

Das Acetal ist ein farbloses Öl von schwach aminischem Geruch, in wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich als bei niederer Temperatur. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es löslich. Es reduziert auch bei starkem Kochen nicht mehr Fehlingsche Lösung. Mit fünffach normal. HCl 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und mit Natriumbicarbonat neutralisiert, reduziert es Fehlingsche Lösung in der Hitze (Grünfärbung und Trübung der blauen Kupfersalz-Lösung).

Für die Arbeit standen uns Mittel aus der Leo-Gans-Stiftung zur Verfügung. Dem Wissenschaftlichen Beirat der Kaiser-Wilhelm-Institute für Chemie und der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften sagen wir dafür unseren ergebensten Dank.

237. A. Binz und E. Holzapfel¹⁾: Derivate des Hydrosulfamins.

[11. Mitteilung²⁾ zur Kenntnis der Sulfoxyl-Verbindungen.]

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. September 1920.)

Das Hydrosulfamin (Thio-hydroxylamin), $\text{NH}_2(\text{SH})$, ist unbekannt. Abkömmlinge davon sind solche einmal in der Literatur erwähnt in einer Arbeit von M. Busch³⁾, welcher durch Spaltung eines Phenyl-dithio-biazolon-disulfides mit Ammoniak und Aminen Substanzen von der Art des Phenyl-dithio-biazolon-hydrosulfamins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{NH}_2$, erhielt. Ferner gewann B. Rathke⁴⁾ durch Umsetzung von Perchlor-methylmercaptan, $\text{ClS} \cdot \text{CCl}_3$, mit Aminen Derivate des Hydrosulfamins, und im Prinzip ähnliche Synthesen, wenn auch auf breiterer Basis, hat neuerdings Th. Zincke⁵⁾ mit Hilfe seiner Arylschwefelchloride ausgeführt. Das Benzisothiazol von Bamberger⁶⁾ kann man als ein cyclisches Hydrosulfamin-Derivat betrachten. Von diesen Autoren weist nur Busch auf den Zusammenhang mit dem Hydrosulfamin hin; in den übrigen Veröffentlichungen tritt es nicht hervor. Im übrigen erscheint keines der genannten

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Göttingen 1920.

²⁾ 10. Mitteilung s. B. 50, 1274 [1917]. ³⁾ B. 29, 2127 [1896].

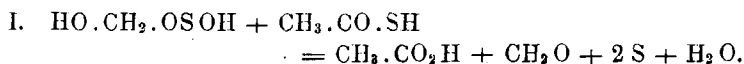
⁴⁾ A. 167, 211 [1873]; B. 19, 395 [1886].

⁵⁾ Zincke und Eismayer, B. 51, 751 [1918]; Zincke u. Baeyer, A. 416, 86 [1918].

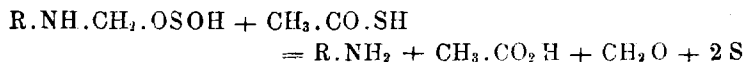
⁶⁾ B. 42, 1712 [1909]; vergl. die Zusammenstellung in Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie II, 3. Teil, S. 533, 665.

Verfahren hinreichend einfach und ausdehnbar, um einen allgemeinen Aufbau von Hydrosulfamin-Derivaten zu gestatten. Dagegen kommt man hierzu durch Behandeln der Kondensationsprodukte aus Formaldehyd-sulfoxylat und aromatischen Aminen mit organischen Monosubstitutionsprodukten des Schwefelwasserstoffs. Hierdurch treten die Sulfoxylverbindungen in Beziehung zu den Mercaptanen, was in anderer Weise und mit anderem Ergebnis Fromm zu bewerkstelligen versucht hat¹⁾.

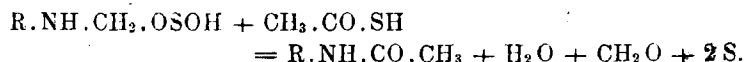
Die Reaktion soll am Beispiel der Einwirkung von Thio-essigsäure erläutert werden. Hiermit zerfällt Formaldehyd-sulfoxylat nach Freiwerden der Formaldehyd-sulfoxylsäure:



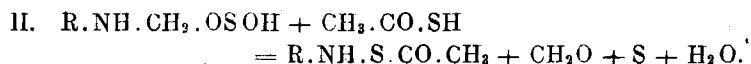
Man sollte danach erwarten, bei vorheriger Kondensation mit einem Amin, $\text{R} \cdot \text{NH}_2$, trete ebenfalls Zerfall ein, entweder unter Rückbildung des Amins:



oder unter Acetylierung:



Indessen erfolgen diese Reaktionen, wenn überhaupt, dann nur in untergeordnetem Maße. Der Hauptsache nach entstehen durch Bindung von Schwefel an Stickstoff α -Acetyl- β -aryl-hydrosulfamine²⁾:



Dieser auffallende Reaktionsverlauf wird verständlich, wenn man die Neigung zur Bildung eines labilen Monoxy-schwefelwasserstoffs, $\text{HS}(\text{OH})$, und seiner Derivate $\text{R} \cdot \text{S}(\text{OH})$, annimmt, wozu man nach den Arbeiten von Hinsberg³⁾, Fromm⁴⁾, Gutmann⁵⁾, Zincke⁶⁾ und Heinze⁷⁾ berechtigt ist. Man hat dann in schematischer Nebeneinanderstellung der Gleichungen I und II:

¹⁾ B. 41, 3416 [1908].

