

146. Joachim Biehringer und Wilhelm Borsum: Über die Tautomerie der Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfonsäure).

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. Mai 1916.)

Die empirische Zusammensetzung der Nitrosylschwefelsäure, HSO_5N , ist zuerst von Rudolf Weber¹⁾ ermittelt worden, welcher ihr aber die doppelte Formel zuschrieb²⁾. Ihrer Konstitution nach wurde sie zuerst als Nitrosulfonsäure, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2$ ³⁾, später als Nitrosylschwefelsäure, $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ⁴⁾, aufgefaßt. Die Nitrosylformel hat, durch die Autorität G. Lunge gestützt, die Nitroformel dann stark in den Hintergrund gedrängt; doch ist letztere neuerdings wieder von F. Raschig⁵⁾ auf den Schild erhoben worden.

Für beide Formeln lassen sich Gründe ins Feld führen. Für die Nitrosylformel sprechen diejenigen Bildungsweisen und Reaktionen, bei welchen Abkömmlinge der salpetrigen Säure in Betracht kommen. So wird ein molekulares Gemenge von Stickoxyd und Stickdioxyd, das sich bei allen Reaktionen so verhält, als ob es Trioxyd wäre, beim Einleiten in konzentrierte Schwefelsäure quantitativ in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt⁶⁾. So entsteht letztere auch beim Einleiten von Nitrosylchlorid⁷⁾ in konzentrierte Schwefelsäure oder beim Auflösen von Natriumnitrit in ihr, ferner durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit saurem schwefelsaurem Silber in der Kälte⁸⁾. Umgekehrt wird die Nitrosylschwefelsäure übergeführt in Nitrosylchlorid neben Chlorsulfonsäure durch Fünffachchlorphosphor⁹⁾, in Nitrosylchlorid und -bromid durch Destillation mit Chlor- und Bromnatrium¹⁰⁾. Beim Zusammentreffen mit Wasser wird sie augenblicklich und quantitativ

¹⁾ J. pr. [1] 85, 423 [1862]; Pogg. Ann. 123, 341 [1864].

²⁾ Über ihr Molekulargewicht in konzentrierter Schwefelsäure, worin sie stark dissoziiert ist, siehe A. Hantzsch, Ph. Ch. 65, 57 [1909].

³⁾ z. B. Streiff, B. 5, 285 [1872]; C. Schorlemmer, ebenda 379; A. Michaelis und O. Schumann, B. 7, 1075 [1874]; G. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, I, 349, Braunschweig 1879, u. a. m.

⁴⁾ W. A. Tilden, Soc. 27, 630 [1874]; Girard und Pabst, Bl. [2] 30, 531 [1878]; G. Lunge, B. 12, 1058 [1879]; Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., I, 134, Braunschweig 1893, u. a. m.

⁵⁾ Z. Ang. 18, 1302, 1322 [1905].

⁶⁾ G. Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, I, S. 363, Braunschweig 1916; G. Lunge und E. Berl, Z. Ang. 19, 886 [1906].

⁷⁾ W. A. Tilden, a. a. O.

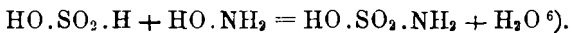
⁸⁾ E. Berl, Z. Ang. 23, 2252, Anm. 3 [1910].

⁹⁾ A. Michaelis und O. Schumann, B. 7, 1076 [1874].

¹⁰⁾ W. A. Tilden, a. a. O., S. 632; Girard und Pabst, a. a. O., S. 534.

zerlegt in Schwefelsäure und ein molekulares Gemenge von Stickoxyd und -dioxyd¹⁾.

