Salzsäure und 200 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 12 g Natriumnitrit in 100 g Wasser diazotirt. Nachdem dann noch 20 g Salzsäure hinzugefügt waren, wurde schweflige Säure eingeleitet und Kupfer (80 g) eingetragen, wobei die Temperatur etwa zwischen 0° und + 5° gehalten wurde. Es wurden so 14 g reine Säure erhalten, welche, aus Wasser umkrystallisirt, lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 97—98° bildet.

0.1116 g Sbst.: 0.15 g Ba SO₄.

C₇H₈SO₃. Ber. S 18.6. Gef. 18.45.

p-Phenetolsulfinsäure. (K.)

Beim *p*-Phenetidin tritt die Reaction wieder mit derselben Leichtigkeit wie bei der entsprechenden *o*-Verbindung ein. Die Diazotirung erfolgte in der folgenden Weise: 20 g Base + 40 g concentrirte Schwefelsäure + 150 g Wasser. 10.5 g Natriumnitrit + 100 g Wasser. Dann hinzu 80 g concentrirte Schwefelsäure + 80 g Wasser. Aufgenommene schweflige Säure ca. 35 g. Feuchtes Kupfer ca. 120 g. Es wurden so 24 g rohe Sulfinsäure erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet sie perlmutterglänzende Blätter vom Schmp. 104°.

0.173 g Sbst.: 0.2155 g BaSO₄.

C₈H₁₀SO₃. Ber. S 17.2. Gef. 17.05.

Mit salpetriger Säure entsteht analog wie bei der *o*-Anisolsulfinsäure ein Körper, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 161° bildet.

0.2752 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 746 mm).

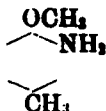
0.1864 g Sbst.: 0.2206 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈NS₂O₇. Ber. N 3.49, S 15.96.

Gef. » 3.03, » 16.25.

Methoxytoluolsulfinsäure. (Bd.)

Dieselbe wurde aus einem Amidokresolmethyläther von der folgenden Constitution:



dargestellt. Zur Diazotirung wurden 20 g der Base in einer Mischung von 60 g concentrirter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst. Die Ausbeute an roher Sulfinsäure betrug 20 g. Sie krystallisirt aus Wasser in Form farbloser, centimeterlanger Nadeln vom Schmp. 97°.

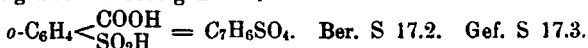
0.1506 g Sbst.: 0.1848 g BaSO₄.

C₆H₃ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2\text{H} \end{array}$ = C₈H₁₀SO₃. Ber. S 17.2. Gef. S 16.96.

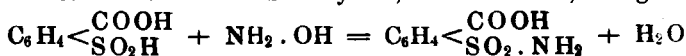
o-Benzoësulfinsäure. (F.)

Eine Lösung von 20 g *o*-Amidobenzoësäure in einer Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser wurde mit einer Auflösung von 10.5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser diazotirt. Nachdem ca. 30 g schweflige Säure eingeleitet waren, wurde mit Kupfer versetzt. Beim Verdunsten der mit entwässertem Glaubersalz getrockneten, ätherischen Lösung hinterblieben 20 g Sulfinsäure, welche, aus Eisessig oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 125° bildet. Die Säure krystallisirt aus ihren Lösungen nur sehr träge aus.

0.1498 g Sbst.: 0.1886 g BaSO₄.



Um nachzuweisen, dass in unserer Substanz wirklich die *o*-Benzoë-sulfinsäure vorliegt, liessen wir nach Angaben von E. v. Meyer auf dieselbe Hydroxylamin einwirken, wobei das entsprechende Sulfamid zunächst entstehen muss, welches jedoch dann weiterhin unter Austritt von Wasser in sein inneres Anhydrid, das Saccharin, übergeht:

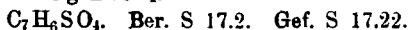


Bei 3-stündigem Erhitzen auf 110° in der Bombe erhielten wir, wie zu erwarten, intensiv süss schmeckende Krystalle, welche, wie verlangt, bei 220—222° unter Zersetzung schmolzen.

m-Benzoë-sulfinsäure. (B.)

Dieselbe wurde wie das *o*-Isomere dargestellt. Die nur sehr träge krystallisirende Substanz bildet, derbe, prismatische Krystalle (aus concentrirter alkoholischer Lösung) vom Schmp. 197—198°.

0.158 g Sbst.: 0.198 g BaSO₄.



Naphtalin-1-sulfin-4-sulfosäure. (P.)

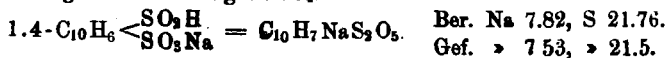
Auch in der Reihe der Naphtylaminsulfosäuren gelingt die Reaction sehr gut, und man ist dadurch in den Stand gesetzt, mit Hülfe der Sulfinsäuren durch Oxydation Sulfosäuren darstellen zu können, welche durch Sulfiren nur schwer oder garnicht zu erhalten sind.

Nach Angaben von Erdmann (Ann. d. Chem. 248, 329) liessen wir in einem geräumigen, dickwandigen Becherglase zu 250 ccm 13-procentiger Salzsäure aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig und gleichmässig einerseits eine Lösung von 60 g α -naphtionsaurem Natrium und andererseits 200 ccm einer 6-procentigen Natriumnitrit-Lösung fliessen, wobei durch Einwerfen von Eis für Kühlung gesorgt wurde.