²⁾ In Anlehnung an die bei Hydroxylamin-Derivaten übliche Bezeichnung. Vergl. Anschütz-Schroeter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bonn 1909, I 192.

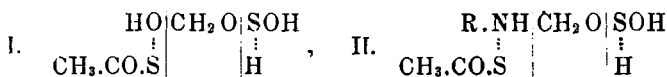
³⁾ B. 36, 109 [1903].

⁴⁾ B. 39, 3310 [1906]; 41, 3397 [1908].

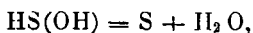
⁵⁾ B. 40, 2818 [1907]; 41, 1651 [1908].

⁶⁾ a. a. O.

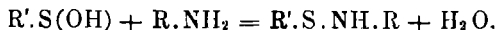
⁷⁾ J. pr. [2] 99, 180 [1919]. — Fromm, Gutmann und Zincke haben die Existenz von organischen Derivaten, $\text{R} \cdot \text{S}(\text{OH})$, des Monoxy-schwefel-



Hiernach ist unter Abspaltung von Formaldehyd in jedem Fall Monoxy-schwefelwasserstoff entstanden, ferner bei (I.) Acetyl-oxy-schwefelwasserstoff, welche beide zerfallen:



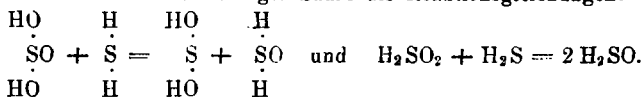
obgleich das nicht sofort einzutreten braucht. Bei (II.) aber ist außer dem Monoxy-schwefelwasserstoff auch das Acetyl-aryl-hydrosulfamin entstanden, welches nicht zerfällt. Die Hydrosulfamin-Derivate lassen sich demnach theoretisch als Kondensationsprodukte aus substituiertem Monoxy-schwefelwasserstoff und Aminen auffassen:



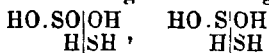
Ob diese Anschauung von der strukturellen Zusammengehörigkeit der von Rathke, Busch, Zincke und uns hergestellten Substanzen bis ins einzelne stimmt, wird noch durch den Vergleich ihrer Eigenschaften und durch den Abbau zu prüfen sein.

Ebenso wie Thio-essigsäure wirken auch Mercaptan und Thio-phenol auf Arylimino-methylen-sulfoxylate. Die Reaktion scheint ziemlich allgemein zu sein, wenn sie auch nicht immer zu eindeutigen Resultaten führt. So ergaben sich mit Thio-salicylsäure Komplikationen noch ungeklärter Art. Bei dem Kondensationsprodukt aus *o*-Phenylendiamin und Formaldehyd-sulfoxy-säure lieferte Thio-essigsäure kein Hydrosulfamin-Derivat, sondern wirkte lediglich acetylierend. Dagegen erhielten wir wohl charakterisierte Verbindungen vom Typus $\text{COOH.C}_6\text{H}_4\text{.NH.S.R}$, ausgehend von *o*- und *p*-Amino-benzoesäure. Versuche in der Arsenobenzol-Reihe, die im Hinblick auf das Salvarsan von Interesse waren, gaben beim scheinbar einfachsten Fall, der Umsetzung von Arsanilido-

wasserstoffs wahrscheinlich gemacht. Heinze gibt für die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit schwelliger Säure die Reaktionsgleichungen:



Er nimmt Übertragung des Sauerstoffs und das Entstehen eines »Schwefelhydrates«, H_2SO , mit vierwertigem Schwefel an. Wir ziehen die Formel HS(OH) mit zweiwertigem Schwefel vor, weil die Umsetzungen sich dann in einfacherer Weise durch Verschiebung der Bindungen deuten lassen:

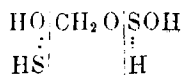


methylen-sulfoxyolat, $\text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OSO Na}$, mit Thio-essigsäure ein Gemisch von α -Acetyl- β -[phenyl-*p*-arsindisulfid]-hydrosulfamin, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}_2$ und des entsprechenden Sulfosalzes, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}_3\text{Na}$, welche letztere Substanz in Lösung blieb und auf Zusatz von Säure als Sesquisulfid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As})_2\text{S}_3$, zur Abscheidung kam.

