

52. Karl W. Rosenmund: Das am Ring-Kohlensstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten, III. Mitteilung: Die Darstellung von Arsin- und Sulfonsäuren.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1920.)

Im Anschluß an die Versuche von Rosenmund und Struck¹⁾, kernhalogenierte Verbindungen in Carbonsäuren überzuführen, und den von Rosenmund und Harms²⁾ studiertem Ersatz des Kernhalogens gegen OH, SH, SeH wird in folgendem die Darstellung von Arsin- und Sulfonsäuren beschrieben.

I. Arsinsäuren.

1. Phenyl-arsinsäure aus Brombenzol.

3 g Brom-benzol wurden mit einer Lösung von 3 g Trikaliumarsenit in 5 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Kupfersulfat im Rohr 6 Stdn. auf 180–200° erhitzt. Der mit etwas Wasser herausgespülte Rohrinhalt wird von unverändertem Brom-benzol befreit, angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Aus der Ätherlösung scheiden sich nach dem Verdunsten weiße Nadeln ab, die mit Phenyl-arsinsäure identisch sind. Die Ausbeute ist gering, vermutlich wird der größte Teil der Verbindung bei der erforderlich hohen Temperatur zerstört.

2. o-Benzarsinsäure, $C_6H_4(COOH).AsO(OH)_2$, aus o-Brom-benzoësäure.

20 g o-Brom-benzoësäure wurden in der berechneten Menge 10-proz. Kalilauge gelöst und nach Zusatz von 40 ccm einer 50-proz. wäßrigen Trikaliumarsenit-Lösung, 20 ccm Alkohol und etwas Naturkupfer am Rückflußkühler auf ca. 90° erhitzt. Nach 10–12 Stdn. ist die Brombenzoësäure verschwunden. Die heiß suspendierte Lösung scheidet zunächst die als Nebenprodukt entstandene Salicylsäure aus. Aus der Mutterlauge krystallisiert im Laufe von 2 Tagen die o-Benzarsinsäure vermischt mit Arsentrioxyd aus. Da erstere in Methylalkohol löslich ist, so lassen sich beide Verbindungen bequem trennen. Die o-Benzarsinsäure wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 12 g. Sie ist bereits früher von A. Michaelis³⁾ durch Oxydation der o-Tolyl-arsinsäure dargestellt und als unschmelzbare, in Wasser verhältnismäßig leicht lösliche Verbindung

¹⁾ B. 52, 1749 [1919]. ²⁾ B. 53, 2226 [1920].

³⁾ B. 48, 870 [1915].

beschrieben worden. Die nach obigem Verfahren gewonnene Säure zeigte die gleichen Eigenschaften.

Durch Reduktion mittels Natriumhydrosulfits entsteht die ebenfalls von Michaelis beschriebene *o*-Arsenobenzoësäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As} \cdot \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, als gelbe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung.

II. Sulfonsäuren.

(Mitbearbeitet von E. Struck.)

1. Benzol-sulfonsäure aus Brom-benzol.

3 g Brom-benzol wurden mit der äquivalenten Menge Natriumsulfit, 15 ccm Wasser und 0.1 g Kupfersulfat zuerst auf 180°, dann auf 200° erhitzt.

Nach 7 Stdn. ist fast alles Brom-benzol verschwunden. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Kupfers wurde die farblose Lösung eingedampft und der Rückstand mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das hierbei entstehende Chlorid lässt sich bequem von den anorganischen Verunreinigungen trennen, was bei der freien Sulfonsäure Schwierigkeiten macht. Nachdem das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum verdampft ist, wurde die Masse mit Eiswasser behandelt, das Öl mit Äther aufgenommen und aus diesem das Benzolsulfochlorid mit Ammoniak als Benzolsulfamid abgeschieden. Das so gewonnene Produkt schmilzt bei 150° und zeigt die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

2. Toluol-*p*-sulfonsäure aus *p*-Brom-toluol.

Die Darstellung und Verarbeitung geschah in der gleichen Weise wie bei Brom-benzol.

Das *p*-Toluolsulfochlorid vom Schmp. 69° wurde in das Amid verwandelt, das die bekannten Eigenschaften zeigte.

3. *o*-Sulfo-benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$, aus *o*-Brom-benzoësäure.

Das Natriumsalz der *o*-Brombenzoësäure wurde mit Natriumsulfit wie oben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 120—130°. Die völlig farblose, nur durch Kupferflitter getrübte Lösung wurde nach dem Filtrieren suspendiert und zwecks Entfernung von Nebenprodukten mit Äther geschüttelt, in dem die erwartete *o*-Sulfo-benzoësäure unlöslich ist.

Hierauf wurde zur Trockne verdampft wie nach 1. Mit Phosphorpentachlorid behandeltes Gemisch gab schließlich ein etwas dunkel-

gefärbtes Chlorid und mit Ammoniak die gut krystallisierende Sulfamid-benzoësäure vom Schmp. 151—152° (152—153°). Wie später festgestellt wurde, geschieht die Umsetzung der *o*-Brom-benzoësäure auch schon beim Kochen am Rückflußkühler.

4. *m*-Sulfo-benzoësäure aus *m*-Brom-benzoësäure.

Der Versuch verlief wie der vorbeschriebene bei 170—180°. Die Charakterisierung der Verbindung geschah ebenfalls als Chlorid und Amid.

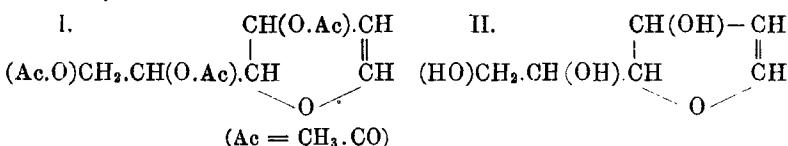
53. Max Bergmann und Herbert Schotte¹⁾: Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen, I.: Über das Glucal-Problem.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. November 1920.)

Für die strukturelle Erschließung der Cellulose und anderer komplexer Kohlehydrate erwartet man Förderungen aus dem Studium der niedermolekularen Umwandlungsprodukte der einfachen Zuckerarten. Wir haben eine Reihe neuer Substanzen dieser Art bereitet, über die bald berichtet werden soll, und dabei ein brauchbares Ausgangsmaterial in den ungesättigten Reduktionsprodukten der Zucker vom Typus des Fischer'schen Glucals gefunden. Zugleich machten wir aber am Glucal Beobachtungen, welche eine erhebliche Verschiebung seines chemischen Charakterbildes zur Folge hatten. Hiervon handelt die vorliegende Mitteilung.

Nachdem kürzlich für das Triacetyl-glucal die Strukturformel I sichergestellt wurde²⁾, lag es nahe, dem freien Glucal, das daraus durch Baryt-Verseifung erhalten werden kann, die analoge Formel II zuzuschreiben und es damit als Abkömmling des noch unbekannten 2,3-Dihydro-furans (III.) aufzufassen.



¹⁾ Für die Teilnahme an einigen Versuchen sind wir Hrn. Dr. Artur Rabe zu Dank verpflichtet.

²⁾ E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte, B. 53, 509 [1920].