Die Diazoverbindung scheidet sich hierbei in Form eines gelben Niederschlages aus. Nach kurzem Stehen wurde die Flüssigkeit mit schwefliger Säure gesättigt und dann Kupferpulver bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung eingetragen. Die vom Kupfer abfiltrirte Lösung wurde schliesslich mit festem Kochsalz gesättigt, wobei sich in fast quantitativer Ausbeute das saure Natriumsalz der Naphtalin-1.4-sulfosulfinsäure abschied, welches, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, farblose Blättchen bildet.

0.2297 g Sbst.: 0.0533 g Na₂SO₄.

0.1898 g Sbst.: 0.2972 g BaSO₄.



Sättigt man eine wässrige Lösung des Salzes mit gasförmiger Salzsäure, so erhält man die freie Säure, welche aus Wasser in Form glänzender, asbestähnlicher Nadeln krystallisirt.

0.1568 g Sbst.: 0.2766 g BaSO₄.

C₁₀H₈S₂O₅. Ber. S 23.5. Gef. S 24.13.

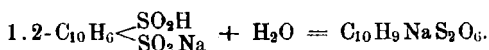
Naphtalin-1-sulfin-2-sulfosäure. (E.)

Die Diazoverbindung wurde wie soeben hergestellt und zwar gelangten zur Anwendung: 100 ccm Wasser + 10 g concentrirte Schwefelsäure. 10 g naphthylaminsulfosaures Natrium + 400 ccm Wasser. 3 g Natriumnitrit + 50 ccm Wasser. Die Sulfosulfinsäure wurde wiederum mit Kochsalz als saures Natriumsalz ausgefällt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in Form etwas gelblich gefärbter Krystalle, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1911 g Sbst.: 0.0438 g Na₂SO₄.

0.2634 g Sbst.: 0.3881 g BaSO₄.

0.3741 g Sbst. verloren 0.0233 g H₂O bei 5-stündigem Erhitzen auf 120°.



Ber. Na 7.37, S 20.51, H₂O 5.77.

Gef. » 7.43, » 20.24, » 6.22.

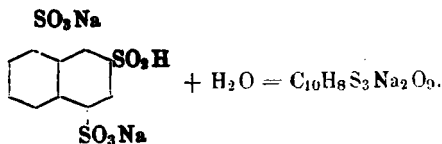
Naphtalin-2-sulfin-4-8-disulfosäure. (E.)

10 g sog. C-Säure wurden in 75 ccm Wasser gelöst, mit 10 g conc. Salzsäure versetzt und mit Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazolösung wurde dann in eine eiskalte wässrige Lösung von schwefliger Säure, die mit feinvertheiltem Kupfer versetzt war und in die schweflige Säure eingeleitet wurde, unter gutem Umrühren einfließen gelassen, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat. Nach kurzem Stehen wurde vom Kupfer abfiltrirt und die Sulfinsäure mit festem Kochsalz ausgefällt. Das in guter Ausbeute erhaltene saure Natriumsalz krystallisiert aus Wasser auf Zusatz von Alkohol in farblosen Nadeln, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1142 g Sbst.: 0.1901 g BaSO₄.

0.1518 g Sbst.: 0.0506 g Na₂SO₄.

0.4129 g Sbst. verloren 0.0164 g H₂O (8 St. auf 120°).



Ber. S 23.19, Na 11.11, H₂O 4.35.

Gef. » 22.86, » 10.8, » 3.97.

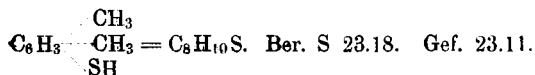
Mercaptane.

Da die Sulfinsäuren sich in glatt verlaufender Reaction leicht zu Thiophenolen reduciren lassen, so ist die beschriebene Reaction indirect auch zur Darstellung von diesen sehr geeignet. Es erwies sich als am zweckmässigsten, die Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen. Wir verfahren meistens derart, dass wir die rohe Sulfinsäure in Wasser lösten, mit einem Ueberschuss von Zinkstaub (für Sulfinsäuren der Benzolreihe durchschnittlich das Vier- bis Fünf-Fache der Säure) versetzten und dann unter Einleiten von Wasserdampf aus einem Tropftrichter etwas mehr, als die dem Zink äquivalente Menge von 30-procentiger Schwefelsäure allmählich hinzufliessen liessen. Die mit den Wasserdämpfen übergehenden Thiophenole wurden mit Aether aufgenommen, in ätherischer Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers der Rectification unterworfen. Auf diese Weise wurden in guter Ausbeute und in kurzer Zeit aus der Benzolsulfinsäure und den Toluolsulfinsäuren die schon bekannten entsprechenden Mercaptane gewonnen. Einige, noch unbekannte Mercaptane, sowie Derivate derselben mögen im Nachfolgenden beschrieben werden.

m-Xylylmercaptan. (O.)

Dasselbe wurde aus der oben beschriebenen *m*-Xylolsulfinsäure durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure gewonnen. Es bildet eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 207—208° (unc.)

0.2479 g Sbst.: 0.4174 g BaSO₄.



p-Xylylmercaptan. (O.)

Dasselbe wurde aus der oben beschriebenen *p*-Xylolsulfinsäure erhalten. Es siedet bei 205—206°.

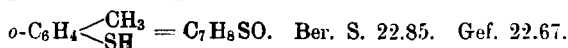
0.1976 g Sbst.: 0.3304 g BaSO₄.