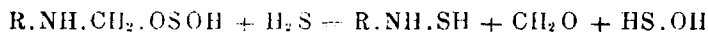
Alle diese Hydrosulfamin-Derivate sind gelb, bei Luftabschluß haltbar, an der Luft im Lauf vieler Tage unter Rotfärbung etwas zersetzlich. Es spalten sich geringe Mengen Schwefels und der Mercapto-Komponente ab. Verdünnte Säuren und Alkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung. Ob stärkere Säuren in analoger Weise spaltend wirken, wie Zincke das bei seinen Verbindungen beschrieben hat, wurde noch nicht untersucht. Die Schmelzpunkte unserer Hydrosulfamin-Derivate liegen stets etwa 50 – 90° tiefer als die der entsprechenden schwefelfreien Substanzen. Der letzteren Schmelzpunkte sind zum Vergleich im experimentellen Teil mit aufgeführt.

Es lag nahe, mit Hilfe des Anilino-methylen-sulfoxylates, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OSO Na}$, die Synthese der einfachsten aromatischen Hydrosulfamin-Derivate zu versuchen. Hierbei wurden unerwarteterweise beide Wasserstoffatome der Aminogruppe substituiert. Wir erhielten Verbindungen, deren Analysen auf Abkömmlinge des Dihydrosulfamins, $\text{NH}(\text{SH})_2$, wie Disulfacetanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{S} \cdot \text{COCH}_3)_2$ und Disulfäthylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$, hinweisen. Die betreffenden Versuche, an denen Hr. Dr. Haberland beteiligt ist, sollen einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

Die Leichtigkeit, mit der die organischen Monosubstitutionsprodukte des Schwefelwasserstoffs zu Hydrosulfamin-Derivaten führen, erweckt den Anschein, als müßten sich unschwer auch die einfachsten Aryl-hydrosulfamine vom Typus $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{SH}$ darstellen lassen indem man Schwefelwasserstoff auf substituierte Formaldehyd-sulfoxylate einwirken läßt. Tatsächlich scheidet auch Schwefelwasserstoff aus angesäuerter Formaldehyd-sulfoxyolat-Lösung sofort Schwefel aus, wie es der Theorie von Bildung und Zerfall des Monoxy-schwefelwasserstoffs entspricht:



und wenn die Formaldehyd-sulfoxylsäure mit einem Amin kondensiert ist, so bildet sich neben dem Schwefel ein weißer Niederschlag, der sich durch Lösen in Äther abtrennen läßt und ein nach der Gleichung:



entstandenes β -Aryl-hydrosulfamin sein könnte. Indessen sind die betreffenden Produkte amorph, und es gelang nicht, sie einwandfrei rein darzustellen. Die Analysen ergaben immer mehrere Atome Schwefel auf ein Atom Stickstoff, und im Fall der Anthranilino-methylen-sulfoxyssäure erhielten wir Zahlen, die einem Dimethylen-anthranilino-trisulfid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})$, entsprachen. Ob hier ein Gemisch eines substituierten Hydrosulfamins mit einer Formaldehyd-Schwefel-Verbindung vorliegt, oder ob Schwefelwasserstoff ungleich seinen Derivaten nur die Sulfoxygruppe abspaltet und den Methylenrest am Stickstoff läßt, ist einstweilen unentschieden.

Ähnlich dem Schwefelwasserstoff gab auch Selenwasserstoff nur amorphe Produkte von fraglicher Reinheit, die außer Selen immer auch Schwefel enthielten. In einem Falle lieferten verschiedene Ansätze übereinstimmende Analysenergebnisse, aus denen sich die Formel eines Di-anthranilino-methylen-oxy-selenid-sulfids, $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{Se}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, berechnet. Mit der Annahme von Schwefel- und Selenketten in diesen Substanzen stimmt überein, daß vermöge der Carboxylgruppen mit Alkali klare Lösungen entstehen, daß diese sich aber allmählich unter Abscheidung von Schwefel und Selen trüben.

Versuche.

I. Einwirkung von Thio-essigsäure auf Formaldehyd-sulfoxylat

Das in dieser Arbeit verwandte Formaldehyd-sulfoxylat wurde stets durch Umkrystallisieren von 5 Tln. des technischen Produktes aus 4 Tln. Wasser in reiner Form gewonnen.

10 g Formaldehyd-sulfoxylat in 10 ccm Wasser wurden mit 6 ccm Thio-essigsäure in 15 ccm 50-proz. Methylalkohol vereinigt. Unter Selbsterwärmung des Gemisches schied sich eine gelbe Substanz aus, die nach 3-tägigem Stehen abfiltriert wurde, bei 114° schmolz und einen Gehalt von 93.5 % Schwefel ergab. Es lag also anscheinend Schwefel vor, dem eine geringe Menge organischer Substanz beigemischt war. Das stark nach Formaldehyd riechende klare Filtrat wurde durch Ausäthern von nicht umgesetzter Thio-essigsäure befreit und eingeengt. Es schieden sich weiße Krystalle untermischt mit einer schmierigen schwefelhaltigen Substanz aus. Durch Umlösen aus Wasser wurden 4 g lange Krystalle von reinem Natriumacetat erhalten. Nach dem Trocknen im Vakuum hinterblieb eine Substanz der Zusammensetzung $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$.

0.1380 g Sbst.: 0.1360 g CO_2 , 0.0485 g H_2O . — 0.0992 g Sbst.: 0.0802 g Na_2SO_4 .