Andre Bildungsweisen und Reaktionen sprechen hingegen für die Nitrosulfonsäure-Formel. Zu ersteren gehören diejenigen, bei welchen Salpetersäure mitwirkt, wie ihre Entstehung beim Einleiten von Schwefeldioxyd in gut gekühlte rauchende Salpetersäure nach der Gleichung $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2$ ¹⁾, sowie beim Zusammenbringen von Chlorsulfonsäure mit Silbernitrat²⁾. Weiter kommen dazu die engen Beziehungen zur blauen Nitrosisulfosäure Raschigs (Sulfonitronsäure von Lunge und Berl), einer echten Schwefelstickstoffsäure der Formel $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{OH}$; gewisse Reduktionsmittel, wie Metalle u. a., führen nämlich in stark schwefelsaurer Lösung die Nitrosulfonsäure in die blaue Säure über³⁾, welche durch Behandlung mit Oxydationsmitteln wieder in Nitrosulfonsäure umgewandelt wird⁴⁾. Ferner entsteht sie aus dem Natriumsalz der Hydroxylamin-monosulfosäure, $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, also einer echten Schwefelstickstoffsäure, durch Oxydation mit Caroscher Säure über die Nitrosisulfosäure⁵⁾. Endlich weist Raschig noch hin auf den Parallelismus der Bildung der Nitrosulfosäure aus schwefliger Säure und Salpetersäure gemäß der Gleichung $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H} + \text{HO} \cdot \text{NO}_2 = \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit der Bildung der Aminosulfosäure aus schwefliger Säure und Hydroxylamin nach der Gleichung



Es gilt also heute noch für die Konstitution der Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure der Ausspruch von J. Wislicenus (1877), daß es nicht ausgemacht sei, ob in dieser Verbindung der Stickstoff als Nitrylgruppe (NO_2) direkt, oder als Nitrosyl durch die Vermittlung von Sauerstoff ($\text{O} \cdot \text{NO}$) an Schwefel gebunden sei⁷⁾.

In unserer Veröffentlichung über die Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf *p*-Oxybenzoesäure⁸⁾ haben wir die bisherigen Beobachtungen von Reaktionsprodukten der Nitrosylschwefelsäure mit

¹⁾ G. Lunge und E. Berl, Z. Ang. 19, 886 f. [1906].

²⁾ T. E. Thorpe, Soc. 41, 297 [1882].

³⁾ P. Sabatier, Bl. [3] 17, 787 f. [1897]; F. Raschig, Z. Ang. 18, 1304 ff., 1310, 1323 [1905]; 20, 718 [1907]; 23, 2248 [1910]; G. Lunge und E. Berl, ebenda 19, 886 f. [1906].

⁴⁾ F. Raschig, Z. Ang. 18, 1306 [1905]; G. Lunge und E. Berl, ebenda 19, 891 [1906].

⁵⁾ Raschig, Z. Ang. 18, 1308 [1905]. ⁶⁾ Ebenda S. 1302.

⁷⁾ Regnault-Streckers kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie von Johannes Wislicenus. 9. Aufl., S. 367. Braunschweig 1877.

⁸⁾ B. 48, 1314 [1915].

organischen Stoffen zusammengestellt. Das Ergebnis war, daß sie auch hier bald als Nitroso-, bald als Nitroverbindung wirkt. Der Gedanke lag nahe, daß es bei Wahl einer passenden Verbindung gelingen könnte, beide Reaktionen neben einander zu erhalten. Damit aber wäre die Frage, ob der Säure HSO_3N die Konstitution einer Nitrosylschwefelsäure oder Nitrosulfonsäure zukäme, dahin entschieden, daß sie im Sinne beider Formeln zu reagieren vermag. In diesem Falle aber wäre sie als eine tautomere Verbindung aufzufassen, welche zwei in konzentriert-schwefelsaurer Lösung neben einander existenzfähige Formen aufwiese. Ihr Unterschied beruhte in der verschiedenen Konstitution der Gruppe NO_2 , wie er auch bei den Nitriten nach ihren Umsetzungen vorhanden sein muß.

Als eine für den genannten Zweck geeignete Verbindung erwies sich das Dimethylanilin, welches tatsächlich mit Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von *p*-Nitroso- und *p*-Nitro-dimethylanilin reagiert.