C₈H₁₀S. Ber. S 23.18. Gef. 22.93.

o-Methoxythiophenol (Thioguajacol). (Bb.)

Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmen Geruche, die bei 218—219° siedet.

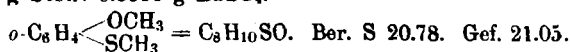
0.1771 g Sbst.: 0.2924 g BaSO₄.



Erhitzt man das Thioguajacol in einer Bombe mit alkoholischem Kali und Jodmethyl zwei Stunden auf 100°, so erhält man dessen

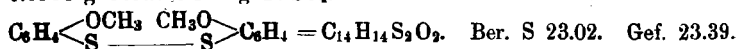
Methyläther, welcher ein bei 237° siedendes, farbloses Oel von schwach mercaptanartigem Geruch bildet.

0.2511 g Sbst.: 0.3844 g BaSO_4 .



Zur Charakterisirung wurde schliesslich noch nach der Methode von Hübner und Alsberg das entsprechende Disulfid dargestellt (Ann. d. Chem. 156, 330). Zu diesem Zwecke wurde das Thio-*guajacol* in etwas mehr, als der berechneten Menge 10-procentiger Natronlauge gelöst und dann die theoretische Menge fein gepulverten Jods hinzugefügt, wobei sich das Disulfid in krystallinischer Form abscheidet. Nachdem dasselbe durch etwas schweflige Säure entfärbt war, wurde es aus Alkohol umkrystallisirt und so in Form langer, glänzender, farbloser Nadeln vom Schmp. $119-120^{\circ}$ erhalten.

0.1544 g Sbst.: 0.263 g BaSO_4 .

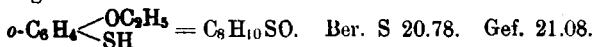


Das Disulfid löst sich in concentrirter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen mit schön dunkelgrüner Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe jedoch.

o-Aethoxythiophenol. (B.)

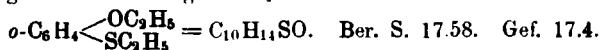
Sdp. $226-227^{\circ}$.

0.2142 g Sbst.: 0.329 BaSO_4 .



Der durch Erhitzen mit Jodäthyl in alkalischer Lösung erhaltene Aethyläther siedet bei $248-250^{\circ}$.

0.2113 g Sbst.: 0.2675 g BaSO_4



Das wie oben dargestellte Disulfid bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Nadeln vom Schmp. $89-90^{\circ}$.

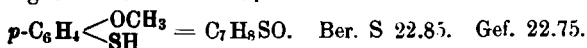
0.1348 g Sbst.: 0.208 g BaSO_4 .



p-Methoxythiophenol. (K.)

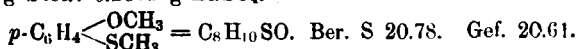
Sdp. 227° .

0.178 g Sbst.: 0.2956 BaSO_4 .



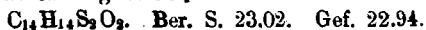
Der neutrale Dimethyläther siedet bei $239-240^{\circ}$.

0.178 g Sbst.: 0.2678 g BaSO_4 .



Das Disulfid bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Nadeln vom Schmp. $44-45^{\circ}$.

0.149 g Sbst.: 0.249 g BaSO_4 .



p-Aethoxythiophenol. (K.)

Sdp. 238°.

0.181 g Sbst.: 0.2752 g BaSO₄. $p\text{-C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}$. Ber. S 20.78. Gef. 20.82.

Der neutrale Diäthyläther hat einen Siedepunkt von 259—260°.

0.194 g Sbst.: 0.246 g BaSO₄. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{SO}$. Ber. S 17.58. Gef. 17.4.

Das Disulfid krystallisirt aus Alkohol in Form derber, glänzender Nadeln vom Schmp. 48—49°.

0.0718 g Sbst.: 0.109 g BaSO₄. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 20.91. Gef. 20.8.

Methoxythiokresol. (Bd.)

Dasselbe wurde durch Reduction der oben beschriebenen Methoxytoluolsulfinsäure gewonnen. Sdp. 244—245°.

0.205 g Sbst.: 0.3086 g BaSO₄. $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{SH} \end{matrix} = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}$. Ber. S 20.78. Gef. 20.67.

Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, in Form langer farbloser Nadeln vom Schmp. 31.5°.

0.1168 g Sbst.: 0.1607 g BaSO₄. $\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{SCH}_3 \end{matrix} = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{SO}$. Ber. S 19.05. Gef. 18.89.

Das Disulfid bildet glänzende Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 64.5°.

0.1217 g Sbst.: 0.1839 g BaSO₄. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. S 20.91. Gef. 20.71.

Thiosalicylsäure. (Bd.)

In eine Lösung von 20 g *o*-Benzoësulfinsäure in 200 g Wasser, welche mit 100 g concentrirter Salzsäure versetzt war, wurden ca. 100 g Zinkstaub eingetragen, wobei sich eine reichliche Menge eines flockigen Niederschlages bildete. Nach dem Abfiltriren wurde sowohl Niederschlag wie Filtrat ausgeäthert. Da der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende Rückstand offenbar aus einem Gemisch der gewünschten Thiosalicylsäure mit der unten zu beschreibenden Dithiosalicylsäure bestand, so wurde derselbe zum Zweck vollständiger Reduction in 100 g Alkohol gelöst, in die Lösung etwa 30 g gasförmige Salzsäure geleitet und dann unter Kühlung 50 g Zinkstaub eingetragen. Nach dem Abfiltriren wurde der grösste Theil des Alkohols bei etwa 50° verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ziemlich reine Thiosalicylsäure (10 g) abschied. Durch Umkrystallisiren aus viel Wasser wurde dieselbe in Form gelber, pris-

matischer Krystalle vom Schmp. 164—165° erhalten. Die gleiche Substanz ist bereits von Gräbe und Aulich durch Reduction der sogenannten Dithiosalicylsäure, sowie von List und Stein (diese Berichte 31, 1666) durch Reduction des labilen Chlorides der *o*-Sulfobenzoëssäure erhalten worden. Das von uns erhaltene Präparat zeigte den Angaben der erstgenannten Forscher entsprechend einen scharfen Schmelzpunkt.

