

# 552. A. Binz und Th. Marx: Zur Kenntnis des Hydrosulfits. IV<sup>1)</sup>.

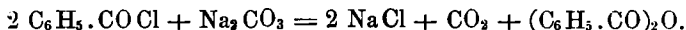
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1907.)

Die Chemie des Hydrosulfits gleicht in ihrer Entwicklung der des Formaldehyds: in beiden Fällen haben glänzende technische Arbeiten die früher schwer zugänglichen Substanzen auf den Markt gebracht, und damit erst ist die gründliche Erforschung aller der Reaktionen möglich geworden, deren jene interessanten Körper fähig sind. —

Die hier mitgeteilten Versuche betreffen zunächst die Einwirkung von Hydrosulfit auf Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid gibt mit Kaliumoxalat<sup>2)</sup>, Natriumnitrit<sup>3)</sup>, Soda<sup>4)</sup>, also mit leicht zerlegbaren Salzen, Benzoessäureanhydrid, z. B.:



Die letztgenannte Reaktion verläuft besonders glatt bei Anwesenheit von Pyridin.

Natriumhydrosulfit wirkt zum Teil ebenso wie Oxalat, Nitrit und Soda, indem sowohl bei Anwesenheit wie bei Abwesenheit von Pyridin Benzoessäureanhydrid entsteht. Zum Teil aber verläuft die Reaktion anders als mit jenen Salzen; es bilden sich nämlich noch drei weitere Körper: aus Benzoylchlorid allein Benzoyldisulfid; aus Benzoylchlorid und Pyridin außer dem Benzoyldisulfid noch eine schöne, in rubinroten Nadeln krystallisierende Base, der wahrscheinlich die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$  zukommt, und eine hochmolekulare gelbe Verbindung, die sich durch Erwärmen mit verschiedenen Reagenzien in die rote Base überführen läßt.

Bei Reaktionen des Hydrosulfits ist nach den bisherigen Erfahrungen stets anzunehmen, daß die Substanz sich teils als Sulfoxylat, teils als Sulfit äußert<sup>5)</sup>. Wir studierten darum zum Vergleich mit der Wirkung des Hydrosulfits auch das bisher noch nicht untersuchte

<sup>1)</sup> Die III. Mitteilung siehe diese Berichte **38**, 3830 [1905].

<sup>2)</sup> Gerhardt, Ann. d. Chem. **87**, 73.

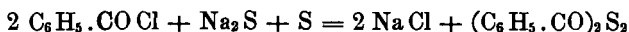
<sup>3)</sup> Minunni und Caberti, diese Berichte **24**, Ref. 371 [1891].

<sup>4)</sup> Deninger, Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 479 [1894].

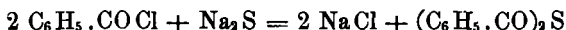
<sup>5)</sup> So z. B. in der Reaktion mit Dimethylsulfat. Die Ansicht von Grandmougin (diese Berichte **39**, 3564 [1906]), daß dieses nicht veresternd auf Hydrosulfit wirkt, sondern von ihm zu Dimethylsulfon reduziert werde, steht unseres Erachtens mit der bekannten Reaktionsweise des Dimethylsulfats nicht in Einklang.

Verhalten von Natriumsulfit gegen Benzoylchlorid und gegen letzteres plus Pyridin.

Die Resultate waren folgende: Benzoyldisulfid entsteht nicht mit Sulfit, sondern nur mit Hydrosulfit. Dieses ist also eine Sulfoxylation, wobei es indessen noch zweifelhaft erscheint, ob unzersetzte Sulfoxylatkomplexe zur Geltung kommen. Da sich stets Schwefel abscheidet, so ist es wohl möglich, daß dieser eine Rolle spielt. Zwar läßt Schwefel Benzoylchlorid selbst bei 230° noch unverändert <sup>1)</sup>, er könnte aber den Sulfoxylatteil des Hydrosulfits ähnlich wie in wäßriger Lösung <sup>2)</sup> unter Bildung von Schwefelnatrium zerstören und somit die Reaktion



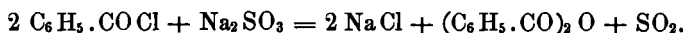
veranlassen. Diese würde der von Fromm <sup>3)</sup> gefundenen Reaktion



analog sein.