Aus dem Verhalten organischer Verbindungen in ähnlichen Fällen konnte gefolgert werden, daß beide Formen in der konzentriert-schwefelsauren Lösung sich im Gleichgewicht befinden müssen, welches sich mit der Temperatur verschiebt. Es wurde daher die Einwirkung der Nitrosylschwefelsäure auf Dimethylanilin in zwei verschiedenen Temperaturgebieten, bei 10—15° und bei 28—30°¹⁾ untersucht. Vom Dimethylanilin wurden hierbei verwandelt:

	bei 10—15°	bei 28—30°
in <i>p</i> -Nitro-dimethylanilin . . .	8.33 %	42.85 %
in <i>p</i> -Nitroso-dimethylanilin . .	71.45 »	39.33 » ²⁾

Mit steigender Temperatur nahm also die Menge der Nitroverbindung ab, während diejenige der Nitroverbindung wuchs. Die Nitrosylschwefelsäure erscheint mithin als die bei niedrigerer, die Nitrosulfonsäure als die bei höherer Temperatur beständigere Form der Bleikammerkrystalle oder der Säure HSO_3N , für welche K. W. Jurisch schon vor mehreren Jahren eine indifferente Benennung, »Webersche Säure« zu Ehren R. Webers³⁾, vorgeschlagen hat.

Da noch die Möglichkeit vorlag, daß die zunehmende Bildung der Nitroverbindung bei höherer Temperatur auf einer nachträglichen Oxydation erst gebildeter Nitroverbindung durch die Nitrosylschwefelsäure⁴⁾ beruhe, so wurde Nitrosodimethylanilin bei 25—30° genau derselben Behandlung unterworfen. Bei der Verarbeitung der

¹⁾ Eine höhere Temperatur anzuwenden, erschien nicht ratsam, weil die benutzte Nitrosylschwefelsäurelösung schon bei etwa 42° starke braune Dämpfe abgab.

²⁾ Die übrigen Reaktionsprodukte wurden nicht untersucht.

³⁾ Ch. I. 33, 139 [1910].

⁴⁾ Vergl. B. 48, 1315 [1915].

auf Eis gegossenen Reaktionsflüssigkeit muß sorgfältig für ausreichende Kühlung gesorgt werden, weil in ihr schon bei Sommertemperatur nachträgliche Oxydation unter zunehmender Abscheidung von Nitrodimethylanilin eintritt. Wird diese aber vermieden, so ist die Menge der entstehenden Nitroverbindung so gering, daß der obige Einwand damit erledigt sein dürfte.

Versuche.

I. 35 g Dimethylanilin wurden langsam unter Rühren und Kühlung in 120 g reine konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, und dann unter fortgesetztem Rühren das zur Bildung der Nitrosylschwefelsäure notwendige 96-proz. Natriumnitrit (28 g = $1\frac{1}{3}$ Mol) langsam und in kleinen Anteilen zugesetzt, wobei durch äußere Wasserkühlung die Temperatur ständig auf 10–15° gehalten wurde. Es wurde noch $\frac{3}{4}$ Stunden bei derselben Temperatur gerührt und dann das Ganze auf Eis gegossen, wobei sich der größte Teil des entstandenen *p*-Nitro-dimethylanilins abschied. Die davon abfiltrierte Lösung wurde vorsichtig fraktioniert mit Sodalösung gefällt, wobei die Temperatur nicht über 15° stieg. Dabei fiel erst noch der Rest des Nitrodimethylanilins als brauner Niederschlag aus, der mit dem erst erhaltenen vereinigt wurde. Es wurden so 4 g rohe Nitroverbindung gewonnen, welche in diesem Zustand bei 145–150° schmolz.

Um das *p*-Nitrodimethylanilin in analysenreinem Zustand zu bekommen, wurde ein in gleicher Weise wie oben hergestelltes Reaktionsgemisch nach Eiszusatz mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherauszug dann mit etwa 5-prozentiger Schwefelsäure geschüttelt, wobei fast nur die aufgenommene Nitroverbindung in letztere überging. Aus der übrigbleibenden Ätherlösung schossen beim Eindunsten gelbe Nadeln vom Schmp. 161–162° an, während die reine *p*-Nitroverbindung bei 162–163° schmilzt.

0.1858 g Sbst.: 27.4 ccm N (18°, 748 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. N 16.86. Gef. N 16.68.