0.1945 g Sbst.: 0.2961 g BaSO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix} = \text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_2$. Ber. S 29.8. Gef. S 20.91.

Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktsmethode:

Subst.: 0.2584 g bzw. 0.259 g.

Lösungsmittel: 16.706 g Eisessig.

Depression: 0.408° bzw. 0.443°.

Mol.-Gew. Ber. 154. Gef. 149 bzw. 140.

Das Natriumsalz wurde durch gelindes Erwärmen äquivalenter Mengen von Säure und Natriumbicarbonat unter Zusatz von etwas Wasser erhalten. Es scheidet sich beim Stehen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in Form grosser, gelblich gefärbter, rautenförmiger Tafeln ab.

0.198 g Sbst.: 0.2598 g BaSO₄.

0.1834 g Sbst.: 0.0736 g Na₂SO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COONa} \\ \text{SH} \end{smallmatrix} = \text{C}_7\text{H}_5\text{SNaO}_2$. Ber. S 18.0, Na 13.1.
Gef. » 18.02, » 13.0.

Der Methyläther entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine siedende, methylalkoholische Lösung der Säure. Er siedet bei 252° und bildet ein farbloses Oel, welches einen angenehmen, nur sehr schwach an Thiophenole erinnernden Geruch besitzt.

0.211 g Sbst.: 0.2906 g BaSO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{SH} \end{smallmatrix} = \text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_2$. Ber. S 19.05. Gef. S 19.04.

Sogenannte Dithiosalicylsäure. (Bd. u. O.)

Sowohl bei der Darstellung der *o*-Benzoësulfinssäure wie der Thiosalicylsäure entsteht stets nebenher in geringer Menge eine schwer lösliche Säure vom Schmp. 289°, welche früher als die wahre Thiosalicylsäure angesehen wurde, jedoch neuerdings als Dithiosalicylsäure oder besser als *o*-*o*-Dicarbonsäure des Phenyldisulfides bezeichnet wird. Kocht man z. B. die bei der Darstellung der Sulfinssäure vom Kupferniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit einige Zeit, so scheiden sich reichliche Mengen der Dithiosalicylsäure ab, indem die noch vorhandene schweflige Säure die Sulfinssäure zu dem entsprechenden Disulfid reducirt.

Zweckmässiger erhält man die Säure auf folgende Weise: 6 g *o*-Benzoësulfinsäure werden in 50 g Wasser unter Erwärmen gelöst und heiss mit einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in 20 g concentrirter Salzsäure versetzt. Die in reichlicher Menge abgeschiedene Dithiosalicylsäure wird aus Alkohol umkrystallisirt und so in Form derber Prismen vom Schmp. 289° erhalten.

0.1446 g Sbst.: 0.288 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

0.1818 g Sbst.: 0.2754 g BaSO₄.

S₂(C₆H₄.COOH)₂ = C₁₂H₁₀S₂O₄. Ber. C 54.9, H 3.26, S 20.9.

Gef. » 54.32, » 3.65, » 20.8.

Da die Molekulargewichtsbestimmung mit der freien Säure Schwierigkeiten bereitete, so haben wir deren Aethyläther dargestellt, welcher leicht durch Erhitzen der Säure mit alkoholischer Salzsäure zu erhalten ist und, aus Lignoïn umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmp. 118° bildet. (List und Stein 119–120°.)

0.1012 g Sbst.: 0.221 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

0.1176 g Sbst.: 0.1532 g BaSO₄.

C₁₈H₁₈S₂O₄. Ber. C 59.6, H 4.97, S 17.65.

Gef. » 59.56, » 5.22, » 17.89.

Eine nach der Gefrierpunktmethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die folgenden Werthe:

Subst.: 0.159 g; Lösungsmittel: 10 g Benzol; Depression: 0.215°.

» 0.4434 g; » 10 g » » 0.56°.

C₁₈H₁₈S₂O₄. Mol.-Gew. Ber. 362. Gef. 369, 387.

Es folgt daraus mit Sicherheit, dass die Dithiosalicylsäure die oben angenommene Formel besitzt.

Die Beziehungen zur monomolekularen Thiosalicylsäure folgen fernerhin noch aus den folgenden Versuchen: Oxydirt man den oben beschriebenen Methylester der wahren Thiosalicylsäure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man den Dimethylester der bimolekularen Dithiosalicylsäure. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man die Dithiosalicylsäure mit methylalkoholischer Salzsäure erhitzt. In beiden Fällen erhält man einen Ester, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe Prismen vom Schmp. 134° bildet (nach Aulich 130.7°).

0.249 g Sbst.: 0.3572 g BaSO₄.

C₁₈H₁₄S₂O₄. Ber. S 19.16. Gef. S 19.4.

