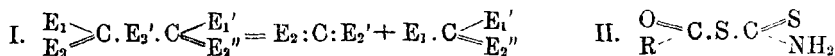


74. Julius v. Braun und Wilhelm Kaiser: Zur Kenntnis der Sulfinsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

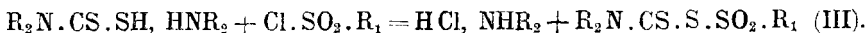
(Eingegangen am 3. Januar 1923.)

Vor längerer Zeit¹⁾ konnte der eine von uns zeigen, daß diejenigen Anhydride oder Thio-anhydride organischer Säuren vom allgemeinen Typus I [worin E_2 , E_2' und E_2'' die zweiwertigen Atome O oder S, E_1 und E_1' dagegen die einwertigen Reste $-R$, $-OR$, oder $-NR_2$ (resp. $-NH_2$ und $-NHR$) bedeuten] eine verhältnismäßig geringe Stabilität aufweisen und nach untenstehender Gleichung zerfallen, welche unsymmetrisch gebaut sind:

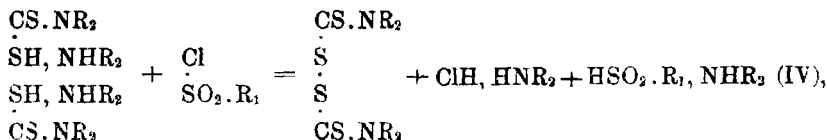


in denen also entweder E_2 und E_2'' , oder E_1 und E_1' oder beide Paare untereinander verschieden sind; bei dieser doppelten Verschiedenheit, wie sie z.B. in den aus dithio-carbaminsäuren Salzen und Säurechloriden entstehenden Verbindungen II zutage tritt, ist die Labilität am ausgeprägtesten.

Im Zusammenhang mit dieser Feststellung war es nun von Interesse zu untersuchen, wie sich die den Verbindungen II nicht ganz unähnlich gebauten, aber doch in der Zusammensetzung abweichenden Verbindungen III verhalten würden, die wir aus dithio-carbaminsäuren Salzen und Chloriden organischer Sulfonsäuren bestimmt zu fassen hofften:



Beim Versuch, diese Stoffe zu gewinnen, stießen wir nun auf ganz unerwartete Verhältnisse. Als wir die Komponenten in dem durch die Gleichung vorgeschriebenen molekularen Verhältnis zusammenbrachten, stellten wir fest, daß nur die Hälfte des Sulfochlorids verbraucht wird, und daß das dithio-carbaminsäure Salz nicht in eine Verbindung vom Typus III, sondern in das zugehörige Thiuramdisulfid übergeführt wird; und als wir dann die Umsetzungen mit 2 Mol. des dithio-carbaminsäuren Salzes auf 1 Mol. des Sulfochlorids wiederholten, fanden wir, daß sie im wesentlichen entsprechend der Gleichung verlaufen:



d.h. das Chlorid einer organischen Sulfonsäure wirkt hier einfach oxydierend, es wird dabei selber zu Chlorwasserstoff und zu der der Sulfonsäure entsprechenden Sulfinsäure reduziert.

Daß Chlor, Brom und Jod in dieser Weise auf dithio-carbaminsäure Salze einwirken, weiß man schon längst; daß sich Bromcyan ihnen anschließt, zeigte der eine von uns früher gemeinsam mit F. Stechele²⁾; während nun aber die Ähnlichkeit

¹⁾ B. 42, 2743 [1909].

²⁾ B. 36, 2275 [1903].

des Cyankomplexes mit den Halogenen eine solche Umsetzung des Halogenocyans plausibel erscheinen läßt, stellt die nunmehr beobachtete Umsetzung von Sulfonsäurechloriden eine recht unerwartete Reaktion dar und zeigt, deutlicher als die bis jetzt bekannten Reaktionen, wie ausgesprochen bei einer Sulfonsäure die Tendenz ist, auf das Oxydationsniveau einer Sulfinsäure herabzugleiten, wie sehr sich darin eine Carbonsäure von einer Sulfonsäure unterscheidet.