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (88). Ber. C 27.25, H 4.19, Na 26.12.

Gef. » 26.88, » 3.90, » 26.18.

Auch Diformaldehyd-sulfoxylsäure, die in alkoholisch-ätherischer Lösung dargestellt wurde¹⁾, reagierte beim Zugeben zu einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff unter Verschwinden der reduzierenden Wirkung auf Indigcarmin und unter allmählicher Ausscheidung gelber Krystalle, die nicht weiter untersucht wurden, aber allem Anschein nach aus Schwefel bestanden.

II. Überführung von Arylimino-methylen-sulfoxylaten in Hydro-sulfamin-Derivate.

1. Anthranilino-methylen-sulfoxylat, $2\text{-COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OSONa} + 2\text{H}_2\text{O}.$

30 g reine Anthranilsäure wurden bei 70–80° portionenweise in eine Lösung von 40 g Förmaldehyd-sulfoxylat in 40 ccm Wasser eingetragen. Höhere Temperatur ist zu vermeiden. Die entstandene gelbliche Lösung wird durch einen heißen Trichter filtriert. Das in weißen Schuppen auskrystallisierte Sulfoxylat wird auf der Nutsche mit wenig Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschen und 4 Tage im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 25 g. Schmp. 96°. Reduziert Indigcarmin in der Wärme. In Wasser leicht löslich.

0.2020 g Sbst. verbrauchten 25.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und gaben 0.1644 g BaSO_4 . — 0.2158 g Sbst. gaben, mit Jodüberschuß oxydiert, 0.1654 g BaSO_4 . 0.2016 g Sbst.: 0.0523 g Na_2SO_4 . — 0.1840 g Sbst.: 7.0 ccm N (18°, 744 mm).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{NSNa} + 2\text{H}_2\text{O}$ (273).

Ber. N 5.13, S 11.74, Na 8.43, S:J = 1:4.

Gef. » 4.37, » 11.18, 10.53, » 8.40, » 1:3.62.

Eine Probe zweiter Darstellung gab nach dem Umlösen aus der 10-fachen Menge 50-proz. Methylalkohol schöne Krystalle vom Schmp. 96°. Zur Analyse wurde rasch auf Ton abgepreßt und nicht im Vakuum getrocknet. 0.2 g reduzierten 68 ccm Indigcarmin-Lösung (4 g in 1 l).

0.1724 g Sbst.: 22 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, 0.1312 g BaSO_4 . — 0.1300 g Sbst.: 0.0340 g Na_2SO_4 . — 0.3788 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 756 mm).

Gef. N 5.03, S 10.45, Na 8.46, S:J = 1:3.91.

Die Substanz ist also im Vakuum relativ haltbar. An der Luft tritt langsam Oxydation unter Gelbfärbung ein. Bei den folgenden Präparaten wurde darum das Anthranilino-methylen-sulfoxylat stets frisch dargestellt und sofort verarbeitet.

¹⁾ Binz, B. 50, 1274 [1917].

2. *S*-Acetyl-*o*-hydrosulfamino-benzoesäure, (*N*-Sulfacetyl-anthranilsäure¹⁾), $2\text{-COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{S}\cdot\text{COCH}_3$.

Anthranilino-methylen-sulfoxylsaures Natrium, aus 30 g Anthranilsäure frisch dargestellt und nach dem Auskrystallisieren und Absaugen ohne Trocknen verwendet, wurde in 150 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Thio-essigsäure versetzt. Nach wenigen Minuten fällt unter starker Selbsterwärmung des Gemisches ein schwachgelber Niederschlag aus. Das Ende der Reaktion ist daran kenntlich, daß Indigcarmin von einer Probe nicht mehr reduziert wird. Nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit dem gleichen Volumen Wasser wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 20 g. Man löst in der 5-fachen Menge kalten Äthers, filtriert vom beigemengten Schwefel ab, wiederholt diese Operation, verjagt den Äther und krystallisiert aus Essigäther mit Tierkohle um. Schöne, schwach gelbe Krystalle. Schmp. 133° . (Schmp. der Acetyl-anthranilsäure²⁾ 185° .) Die Substanz löst sich in den meisten organischen Solvenzien, in Natronlauge und in Soda. Die alkoholische Lösung fluoresciert wie die der Anthranilsäure, deren süßer Geschmack aber geschwunden ist. Metallsalze geben Niederschläge, die sich beim Erhitzen zersetzen

0.3054 g Sbst.: 0.5679 g CO_2 , 0.1316 g H_2O (nach Dennstedt). — 0.2009 g Sbst.: 10.8 ccm N (14° , 740 mm). — 0.2598 g Sbst.: 0.2904 g BaSO_4 (Carius). — 19.935 mg Sbst.: 37.310 mg CO_2 , 9.155 mg H_2O . — 33.930 mg Sbst.: 2.0 cm N (16° , 720 mm). — Die Mikroanalysen führte H. Weil München, aus.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NS}$ (211). Ber. C 51.16, H 4.20, N 6.64, S 15.19.
Gef. » 50.69, 51.06, » 4.82, 5.14, » 6.23, 6.60, » 15.35.