Mol.-Gewichtsbestimmung: Sbst.: 0.2706 g; Lösungsmittel: 16.913 g Eisessig; Depression: 0.205°.

Mol.-Gew. Ber. 334. Gef. 311.

m-m-Dicarbonsäure des Phenyldisulfides. (B.)

Reducirt man die oben beschriebene *m*-Benzoësulfinsäure mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man die sogen. *m*-Dithiooxybenzoësäure vom Schmp. 242°. Um die bimolekulare Natur der bereits bekannten

Säure zu erweisen, haben wir das Molekulargewicht derselben bestimmt.

Substanz	1. 0.2054 g;	2. 0.62 g;	3. 1.623 g.
Lösungsmittel	1. 12.606 g;	2. 17.76 g;	3. 14.46 g Eisessig.
Depression	1. 0.212°	2. 0.455°	3. 1.455°.
Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. 1.	299.6	2. 299.5	3. 302.

1-Thionaphtol-4-sulfosäure. (P.)

Erhitzt man das oben beschriebene naphthalin-1-sulfin-4-sulfosaure Natrium mit Zinn und Salzsäure, so erhält man durch Aussalzen mit Kochsalz das saure Natriumsalz der 1-Thionaphtol-4-sulfosäure, welches, aus Wasser umkrystallisirt, gelblich gefärbte Nadeln bildet.

0.2062 g Sbst.: 0.3646 g BaSO₄.

0.2124 g Sbst.: 0.056 g Na₂SO₄.

1,4 - C₁₀H₆ < $\begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ — C₁₀H₇S₂NaO₃. Ber. S 24.43, Na 8.77.

Gef. » 24.28, » 8.53.

Versetzt man die alkalische Lösung des Salzes mit Diazobenzolchlorid, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Da derselbe beim Erhitzen Stickstoff abgibt, so liegt in demselben kein Azofarbstoff vor; die Combination ist vielmehr am Schwefel eingetreten.

Führt man die Reduction in concentrirter Lösung aus, so erhält man beim längeren Erhitzen einen in der Wärme sich abscheidenden citronengelben Niederschlag, welcher das Zinnoxidulsalz der Thionaphtolsulfosäure darstellt und aus verdünnter Salzsäure in Form gelber Blätter krystallisirt.

0.171 g Sbst.: 0.0402 g SnS.

(C₁₀H₆ < $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$)₂Sn. Ber. Sn 18.44. Gef. Sn 18.53.

1-Thionaphtol-2-sulfosäure. (E.)

Das Zinnsalz dieser Säure wurde aus der Naphthalin-1-sulfin-2-sulfosäure genau wie soeben beschrieben dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, in Form gelber Nadeln.

0.0670 g Sbst.: 0.0986 g BaSO₄.

0.3048 g Sbst.: 0.0703 g SnO₂.

C₂₀H₁₂S₄O₆Na₂Sn. Ber. S 20.0, Sn 18.44.

Gef. » 20.21, » 18.14.

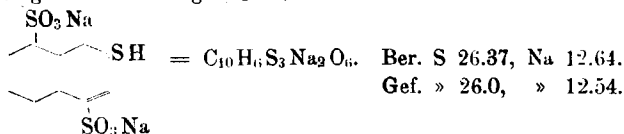
2-Thionaphtol-4-8-disulfosäure. (E.)

Erhitzt man die oben erhaltene Naphthalin-2-sulfin-4-8-disulfosäure mit Zinn und Salzsäure, so scheidet sich nach dem Einengen ein Zinnsalz ab, aus dem durch Lösen in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt wurde. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelzinn scheidet sich beim Eindampfen das reine Natrium-

salz der Thionaphtoldisulfosäure ab, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde.

0.1353 g Sbst.: 0.256 g BaSO₄.

0.1082 g Sbst.: 0.0419 g Na₂SO₄.



Dass in dem Körper ein Derivat des Thionaphtols vorliegt, ergibt sich daraus, dass die Substanz sich mit Diazoverbindungen combinirt. Die Combination findet jedoch nicht am Kern, sondern am Schwefel statt.

Sulfosäuren.

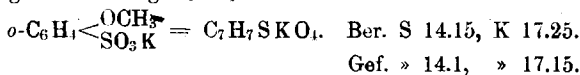
Einen Theil der oben beschriebenen Sulfinsäuren haben wir in alkalischer Lösung einer Oxydation mit Permanganat unterworfen, um einerseits sich widersprechende Literaturangaben richtig zu stellen, sowie andererseits, um besonders in der Reihe des Naphtalins Sulfosäuren darzustellen, welche bislang nur schwierig oder garnicht zu gewinnen waren. Zum Zweck der Oxydation wurde eine Lösung der reinen Sulfinsäure in reiner Pottasche mit einem geringen Ueberschuss von Permanganat auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der Ueberschuss des Permanganates durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt war, wurde vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingeeengt. Die Sulfochloride wurden in bekannter Weise aus dem Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Die Amide, Anilide und Phenylhydrazide wurden durch Erhitzen der Chloride mit Ammoniumcarbonat, Anilin bezw. Phenylhydrazin erhalten.

o-Anisolsulfosäure. (K.)

Das Kaliumsalz bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln.

0.109 g Sbst.: 0.112 g BaSO₄.

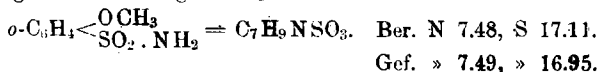
0.2355 g Sbst.: 0.09 g K₂SO₄.