Unter den im Versuchsteil geschilderten Bedingungen kann man mit Hilfe von dithio-carbaminsäuren Salzen aus einer gegebenen Sulfonsäure recht glatt eine Sulfinsäure darstellen; wir haben die Reaktion benutzt, um die noch unbekannte β -Sulfinsäure der Tetrahydronaphthalin-Reihe zu gewinnen, und wir haben ferner bei Gelegenheit der Beschäftigung mit den Sulfinsäuren noch eine Lücke ausgefüllt, deren Vorhandensein uns sehr merkwürdig erschien. Weder aus den Sulfinsäure-anhydriden, welche vor 15 Jahren von Knoevenagel und Polack¹⁾, noch aus den Sulfinsäure-chloriden, welche um dieselbe Zeit von Hilditch und Smiles²⁾ erhalten worden sind, gelang es den erwähnten Forschern, mit Ammoniak oder mit organischen Basen Amide der Sulfinsäuren zu erhalten. Wir konnten demgegenüber feststellen, daß die Amidbildung der Sulfinsäuren, wenn man in einem indifferenten Lösungsmittel vorsichtig arbeitet, vollkommen normal vor sich geht, nur sind die Verbindungen zersetzlicher als die Amide der Carbonsäure-Reihe. Sie lassen sich zwar wieder in die Komponenten spalten, aber nur, wenn man die Versuchsbedingungen vorsichtig wählt, und sind im übrigen viel leichter zersetzlich als die ihnen formal ganz entsprechenden Amide der Carbonsäuren: insbesondere sind sie nicht fähig, Abkömmlinge von Amidchlorid- und Imidchlorid-Typus zu bilden, die in der Reihe der schwefelfreien Verbindungen den Ausgangspunkt für so mannigfache, wichtige Umsetzungen bilden.

Beschreibung der Versuche.

Nachdem wir uns durch eine Reihe von Vorversuchen überzeugt hatten, daß, wie bereits erwähnt, bei Anwendung von 1 Mol. Sulfochlorid auf 1 Mol. dithio-carbaminsäures Salz die Hälfte des Sulfochlorids unverbraucht bleibt, haben wir die Komponenten der Umsetzung in dem durch Gleichung (IV) ausgedrückten Mengenverhältnis angewandt, und zwar hat es sich am zweckmäßigsten erwiesen, in folgender Weise zu arbeiten: 4 Mol. Base und 2 Mol. Schwefelkohlenstoff wurden in trockenem Äther (ca. 15-fache Menge) unter Kühlung in kleinen Portionen zusammengebracht, das gebildete Dithio-carbamat gut zerdrückt, mit 1 Mol. des Sulfochlorids versetzt, bei 0° etwa 1 Stde. geschüttelt, der Niederschlag abgesaugt, das ätherische Filtrat eingedunstet (A), der Filterinhalt mit kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand (B) für sich und die wäßrige Lösung (C) für sich untersucht. Von den verschiedenen von uns untersuchten Kombinationen möchten wir hier als Beispiel die vier folgenden schildern.

Dimethylamin, Schwefelkohlenstoff und Benzol-sulfochlorid: Der Sulfochlorid-Geruch pflegt nach 1 Stde. vollständig verschwunden zu sein, während das dithio-carbaminsäure Salz sich in einen mehr pulverförmigen Niederschlag verwandelt und die ätherische Lösung einen schwach gelblichen Farbton annimmt. B, dessen Menge über 80% der Theorie be-

¹⁾ B. 41, 3223 [1908].

²⁾ B. 41, 4111 [1908].

trägt, erweist sich nach dem Trocknen auf Ton als reines Tetramethylthiuramdisulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, und schmilzt bei 150—154°, A, dessen Menge sehr gering ist, enthält noch eine Spur davon, und besteht im übrigen aus einer unscharf unterhalb von 100° schmelzenden, stickstoff-haltigen Verbindung, die allem Anschein nach das durch eine kleine Nebenreaktion entstandene *N*-Dimethyl-benzolsulfamid ist (ber. N 7.56, gef. N 7.0). Um aus der Lösung C, in welcher einerseits Salzsäure fast quantitativ nachweisbar ist und welche andererseits mit Zink und Schwefelsäure sofort Thiophenol-Geruch entwickelt, die Benzol-sulfinsäure rein herauszuholen, benutzt man am besten die Schwerlöslichkeit ihres Ferrisalzes¹⁾. Man macht salzsauer, kocht ganz kurz auf, um etwa noch in kleiner Menge vorhandene Dithio-carbaminsäure zu spalten, kühlt ab, neutralisiert nahezu mit Alkali, setzt Eisenchlorid zu, filtriert den orangefarbenen voluminösen Niederschlag, schüttelt ihn mit wäßrigem Ammoniak, filtriert vom Ferrihydroxyd, setzt Sodalösung zu, konzentriert auf dem Wasserbade und fällen die Benzol-sulfinsäure (Schmp. 83°) in der bekannten Weise mit konz. Salzsäure aus.

Piperidin, Schwefelkohlenstoff und Benzol-sulfochlorid: Die Umsetzung erfolgt ebenso schnell, wie mit Dimethylamin. B, dessen Menge 66% der Theorie beträgt, schmilzt bei 118°, nach einmaligem Umlösen aus Chloroform-Alkohol zeigt es den Schmp. 128° des Dipiperidylthiuramdisulfids, $(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})$.