3. *S*-Äthyl-*o*-hydrosulfamino-benzoesäure (*N*-Sulfäthyl-anthranilsäure), $2\text{-COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Anthranilino-methylen-sulfoxylat aus 25 g Anthranilsäure frisch dargestellt wird in 100 ccm Wasser mit 6 g Äthylmercaptan in verschlossener mit Stickstoff gefüllter Flasche 4 Stdn. geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und durch wiederholtes Umlösen aus Äther von

¹⁾ An der für die Fortsetzung der Arbeit grundlegenden Darstellung und Analyse dieser Substanz war vor längerer Zeit im Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin Gertrud Uthemann beteiligt, der ich für ihre wertvolle und sehr geschickte Mitwirkung nochmals meinen Dank ausspreche. A. Binz.

²⁾ Döbner und Miller, B. 15, 3077 [1882].

Schwefel befreit. Ausbeute 14 g. Aus Essigäther kleine Krystalle. Schmp. 97—99° (Schmp. der *N*-Monoäthyl-anthranilsäure¹⁾ 152°).

0.2443 g Sbst.: 0.4908 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 9.5 ccm N (15°, 757 mm). — 0.2544 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 752 mm). — 0.2686 g Sbst.: 0.3190 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₂NS (197). Ber. C 54.84, H 5.63, N 7.11, S 16.27.

Gef. » 54.81, » 6.17, » 7.74, 7.11, » 16.31.

4. *S*-Phenyl-*o*-hydrosulfamino-benzoesäure (*N*-Sulfophenyl-anthranilsäure), 2 COOH.C₆H₄.NH.S.C₆H₅.

Etwa 20 g Anthranilino-methylen-sulfoxylat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Thio-phenol versetzt. Zur Beförderung der Reaktion wurde mit Salzsäure angesäuert. Bei zeitweiligen Umschütteln fällt eine rein weiße Substanz aus, die nach Stehen über Nacht abfiltriert und mit viel warmem Wasser zur Entfernung nicht umgesetzten Thiophenols gewaschen wurde. Ausbeute 9 g. Aus Essigäther kleine Krystalle. Schmp. unscharf bei 111° (Schmp. der *N*-Phenyl anthranilsäure²⁾ 181°).

0.2942 g Sbst.: 0.6672 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.2494 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2478 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 753 mm). — 0.2370 g Sbst.: 0.2199 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁O₂NS (245). Ber. C 63.65, H 4.52, N 5.71, S 13.07.

Gef. » 62.80, » 5.02, » 6.50, 5.85 » 12.74.

5. *p*-Carboxy-phenylimino-methylen-sulfoxylsaures Natrium, 4-COOH.C₆H₄.NH.CH₂.OSO Na + 2 H₂O.

30 g *p*-Amino-benzoesäure wurden bei etwa 75° in eine Lösung von 40 g reinem Formaldehyd-sulfoxylat in 40 ccm Wasser eingetragen. Nach Absaugen des Krystallbreies und raschem Trocknen auf Ton ergaben sich 43 g Ausbeute.

0.2052 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 744 mm)

C₈H₈O₄NSNa + 2 H₂O. Ber. N 5.13. Gef. N 4.92.

Die Substanz ähnelt der unter 1. beschriebenen.

6. *S*-Acetyl-*p*-hydrosulfamino-benzoesäure. (*N*-Sulfacetyl-*p*-amino-benzoesäure), 4-COOH.C₆H₄.NH.S.COCH₃.

Zu etwa 25 g Methylen-sulfoxylat der *p*-Amino-benzoesäure, gelöst in 50 ccm Wasser von Zimmertemperatur, werden 10 g Thio-essigsäure gegeben. Unter lebhafter Erwärmung des Reaktionsgemisches scheidet sich ein weißer flockiger Niederschlag aus.

¹⁾ Hofmann, B. 9, 1302 [1876].

²⁾ H. Meyer, M. 21, 931 [1900].

Nach Verdünnen mit 150 ccm Wasser wird abgenutscht. Ausbeute 22 g Aus Essigäther schwach gelb gefärbte Krystalle. Schmp. 159—160° (Schmelzpunkt der Acetyl *p*-amino-benzoessäure¹⁾ 250°.)

0.1962 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 8.2 ccm N (12°, 750 mm). — 0.1848 g Sbst.: 0.2092 g BaSO₄ (Carius). — 0.1630 g Sbst.: 0.1784 g BaSO₄ (Dennstedt).

C₉H₉O₃NS (211). Ber. C 51.16, H 4.20, N 6.64, S 15.19.

Gef. » 51.50, » 4.80, » 6.71, » 15.5, 15.30.

7. *S*-Äthyl-*p*-hydrosulfamino-benzoessäure (*N*-Sulfäthyl-*p*-aminobenzoessäure), 4-COOH.C₆H₄.NH.S.C₂H₅.