Das Amid krystallisirt aus Wasser in prächtigen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 169—170° (Shober¹⁾ giebt 169° an; die früheren Angaben von 108 bezw. 113° sind unrichtig).

0.1536 g Sbst.: 10.5 ccm N (27°, 754.5 mm).

0.133 g Sbst.: 0.1642 g BaSO₄.



¹⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 858.

Das Anilid scheidet sich aus Alkohol in Form glänzender Tafeln vom Schmp. 161° ab.

0.1154 g Sbst.: 5.65 ccm N (23°, 756 mm).

0.1148 g Sbst.: 0.1014 g BaSO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} = \text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$. Ber. N 5.32, S 12.16.

Gef. » 5.48, » 12.1.

o-Phenetolsulfosäure. (K.)

Kaliumsalz. Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol.

0.135 g Sbst.: 0.13 g BaSO₄.

0.204 g Sbst.: 0.074 g K₂SO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix} = \text{C}_8\text{H}_9\text{SKO}_4$. Ber. S 13.33, K 16.25.

Gef. » 13.25, » 16.29.

Chlorid. Aus Ligroin perlmutterglänzende Tafeln vom Schmp. 65–66°.

0.1704 g Sbst.: 0.1798 g BaSO₄, 0.1118 g AgCl.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix} = \text{C}_8\text{H}_9\text{SClO}_3$. Ber. S 14.51, Cl 16.09.

Gef. » 14.5, » 16.19.

Amid: Aus Wasser lange Nadeln vom Schmp. 163°. Die von Lagai (diese Berichte 25, 1837) bezüglich des Chlorides und Amides gemachten Angaben können wir nicht bestätigen.

0.153 g Sbst.: 9.8 ccm N (28°, 757 mm).

0.161 g Sbst.: 0.1861 g BaSO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix} = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSO}_3$. Ber. N 6.96, S 15.92.

Gef. » 7.0, » 15.9.

Anilid: Aus Alkohol grosse Tafeln vom Schmp. 158°.

0.1264 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 760 mm).

0.144 g Sbst.: 0.1208 g BaSO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_5\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} = \text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NSO}_3$. Ber. N 5.05, S 11.55.

Gef. » 5.19, » 11.45.

Phenylhydrazid: Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 132–133°.

0.1396 g Sbst.: 12.4 ccm N (28°, 756 mm).

0.137 g Sbst.: 0.109 g BaSO₄.

$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} = \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_3$. Ber. N 9.58, S 10.95.

Gef. » 9.69, » 10.94.

p-Anisolsulfosäure. (K.)

Kaliumsalz: Aus Alkohol büschelförmig gruppierte Nadeln.

0.1347 g Sbst.: 0.1388 g BaSO₄.

0.1891 g Sbst.: 0.0723 g K₂SO₄.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{SKO}_4$. Ber. S 14.15, K 17.25.

Gef. » 14.13, » 17.17.

Amid: Aus Wasser centimeterlange, glänzende Nadeln vom Schmp.

116°.

0.142 g Sbst.: 9.8 ccm (26°, 748 mm).

0.1386 g Sbst.: 0.1653 g BaSO₄.

C₇H₉NSO₃. Ber. N 7.43, S 17.11.

Gef. » 7.53, » 16.99.

Anilid: Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 110—111°.

0.1344 g Sbst.: 6.65 ccm N (25°, 748 mm).

0.152 g Sbst.: 0.134 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃NSO₃. Ber. N 5.32, S 12.16.

Gef. » 5.42, » 12.1.

p-Phenetolsulfosäure. (K.)

Kaliumsalz: Aus Alkohol glänzende Nadeln.

0.167 g Sbst.: 0.161 g BaSO₄.

0.19 g Sbst.: 0.0685 g K₂SO₄.

C₈H₉SKO₄. Ber. S 13.33, K 16.25.

Gef. » 13.3, » 16.18.

Die bezüglich des Chlorides, Amides und Anilides von Lagai gemachten Angaben (36.5°, 149°, 84° Schmp.) können wir bestätigen.

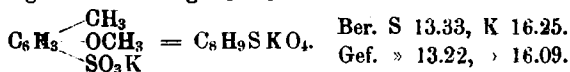
Methoxytoluolsulfosäure. (Bd.)

Dieselbe wurde aus der oben beschriebenen Sulfinsäure durch Oxydation erhalten.

Kaliumsalz: Aus Wasser, unter Zusatz von Alkohol, glänzende Blätter.

0.1674 g Sbst.: 0.1621 g BaSO₄.

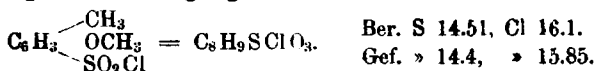
0.1467 g Sbst.: 6.0536 g K₂SO₄.



Chlorid: Aus Ligroin flache Nadeln vom Schmp. 67—67.5°.

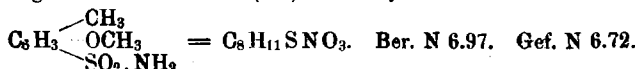
0.1485 g Sbst.: 0.1563 g BaSO₄.

0.1352 g Sbst.: 0.0878 g AgCl.



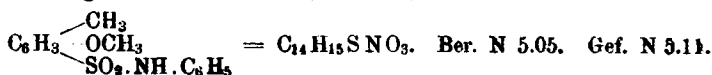
Amid: Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1769 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 760 mm).