Bei der weiteren fraktionierten Fällung der vom *p*-Nitrodimethylanilin abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit mit Soda schied sich das grüne Nitrosodimethylanilin größtenteils ab; es wurde abfiltriert, getrocknet und dann im Soxhletschen Extraktionsapparat mit getrocknetem Äther, um eine Lösung beigemengter Mineralsalze zu vermeiden, ausgezogen. Ein weiterer Anteil an Nitrosobase wurde durch Ausäthern des Filtrats gewonnen. Die gesamte Ausbeute an rohem *p*-Nitrosodimethylanilin betrug 31 g. Um es von etwas beigemischtem Dimethylanilin zu reinigen, wurde ein Anteil davon mit konzentrierter Salzsäure verrührt; das abgeschiedene Chlorhydrat der Nitrosobase wurde abfiltriert, mit konzentrierter Säure nachgewaschen, hierauf in Wasser gelöst, mit Sodalösung zersetzt und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung schied sich das Nitroso-dimethylanilin in den bekannten grünen Blättchen ab, welche bei 84° (statt 85°) schmolzen.

0.1730 g Sbst.: 29 ccm N (19°, 749 mm).

$C_8H_{10}ON_2$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.83.

Aus 35 g Dimethylanilin waren entstanden: 4 g *p*-Nitroverbindung, entsprechend 2.92 g Dimethylanilin, und 31 g Nitroverbindung, entsprechend

25 g Dimethylanilin. In die Nitroverbindung waren mithin bei 10–15° 8.33 %, in die Nitrosoverbindung 71.45 % des Dimethylanilins umgewandelt worden.

II. 40 g Dimethylanilin wurden in 135 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 32 g Nitrit genau in derselben Weise wie beim ersten Versuch behandelt; nur wurde die Temperatur von 28–30° eingehalten. Auch die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit geschah ganz ebenso wie dort, und zwar unter Kühlung.

Das Ergebnis war, daß bei 28–30° 23.5 g *p*-Nitroverbindung, entsprechend 17.13 g Dimethylanilin, und 19.5 g *p*-Nitrosoverbindung, entsprechend 15.73 g Dimethylanilin, sich gebildet hatten. In die Nitroverbindung waren demnach bei 28–30° 42.85 %, in die Nitrosoverbindung 39.33 % des Dimethylanilins übergeführt worden.

III. 10 g Nitrosodimethylanilin wurden langsam und unter Rühren bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur in 135 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, nach 20–30 Minuten mit 6.5 g (1.4 Mol) Natriumnitrit allmählich und in kleinen Anteilen versetzt; dann wurde noch $\frac{5}{4}$ Stunden gerührt. Die Temperatur wurde während dieser ganzen Zeit zwischen 25° und 30° gehalten. Dann wurde das Ganze auf Eis gegossen und fraktioniert unter Kühlung mit Soda gefällt. Zuerst wurden nur geringe bräunliche Fällungen erhalten und abfiltriert, was so lange fortgesetzt wurde, bis erneuter Sodazusatz eine grünliche Fällung erzeugte. Dann wurden die bis dahin erhaltenen Niederschläge vereinigt, getrocknet (Gewicht 0.4 g) und hierauf in Äther gelöst. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung beigemengter Nitrosoverbindung mit verdünnter Kaliumbisulfatlösung geschüttelt, wobei sie eine rein gelbe Färbung annahm und beim Verdunsten 0.2 g *p*-Nitrodimethylanilin vom Schmp. 148–149° hinterließ. Eine weitere Reinigung war bei der geringen Menge nicht angängig.

Das Filtrat des *p*-Nitrodimethylanilins, das stets recht kalt gehalten werden muß, wurde mit der eben erwähnten Bisulfatlösung vereinigt und dann mit Soda schwach alkalisch gemacht. Dabei schied sich die Nitrosobase größtenteils aus; sie wurde abfiltriert, getrocknet und im Soxhletschen Extraktionsapparat mit getrocknetem Äther ansgezogen. Ein weiterer Anteil an Nitrosobase wurde durch Ausäthern des Filtrats gewonnen. Aus den vereinigten Ätherlösungen wurden 9.05 g unveränderten Nitrosodimethylanilins vom Schmp. 83–84° zurückerhalten.

147. Gustav Heller: Notiz über die Konstitution des Isatyds.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

Vor zwölf Jahren habe ich die Mitteilung gemacht¹⁾, daß bei der Reduktion des Isatins in saurer Lösung mit Zinkstaub Isatyd gebildet wird, während A. v. Baeyer²⁾ angenommen hatte, daß zunächst Hydroisatin entsteht, welches sich zu Dioxindol umlagert:

¹⁾ B. 37, 938 [1904].

²⁾ B. 33, Sonderheft S. LXII ff. [1900].