Benzoessäureanhydrid, die rote und die gelbe Base bilden sich sowohl unter dem Einfluß von Hydrosulfit als auch von Sulfit. Hier kommt also beim Hydrosulfit lediglich der Sulfitcharakter zur Geltung.

Das Entstehen von Benzoessäureanhydrid reiht sich den eingangszitierten Vorgängen an:



Neu dagegen ist das Auftreten der roten und der gelben Substanz, die sich bei Gegenwart von Pyridin bilden. Man erhält sie auch beim Behandeln von Benzoylchlorid und Pyridin mit Schwefeldioxyd an Stelle von Sulfit resp. Hydrosulfit.

Die rote Substanz ist sehr schwer verbrennlich, und die Bestimmungen des Molekulargewichts ergaben Werte von nicht durchaus befriedigender Schärfe. Aus diesen Gründen bedarf die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$  noch der Bestätigung. Soviel aber erscheint durch die Analysen als festgestellt, daß zwei, vielleicht aufgespaltene Pyridinreste und ein Schwefelatom mit einander verbunden sind, und zwar ohne daß der Sauerstoff des Schwefeldioxyds im Molekül ist. Die Rolle des Benzoylchlorids bei der Reaktion ist nicht aufgeklärt. Vielleicht liefert es ein Kohlenstoffatom beim Aufbau der Base. Es gelang nicht, es durch andere Säurechloride zu ersetzen. Die Hauptmenge des Benzoylchlorids wurde stets in Form von Benzoessäure wiedergefunden.

Noch schwieriger als die Untersuchung der roten Substanz war die der gelben. Die Analysen stimmen auf die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_6$ ,

<sup>1)</sup> Prinz, Ann. d. Chem. **223**, 363.

<sup>2)</sup> A. Binz, diese Berichte **38**, 2051 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **40**, 2862 [1907].

indessen haben wir für die Einheitlichkeit der Substanz keine Gewähr, da sie sich nicht umkrystallisieren läßt. Von den gebräuchlichen Solvenzien wird sie entweder nicht aufgenommen, oder aber in die rote Base umgewandelt.

Auf einen komplizierten Bau der neuen geschwefelten Pyridinderivate läßt der Umstand schließen, daß sie gegen  $250^{\circ}$  schmelzen, während die von Marckwald, Klemm und Trabert dargestellten Substanzen  $C_5H_5NS$  und  $(C_5H_4NS)_2$  die Schmelzpunkte  $125^{\circ}$  und  $58^{\circ}$  haben <sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

#### I. Benzoylchlorid und Hydrosulfit.

500 g technisches Benzoylchlorid wurden mit 250 g Hydrosulfitpulver B. A. S. F. (die Titration mit Ferricyankalium ergab 88.2 %  $Na_2S_2O_4$ ) zwei Stunden unter Rühren im Glycerinbad gekocht. Es entweicht Schwefeldioxyd. Das Gemisch wird heiß filtriert und im Vakuum vom überschüssigen Benzoylchlorid befreit. Der erstarrte Rückstand beträgt nach dem Auswaschen mit kaltem Ligroin 150 g. Die entstandene Benzoesäure <sup>2)</sup> wird durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge bei  $50^{\circ}$  entfernt. Der so gereinigte Rückstand bestand hauptsächlich aus Benzoesäureanhydrid, das mit Äther aufgenommen wurde und annähernd den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Etwas Schwefel haftete trotz wiederholten Umkrystallisierens hartnäckig an <sup>3)</sup>. Seine Menge ergab sich zu 1.59 und 1.75 %.

Nach Lösen des Benzoesäureanhydrids in Äther blieben etwa 6 g Benzoyldisulfid zurück. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylal mit Tierkohle  $132^{\circ}$  unter Rotfärbung.

0.1562 g Sbst.: 0.3497 g  $CO_2$ , 0.0443 g  $H_2O$ . — 0.1380 g Sbst. mit Soda und Salpeter verschmolzen: 0.2370 g  $BaSO_4$ . — 0.1460 g Sbst.: 0.2428 g  $BaSO_4$ .

$(C_6H_5.CO)_2S_2$ . Ber. C 61.31, H 3.64, S 23.36.

Gef. » 61.06, » 3.17, » 23.40, 22.83.

#### II. Benzoylchlorid, Pyridin und Natriumhydrosulfit.

100 g reines Benzoylchlorid wurden in einem geräumigen Kolben mit 60 g Hydrosulfit und dann mit 100 g reinem Pyridin vermischt. Selbsterwärmung, Schäumen und Entweichen von Schwefeldioxyd.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1556 [1900].