Frisch aus 30 g *p*-Amino-benzoessäure dargestellte Methylensulfoxylverbindung wird in 150 ccm Wasser kalt gelöst, mit 10 g Äthylmercaptan versetzt, in verschlossener mit Stickstoff gefüllter Flasche 4 Stdn. geschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgenutscht und durch wiederholtes Umlösen aus Äther von Schwefel befreit. Aus Essigäther kleine Krystalle. Schmp. 121°

0.2100 g Sbst.: 0.2523 g BaSO₄.

C₉H₁₁O₂NS (197). Ber. S 16.27. Gef. S 16.58.

8. *o*-Phenylendiamino-mono-methylen-sulfoxylsäure,
2 NH₂.C₆H₄.NH.CH₂.OSO₃H.

Versuch zur Umsetzung mit Thio-essigsäure.

18 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat (¹/₁₀ g Mol.) in 50 ccm Wasser wurden mit 15.4 g Formaldehyd-sulfoxylat (¹/₁₀ g Mol.) in 10 ccm Wasser kalt zusammengegeben. Nach ungefähr 5 Min. begann die Abscheidung einer feinkörnigen, grauweißen Substanz, die abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Ausbeute 7 g. Reduziert Indigcarmin bereits in der Kälte, auch noch nach 24-stündigem Liegenlassen an der Luft. Eine Probe, die ohne Luftab-schluß getrocknet war, wurde analysiert.

0.2740 g Sbst.: 27.6 ccm N (23°, 757 mm). — 0.2994 g Sbst. verbrauchten 66 ccm ¹/₁₀ Jodlösung und gaben 0.2561 g BaSO₄.

C₇H₁₀O₃N₂S + 2 H₂O (222). Ber. N 12.56, S 14.41, S:J = 1:4.

Gef. » 11.74, » 11.74, » 1:3.01.

Es lag also die etwas oxydierte *o*-Phenylendiamino-mono-methylen-sulfoxylsäure vor.

11 g der Substanz (¹/₂₀ g Mol.) wurden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 7.6 g Thio-essigsäure (²/₁₀ g-Mol.) versetzt. Letztere verschwand, und zurück blieb nur geringfügiger Niederschlag.

¹⁾ Mauthner und Suida, M. 9, 27 [1888].

Aus dem Filtrat wurden beim Einengen schöne, weiße Krystalle des Diacetyl-*o*-phenylendiamins erhalten. Ausbeute 6 g. Schmelzpunkt (in Übereinstimmung mit älteren Angaben) 185—186°.

0.2708 g Sbst.: 34.1 ccm N (21°, 785 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192). Ber. N 14.58. Gef. N 14.58.

Hier war also kein Hydrosulfamin-Derivat entstanden.

9. Natrium-Magnesium-Salz der Arsanilido-methylen-sulfoxyssäure, $MgO_3As.C_6H_4.NH.CH_2.OSONa + 2H_2O$.

Zu einer Lösung von 20 g Formaldehyd-sulfoxyolat in 20 ccm Wasser werden bei 70° portionsweise 30 g Mononatriumsalz der Arsanilsäure (Atoxyl), $NaHO_3As.C_6H_4.NH_2 + 3H_2O$, gegeben. Die klare Lösung wird mit Wasser auf 120 ccm verdünnt und mit 250 ccm $\frac{2}{3}$ -n. Magnesia-Mischung erwärmt. Der entstehende weiße Niederschlag wird schnell abgenutscht, mit Methylalkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Ausbeute 21 g. In verdünnten Säuren löslich. Reduziert Indigcarmin in der Wärme.

0.4490 g Sbst. verbrauchten 40.5 ccm $\frac{1}{15}$ -Jodlösung und gaben 0.2606 g $BaSO_4$. — 0.5198 g Sbst.: 0.2098 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_7H_7O_5NSAsNaMg + 2H_2O$ (375).

Ber. As 19.99, S 8.53, S:J = 1:4.

Gef. » 19.48, » 7.97, » 1:3.63.

10. *S*-Acetyl-hydrosulfamino-phenyl-4-arsindisulfid,
4- $AsS_2.C_6H_4.NH.S.COCH_3$.

Wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich, bildet Arsanilat mit Formaldehyd-sulfoxyolat ein ziemlich haltbares Kondensationsprodukt, welches sich als Magnesiumsalz abscheiden und isolieren läßt. Dagegen gelang es nicht, das magnesiumfreie Natriumsalz zu gewinnen. Man bekommt beim Einengen der erwärmten Mischung von Arsanilat und Formaldehyd-sulfoxyolat lediglich eine unfiltrierbare Gallerte. Da indessen durch die Analyse des Magnesiumsalzes erwiesen war, daß die Kondensation glatt stattfindet, so konnte auf die Abscheidung des Natriumsalzes verzichtet werden.