Anilid: Aus Alkohol flache breite Nadeln vom Schmp. 163°.

0.1596 g Sbst.: 7 ccm N (16°, 760 mm).



1.4-Naphtalindisulfosäure. (P.)

1.4-Naphtalindisulfosäure, welche nicht durch Sulfuriren des Naphtalins erhalten werden kann, ist von Armstrong und Wynne (diese Berichte 27, Ref. 81) aus der Diazoverbindung der α -Naphtionsäure nach der Leuckart'schen Methode erhalten worden. Viel leichter gelangt man zu der Säure, indem man die oben beschriebene Naphtalin-1-sulfon-4-sulfosäure mit Permanganat oxydirt. Beim Sättigen mit Kochsalz fällt das Natriumsalz in kleinen Krystallen in guter Ausbeute aus. Das daraus dargestellte Chlorid schmolz, wie von den obengenannten Forschern angegeben, bei 160°.

Das Amid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nadeln vom Schmp. 273°.

0.1946 g Subst.: 15.9 ccm N (13.5°, 761.5 mm).

1.4-C₁₀H₈ < $\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ = C₁₀H₁₀N₂S₂O₄. Ber. N 9.79. Gef. N 9.74.

Anilid: Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 179°.

0.1626 g Subst.: 8.6 ccm N (14°, 760 mm).

1.4-C₁₀H₆ < $\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ = C₂₂H₁₈N₂S₂O₄. Ber. N 6.39. Gef. N 6.22.

1.2-Naphtalindisulfosäure. (P.)

Dieselbe entsteht in guter Ausbeute durch Oxydation der oben beschriebenen Naphtalin-1-sulfon-2-sulfosäure. Mit Phosphorpentachlorid erhält man, den Angaben Armstrong's entsprechend, kein Chlorid, sondern das Anhydrid, welches, aus Benzol umkrystallisirt, wohlausgebildete, farblose Prismen vom Schmp. 198–199° bildet.

0.1496 g Subst.: 0.2604 g Ba SO₄.

1.2-C₁₀H₆ < $\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}$ > O = C₁₀H₆S₂O₅. Ber. S 23.7. Gef. S 23.9.

1.4.8-Naphtalintrisulfosäure. (E.)

Um zu zeigen, wie man mit Hülfe der Sulfinsäure-Reaction in der Reihe des Naphtalins die verschiedensten Sulfosäuren aufbauen kann, haben wir noch den folgenden complicirteren Fall untersucht:

20 g des wie oben dargestellten sauren naphtalin-1.4-disulfosauren Natriums wurden mit 120 g concentrirter Schwefelsäure angerieben, worauf wir langsam unter beständigem Umrühren 12 g concentrirte Schwefelsäure, die 25 pCt. rauchende Salpetersäure enthielt, zufließen liessen und zwar so, dass die Temperatur 10–15° nicht überstieg. Das Reactionsgemisch liessen wir an einem kühlen Ort einen Tag lang stehen und fügten dann so viel Wasser hinzu, bis klare Lösung eintrat, wozu etwa das doppelte Volumen Wasser nöthig war. Um den in der schwefelsauren Lösung sich befindenden Nitrokörper zu dem betreffenden Amin zu reduciren, wurde Salzsäure und die berechnete Menge Zinnchlorür (20 g) zugesetzt und auf dem Wasser-

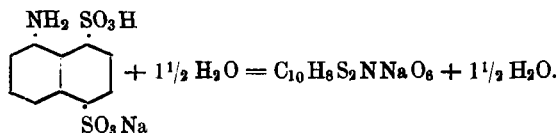
bade ca. eine Stunde lang erwärmt. Der schwer lösliche Amidokörper schied sich nach einiger Zeit schon in der Wärme in reichlicher Menge in glänzenden Krystallen ab. Er wurde abgesaugt, mit Wasser mehrmals ausgewaschen und auf Thon gepresst. Aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren, wurde er umkrystallisirt. Das so erhaltene saure naphtalin-8-amido-1-4-disulfosaure Natrium krystallisirt mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser in schön ausgebildeten, etwas bräunlich gefärbten Würfeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.1894 g Sbst.: 6.5 ccm N (23° , 750 mm).

0.189 g Sbst.: 0.2478 g BaSO_4 .

0.2962 g Sbst.: 0.0572 g Na_2SO_4 .

0.2002 g Sbst. verloren 0.0158 g H_2O (5 Stunden auf 120° erhitzt).



Ber. N 3.97, S 18.18, Na 6.53, H_2O 7.67.

Gef. » 3.82, » 18.00, » 6.24, » 7.89.

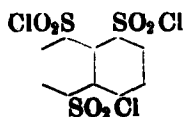
Um die Stellung der Amidogruppe zu bestimmen, wurde die Säure nach den Angaben Friedländer's (diese Berichte 26, 3028; 30, 51) mit Natriumamalgam reducirt.

5 g des Amidokörpers wurden unter Zusatz von neutralem, schwefligsaurem Natrium in Wasser gelöst und unter fortwährendem Einleiten von schwefliger Säure mit 120 g 5-procentigem Natriumamalgam, das allmählich zugesetzt wurde, auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Soda neutralisirt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der noch braune Rückstand mit Wasser versetzt und das Naphtylamin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das aus Ligroin in schönen Nadeln krystallisirende Naphtylamin zeigte den Schmelzpunkt 50° und wurde, um es noch weiter zu charakterisiren, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in α -Acetnaphtalid umgewandelt, das den Schmelzpunkt 159° ergab, womit bewiesen ist, dass die Nitrogruppe in α -Stellung eingetreten ist.