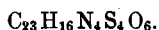
<sup>2)</sup> Vermutlich findet die Reaktion statt:  $C_6H_5.COCl + Na_2SO_3 = NaCl + SO_2 + C_6H_5.CO_2Na$ .

<sup>3)</sup> Analogiefälle s. E. Fromm und H. Höller, diese Berichte **40**, 2981 [1907].

Nach einstündigem Digerieren wurde das Ganze zur Entfernung des Anorganischen in 1 l Wasser gegossen. Der beim Filtrieren bleibende Rückstand gab nach dem Trocknen im Vakuum und Extrahieren mit Ligroin etwa 22 g Benzoesäureanhydrid, 8 g Benzoyldisulfid und 6 g Benzoesäure, die wie bei I getrennt wurden.

Das in Ligroin nicht Lösliche (5 g) stellte eine gelbe, kleinkrySTALLINISCHE Masse dar. Schmelzpunkt nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser und siedendem Alkohol  $242^{\circ}$  unter Zersetzung.

0.1344 g Sbst.: 0.2377 g  $\text{CO}_2$ , 0.0340 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1036 g Sbst.: 0.1820 g  $\text{CO}_2$ , 0.0274 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1544 g Sbst.: 13.4 ccm N ( $20.5^{\circ}$ , 770 mm). — 0.2076 g Sbst.: 17.8 ccm N ( $19^{\circ}$ , 770 mm). — 0.1558 g Sbst. mit Soda und Salpeter verschmolzen: 0.2554 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1420 g Sbst.: 0.2288 g  $\text{BaSO}_4$ .

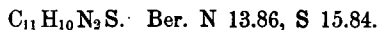


Ber. C 48.21, H 2.80, N 9.81, S 22.40, O 16.77.

Gef. » 48.23, 47.90, » 2.83, 2.95, » 10.04, 9.98, » 22.52, 22.12, » 16.63, 17.05.

Die Substanz löst sich in den gewöhnlichen Solvenzien nicht. Erwärmt man sie aber mit Natronlauge oder Pyridin oder Amylalkohol, so verwandelt sie sich in einen tiefroten Körper. Letzterer ist löslich in Pyridin, Eisessig, Alkohol, heißem Wasser, unlöslich in Äther. Aus Methylalkohol schöne Krystallprismen, die teils blutrot, teils rubinrot sind. Vielleicht rührt der Farbenunterschied daher, daß die Krystalle in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten. Die Schmelzpunkte beider Arten, die sich durch Auslesen leicht von einander trennen lassen, liegen bei  $259^{\circ}$ . Auch das Spektrum beider in alkoholischer Lösung ist identisch. Durch Trocknen bei  $120^{\circ}$  wird die blutrote Modifikation in die rubinrote umgewandelt. Das Mikroskop läßt dann keine Unterschiede mehr erkennen.

0.1016 g Sbst.: 0.1118 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1298 g Sbst.: 15.7 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 763 mm).



Ber. N 13.86, S 15.84.

Gef. » 14.06, » 15.11.

### III. Benzoylchlorid, Pyridin und Natriumsulfit.

28 g reines Benzoylchlorid und 20 g wasserfreies Sulfit wurden 18 Stunden bei  $210^{\circ}$  im Ölbad gekocht. Es fand keine wesentliche Einwirkung statt. Fügt man dagegen 20 ccm Pyridin hinzu, so läuft schon bei  $130^{\circ}$  in etwa 20 Minuten eine heftige Reaktion ab, bei der Benzoesäureanhydrid (21 g), die gelbe und die rote Substanz entstehen. Diese beiden bleiben beim Filtrieren des heißen Reaktionsgemisches im Rückstand. Durch Extraktion desselben mit siedendem Alkohol geht die rote Base in Lösung. Sie fällt auf Zusatz von Natronlauge in schönen Krystallnadeln aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist  $259^{\circ}$ .

0.1245 g Sbst.: 0.3008 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O. — 0.1142 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1060 g Sbst., mit Soda und Salpeter verschmolzen: 0.1246 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86, S 15.84.

Gef. » 65.89, » 3.98, » 14.11, » 16.14.