30 g Arsanilat wurden eingetragen in eine Lösung von 20 g Formaldehyd-sulfoxyolat in 20 ccm Wasser. Bei 70° braungelbe Lösung, die auf 100 ccm gebracht wurde. Dazu kamen portionsweise in der Kälte 30 ccm Trio-essigsäure. Das Gemisch erwärmte sich auf etwa 45°, und es schied sich ein schmieriger, gelber Niederschlag aus, der beim Stehen über Nacht fest wurde. In der darüber stehenden Flüssigkeit befand sich eine weißliche Substanz in Suspension, von welcher dekantiert wurde (s. bei 11.). Die feste, gelbe Substanz

wurde mit Aceton, Methylalkohol und Äther gewaschen, dann in 40 ccm Pyridin gelöst, filtriert und mit 80 ccm Methylalkohol wieder ausgefällt. Die Lösung in Pyridin und die ausgefällte Substanz waren rot. Ausbeute 11 g. Schmp. 183° unter Zers.

0.1718 g Sbst.: 7.0 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1670 g Sbst.: 0.3928 g BaSO₄. — 0.1988 g Sbst.: 0.0996 g Mg₂As₂O₇. — Das Aufschließen fand nach Carius statt und ging ungewöhnlich schwer. Es mußte 24 Stdn. auf 280—300° erhitzt werden.

C₈H₈ONS₂As (305). Ber. N 4.59, S 31.54, As 24.58.

Gef. » 4.72, » 32.31, » 24.18.

Der Analyse nach könnte auch eine *p*-Acetyl-amino-phenyl-trithioarsinsäure, AsS₂H₂.C₆H₄.NH.COCH₃, vorliegen, die sich von dem Acetyl-hydro-sulfamino-phenyl-arsindisulfid nur um zwei Atome Wasserstoff unterscheidet. Es gibt eine freie Trithioarsinsäure¹⁾, indessen sind derartige Verbindungen im allgemeinen nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Salze beständig²⁾. Da sie außerdem unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Arsindi- resp. -sesquisulfide liefern, was unsere Substanz nicht tut, dürfte uns keine Trithioarsinsäure vorgelegen haben.

11. Bis-[*S*-acetyl-hydrosulfamino-phenyl]-4,4'-arsinsesqui-

sulfid, 4-CH₃CO.S.NH.C₆H₄.As. $\overset{\text{S}}{\text{S}}\text{S}.$ As.C₆H₄.NH.S.COCH₃-4'.

Die beim vorigen Versuch dekantierte Flüssigkeit wird mit verd. Salzsäure im Überschuß versetzt. Es bildet sich im Verlauf mehrerer Stunden reichlich ein gelber Niederschlag. Abgesaugt, mit Wasser, Methylalkohol und Äther gewaschen und mit Schwefelkohlenstoff digeriert. Im Vakuum getrocknet. Ausbeute 20 g. Aus der Lösung in Pyridin fällt Methylalkohol eine gelbe Substanz. Schmp. 159° unter Zers. Beginnt bei 150° zu sintern. (Schmp. der entsprechenden schwefelfreien Substanz³⁾ 206°.)

0.1256 g Sbst.: 5.0 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1736 g Sbst.: 0.3529 g BaSO₄. — 0.2986 g Sbst.: 0.1627 g Mg₂As₂O₇.

C₁₆H₁₆O₂N₂S₃As₂ (578). Ber. N 4.84, S 27.74, As 25.93.

Gef. » 4.60, » 27.93, » 26.30.

III. Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Formaldehyd-sulfoxylate.

1. Bis-methylen-anthranilino-trisulfid, [2-COOH.C₆H₄.NH.CH₂]₂S₃ (?).

20 g Anthranilino-methylen-sulfoxylat wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Durch die Lösung leitete man 1 Stde. unter Luftabschluß

¹⁾ Michaelis, A. 320, 324 [1901].

²⁾ Vergl. A. Berthelm, Handbuch der org. Arsenverbindungen. Stuttgart 1913, S. 133.

³⁾ D. R.-P. 205617; C. 1909, I 807.

Schwefelwasserstoff. Es entstand ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach Verjagen des Äthers hinterblieben amorphe, gelbliche Schuppen. Ausbeute 3 g. Schmp. 116°. Löslich in Alkohol, Äther, Natronlauge und Soda. Die alkalische Lösung trübt sich langsam unter Schwefelabscheidung. Die Substanz reduziert Indigcarmin, was mit ihrem Charakter als Schwefelwasserstoff-Derivat zusammenhängen kann und nicht notwendigerweise auf ein Sulfoxyl-Derivat deutet.

0.1532 g Sbst.: 0.2725 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.2502 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 753 mm). — 0.2512 g Sbst.: 0.4284 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_3$ (396.4). Ber. C 48.46, H 4.07, N 7.07, S 24.26.

Gef. » 48.52, » 4.38, » 6.84, » 23.15.

Als die Substanz in verd. Natronlauge gelöst, mit Essigsäure gefällt und mit Äther wieder ausgeschüttelt wurde, sank der Schmelzpunkt auf 70°, unter Erweichung bereits bei 40°. Trotzdem blieb die analytische Zusammensetzung unverändert:

0.2872 g Sbst.: 0.5076 g CO_2 , 0.1156 g H_2O . — 0.2462 g Sbst.: 15.4 ccm N (12°, 756 mm). — 0.1355 g Sbst.: 0.2440 g BaSO_4 .