Um zur Trisulfosäure zu gelangen, wurde das naphtylamindisulfosaure Natrium in salzsaurer Lösung diazotirt und wie oben mit schwefliger Säure und Kupferpulver behandelt. Es trat hierbei eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, ein Beweis, dass der Diazorest durch die Sulfingruppe SO_3H ersetzt wurde.

Das vom Kupfer abgesaugte Filtrat wurde mit fein gepulvertem Kochsalz ausgesalzen, wobei sich das sulfinsaure Salz nach längerer

Zeit ausschied. Dasselbe war in Wasser so leicht löslich, dass es für die Analyse nicht genügend rein erhalten werden konnte. Ebenso verhielt sich die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellte Trisulfosäure, die mit Phosphorpentachlorid ein Trisulfochlorid lieferte, das in schönen, drusenartig gruppierten Nadeln vom Schmp. 156–157° krystallisierte und der Analyse nach der Formel



entsprach.

Da es uns nur darauf ankam, die Durchführbarkeit der Reaction nachzuweisen, so haben wir die einzelnen Körper nicht näher untersucht.

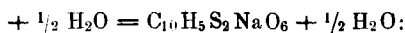
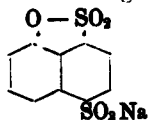
8.1-Naphtosulton-4-sulfosäure. (P.)

4 g naphtalin-8-amido-1.4-disulfosaures Natrium wurden in 60 g Wasser unter Zufügen von 3 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach dem Erkalten wurde unter Kühlung eine Lösung der zur Diazotirung erforderlichen Menge von 1 g Natriumnitrit in 10 g Wasser zugefügt. Der in Lösung sich befindende Diazokörper wurde auf dem Wasserbade verkocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Hierauf wurde die Lösung filtrirt und eingeeengt, wobei sich das 8.1-naphtosulton-4 sulfosaure Natrium in schönen langen Nadeln abschied, welche nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und verwirrt beim Liegen an der Luft.

0.161 g Sbst.: 0.241 g BaSO_4 .

0.1682 g Sbst.: 0.038 g Na_2SO_4 .

0.1996 g Sbst. verloren 0.0044 g Wasser (5 Std. auf 120° erhitzt).



Ber. S 20.18, Na 7.25, H_2O 2.83 pCt.

Gef. » 20.5, » 7.31, » 2.2 »

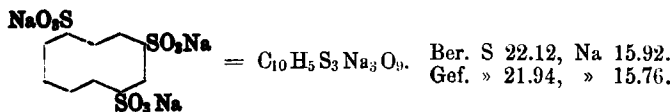
Bei der Reduction mit Natriumamalgam wurde α -Naphtol erhalten.

Naphtalin-2.4.8(=1.3.5)-trisulfosäure. (E.)

Dieselbe wurde durch Oxydation der oben erhaltenen Naphtalin-2-sulfon-4.8-disulfosäure gewonnen. Das Natriumsalz bildet aus Alkohol umkrystallisirt, schöne farblose Nadeln.

0.1028 g Sbst.: 0.1599 g BaSO₄.

0.3192 g Sbst.: 0.1602 g Na₂SO₄.



Das Sulfochlorid krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Lignoïn in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmp. 146°.

0.1888 g Sbst.: 0.3106 g BaSO₄, 0.1911 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_2\text{Cl})_3 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{S}_3\text{Cl}_3\text{O}_6.$ Ber. S 22.67, Cl. 25.15.
Gef. » 22.6, » 25.0.

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche wurden von den HHrn. Bamberg (Bb.), Beck (B.), Berendes (Bd.), Eger, Feurstein, Kreuder, Oberländer und Paradeis ausgeführt. Aus den hinter den einzelnen Ueberschriften befindlichen Buchstaben ist zu ersehen, wer von den genannten Herren den betreffenden Versuch ausgeführt hat.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

171. Eug. Bamberger: Erwiderung.

Dialkylaniline lassen sich nach Ermittlung von Tschirner und mir¹⁾ durch Wasserstoffhyperoxyd in Oxyde, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, verwandeln. Wolffenstein, welcher früher gemeinsam mit Wernicke²⁾ nachgewiesen hatte, dass die von Merling aus gewissen Piperidin- (und anderen, aliphatisch functionirenden) Basen erhaltenen Oxydationsproducte Aminoxyde sind, betrachtet unsere Publication als einen Eingriff in seine Rechte³⁾. Wie mir scheint — mit Unrecht:

Ich habe die Versuche mit Tschirner vollständig unabhängig von W. und unbeeinflusst von ihm — eigene Wege gehend — ausgeführt; ohne Causalzusammenhang mit dem Arbeitsgebiet des genannten Forschers sind dieselben aus unseren früheren Studien über Anilinoxydation hervorgegangen, welche wir im gleichen Heft⁴⁾ wie W. und ohne Kenntniss seiner Experimente veröffentlicht haben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 342.

²⁾ Diese Berichte 31, 1553.

³⁾ Diese Berichte 32, 688.

⁴⁾ Wolffenstein-Wernicke's Arbeit erschien diese Berichte 31, 1553, unsere diese Berichte 31, 1552. Zu welcher Zeit W. die seinige in Berlin vortrug (er führt das Datum an), ist doch gleichgültig, da mir dieselbe erst durch den Druck bekannt wurde. Ebenso belanglos ist (nach den Dar-