Das, was sich beim Extrahieren mit Alkohol nicht gelöst hatte, wurde durch heißes Wasser vom Anorganischen befreit. Es hinterblieben 0.2 g der gelben Verbindung (Schmp. 246°), die beim Erwärmen mit Natronlauge in die rote Base C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S überging.

Benzoylchlorid, Pyridin und krystallwasserhaltiges Sulfid gaben in stürmischer Reaktion lediglich Benzoesäure und ihr Anhydrid, dagegen nicht die stickstoffhaltigen Körper.

#### IV. Benzoylchlorid, Pyridin und Schwefeldioxyd.

Aus diesen Komponenten lassen sich die geschwefelten Pyridinderivate am besten darstellen, da hierbei kein Benzoesäureanhydrid auftritt.

Über ein abgekühltes Gemisch von 50 ccm reinem Pyridin und 28 ccm reinem Benzoylchlorid wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ein Strom von Schwefeldioxyd geleitet. Nach 5 Minuten Selbsterwärmung und Violettfärbung, welche letztere übrigens auch bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd eintritt. Bei weiterem 1½-stündigem Überleiten von Schwefeldioxyd färbt sich die Mischung tiefrot. Beim Destillieren unter vermindertem Druck (Ölbad 140°) geht etwa die Hälfte des angewandten Pyridins über. Aus diesem scheiden sich sehr flüchtige und hygroskopische Krystalle aus, die Pyridinsulfid zu sein scheinen, indessen noch nicht abschließend untersucht worden sind. Der Rückstand enthält ein gelbes, sirupöses Salz der roten Base. Letztere fällt auf Zusatz von 100 ccm 50-prozentiger Kalilauge krystallinisch aus. Ausbeute 6 g. Benzoesaures Kalium geht in Lösung. Analyse der Base:

0.1848 g Sbst.: 0.4394 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.1187 g Sbst.: 0.2823 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1302 g Sbst.: 0.3102 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O. — 0.1834 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1112 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 754 mm). — 0.0936 g Sbst.: 0.1120 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S.

Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86, S 15.84.

Gef. » 64.84, 64.86, 64.98, » 4.53, 5.29, 4.46, » 13.91, 13.74, » 16.43.

Versuche, die Ausbeute durch Variierung der Mengenverhältnisse zu erhöhen, waren erfolglos. Es erwies sich als irrelevant, ob Pyridin und Benzoylchlorid vor der Reaktion durch Destillieren über Ätzbaryt und Ätzkalk getrocknet waren oder nicht.

Die entstandene Base stimmte in allem mit der bei II und III beschriebenen überein. In viel heißem Wasser gelöst, färbt sie tannierte Baumwolle orange. Auch etwas der gelben Substanz war entstanden, doch wird offenbar das meiste derselben während der Reaktion durch das Pyridin in die rote Substanz übergeführt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der roten Substanz nach Beckmann ergab:

Sbst.	Lösungsmittel	Gefrierpunktserniedr.	M
g	g	° C.	gef.
0.1458	8.88 Naphthalin	0.44	261
0.1881	12.54 »	0.47	223
0.1112	10.00 Phenol	0.48	174
0.1406	30.09 Eisessig	0.075	242
0.2562	30.09 »	0.118	280
		Siedepunkterhöhg. <sup>1)</sup>	
0.0716	9.86 Aceton	0.05	242
	$C_{11}H_{10}N_2S$ . Ber. M 202.		

**553. Ludwig Knorr und Rudolf Waentig:**  
**Über Desoxykodein und Desoxydihydrokodein.**  
**XV. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins**  
**von Ludwig Knorr.**

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. August 1907.)

In Fortsetzung der Untersuchung von Knorr und Hörlein<sup>2)</sup> über das Desoxykodein haben wir gefunden, daß diese Base am besten durch Reduktion von Bromokodid oder Chlorokodid mit Zinkstaub und Alkohol, also ohne Verwendung von Säure, erhalten wird.

Ferner hat sich gezeigt, daß das mit Natrium und Alkohol erhaltene Reduktionsprodukt entgegen der früheren Annahme nicht mit den Präparaten identisch ist, welche unter Verwendung von Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Alkohol erhalten wurden. Beide Reduktionsprodukte und zahlreiche Derivate desselben zeigen zwar eine weitgehende Ähnlichkeit in den Krystallformen und Schmelzpunkten, doch

<sup>1)</sup> Methode Landsberger-Lehner. Lehner, diese Berichte **36**, 1105 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 376 [1907].