Gef. C 48.20, H 4.50, N 7.34, S. 24.73.

2. Selenwasserstoff und Anthranilino-methylen-sulfoxylat.

33 g Selen wurden mit 7.5 g Aluminiumpulver gemischt und im hessischen Tigel mit Magnesiumband entzündet. Ausbeute an Selenaluminium¹⁾ 28 g. Die Substanz wurde durch Auftropfen von verd. Salzsäure zersetzt, während gleichzeitig ein Wasserstoffstrom durch das Entwicklungsgefäß strich. Dieses Gasgemisch wurde bei 40–50° 2 Stdn. hindurchgeleitet durch eine Lösung von 25 g Anthranilino-methylen-sulfoxylat in 100 ccm Wasser. Es schied sich eine zuerst orangefarbene, dann tiefer rote Substanz aus. Zum Schluß wurde der Selenwasserstoff möglichst durch Wasserstoff verdrängt, man verdünnte auf das Doppelte mit Wasser, saugte ab und trocknete im Vakuum auf Ton. Die Substanz wurde zweimal mit je 100 ccm absolutem Äther digeriert, wobei ein großer Teil roter Substanz, anscheinend Selen, ungelöst blieb. Ein anderer Teil ging mit gelber Farbe in Lösung. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden im Vakuum eingengt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleiben, ähnlich wie bei der mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Substanz, glänzende, gelbe Schuppen ohne krystallinisches Gefüge. Ausbeute 5 g. Schmp. 125° unter Zers.; die Substanz sintert von 50° an. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Essigäther, schwerer in Benzol. Die alkalische

¹⁾ Tschugaeff, B. 42, 49 [1910].

Lösung des Natriumsalzes zersetzt sich bei Luftzutritt schnell unter Abscheidung von rotem Selen.

1. Darstellung: 0.2952 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 760 mm). — 0.3650 g Sbst.: 0.1951 g BaSO₄. — 0.3093 g Sbst.: 0.0526 g Se (nach H. Bauer¹⁾). — II. Darstellung: 0.2016 g Sbst.: 0.3086 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.2566 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 763 mm). — 0.3236 g Sbst.: 0.2003 g BaSO₄. — 0.3127 g Sbst.: 0.0554 g Se.

C₁₆H₁₆O₆N₂SSe (443). Ber. C 43.50, H 3.20, N 6.35, S 7.27, Se 17.95.
Gef. I. » 41.75, » 3.83, » 6.16, » 7.17, » 16.98.
» II. » 6.38, » 8.61, » 17.67.

3. Chlorhydrat der *p*-Phenylendiamino-monomethylensulfoxyssäure und Selenwasserstoff.

20 g *p*-Phenylendiamin werden in 20 ccm Wasser mit 14 ccm Salzsäure (1.19) in Lösung gebracht und mit der zur Bildung des Monokondensationsproduktes berechneten Menge, 28.5 g, Formaldehyd-sulfoxyolat, gelöst in 20 ccm Wasser, versetzt. Innerhalb weniger Minuten erwärmt sich die braunrote Lösung und die Verbindung NH₂.C₆H₄.NH.CH₂.OS.OH fällt in rötlichen Krystalschuppen aus. Sie ist so stark oxydabel, daß sie sich schon in dem durch scharfes Absaugen bedingten halbtrocknen Zustand unter Rot- bis Tiefbraunfärbung und starker Erhitzung oxydiert. Zur weiteren Umsetzung wurde daher nur so lange abgesaugt, als der Niederschlag noch gerade mit Flüssigkeit bedeckt war.

Etwa 20 g der rötlichen Substanz wurden schnell mit 200 ccm luftfreiem Wasser verrührt; sie lösten sich auf Zusatz von 15 ccm Salzsäure (1.19). In die dunkelrote Lösung wurde 1 Stde. unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen Selenwasserstoff eingeleitet. Der entstandene rote Niederschlag wird nach dem Absaugen mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 7 g. Schmp. 183—184°. Die Substanz ist in Alkalien und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie löst sich mit blutroter Farbe ohne Rückstand im Äthylendiamin.

Die Analysen deuten auf die nachstehend angegebene Formel, ohne eine Gewähr für die Einheitlichkeit der Substanz.

0.3163 g Sbst.: 0.3674 g CO₂, 0.1114 g H₂O. — 0.2934 g Sbst.: 25 ccm N (23°, 759 mm). — 0.2767 g Sbst.: 0.3659 g BaSO₄. — 0.2174 g Sbst.: 0.0578 g AgCl. — 0.3022 g Sbst.: 0.0453 g Se. — 0.3007 g Sbst.: 0.0437 g Se.

C₁₄H₁₈O₅N₄S₄Se, HCl (533).

Ber. C 31.71, H 3.61, N 10.57, S 18.15, Cl 6.63, Se 14.94.

Gef. » 31.69, » 3.94, » 10.13, » 18.10, » 6.57, » 14.29, 14.53.

¹⁾ B. 48, 548 [1915].