0.2304 g Sbst. 17.6 ccm N (20.5°, 755 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{S}_4$. Ber. N 8.74. Gef. N 8.69.

A enthält neben einer kleinen Menge einer sehr niedrig schmelzenden Verbindung noch das Thiuramdisulfid, das mit Chloroform-Alkohol rein herausgeholt werden kann, aus der wäßrigen Lösung C kann die Benzol-sulfinsäure wiederum rein gefaßt werden.

Piperidin, Schwefelkohlenstoff und *p*-Toluol-sulfochlorid: Die Umsetzung scheint hier etwas langsamer als beim Benzol-sulfochlorid zu erfolgen, verläuft aber im übrigen im selben Sinne. Neben der *p*-Toluol-sulfinsäure vom Schmp. 84° konnten wir nach 1-stündiger Reaktion bei 0° aus A und B 65% der Theorie an dem erwarteten Thiuramdisulfid fassen.

Piperidin, Schwefelkohlenstoff und β -Tetralyl-sulfochlorid: Wendet man das aus Tetrahydro-naphthalin nach der Vorschrift von G. Schröter²⁾ leicht zugängliche Chlorid der β -Tetralin-sulfonsäure (Schmp. 58°) an, so kann man aus B fast 70% der Theorie an Dipiperidylthiuramdisulfid fassen, A₁ enthält noch ein wenig davon und daneben in geringer Menge einen in Alkohol viel leichter löslichen Stoff, der bei 98—100° schmilzt und im wesentlichen aus dem Tetralin- β -sulfonsäure-piperidid, $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})$, zu bestehen scheint.

0.1990 g Sbst.: 10.4 ccm N (23.5°, 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.85.

Die noch unbekannte Tetralin- β -sulfinsäure kann aus C über die Ferriverbindung hinweg besonders leicht gefaßt werden, da sie sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet. Aus der mäßig konz. Lö-

¹⁾ vergl. Thomas, Soc. 95, 342 [1909]. ²⁾ A. 426, 1 [1922].

sung in Soda wird sie durch langsamen Zusatz von Salzsäure unter Kühlung sofort in Form weißer, analysenreiner Nadelchen gefällt, die bei 87—88° schmelzen.

0.1264 g Sbst.: 0.1523 g Ba SO₄.

C₁₀H₁₂O₂S. Ber. S 16.34. Gef. S 16.55.

Versucht man die Säure aus Tetralin mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid darzustellen, so erhält man ein bei guter Kühlung erstarrendes, sich aber weit unter 86° und dazu noch unscharf verflüssigendes Produkt: vermutlich wird unter diesen Bedingungen der SO₂H-Komplex z. T. auch in die α-Stellung des Tetralins dirigiert, so daß ein Gemisch isomerer Verbindungen resultiert.

Amide der Benzol-sulfinsäure.

Das absolut reine, feste Chlorid der Benzol-sulfinsäure erhält man nach Hilditch und Smiles (l.c.) durch Umsetzung der Säure mit Thionylchlorid, Absaugen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum, Lösen des Rückstandes in Petroläther, Filtrieren und Eindunsten im Vakuum. Für die Umsetzung mit Ammoniak und Aminen ist es, wie wir uns überzeugt haben, nicht erforderlich, vom krystallisierten Chlorid auszugehen, dessen Bereitung ziemlich viel Zeit beansprucht. Es genügt, nach Absaugen des Thionylchlorids den öligen Rückstand einmal überzudestillieren, wobei er zwar noch infolge minimaler Verunreinigungen flüssig bleibt, sich aber als analysenrein erweist.

0.1992 g Sbst.: 0.2757 g Ba SO₄.

C₆H₅OClS. Ber. S 19.96. Gef. S 19.70.

Nur empfiehlt es sich, beim Destillieren mit dem Druck unterhalb von 5 mm zu bleiben; zwar ist es uns mehrmals geglückt, bei 7 mm, ja bei 11 mm das Produkt ohne Anzeichen einer Zersetzung überzutreiben, mehrere Male stellten wir aber fest, daß eine tiefgehende Zersetzung dabei eintrat; diese blieb regelmäßig aus, als wir unter 3—4 mm, wobei der Sdp. bei 85—90° beobachtet wurde, arbeiteten.

Mit 2 Mol. Anilin in etwa der 5-fachen Menge Äther setzt sich das Chlorid bei 0° glatt um. Wenn man nach einigem Stehen vom gebildeten Niederschlag absaugt, so bleibt im Äther nur wenig vom Umsetzungsprodukt gelöst. Die Hauptmenge des Benzol-sulfinsäure-anilids, C₆H₅.SO.NH.C₆H₅, scheidet sich zusammen mit dem salzsauren Anilin ab, wird von letzterem durch Waschen mit kaltem Wasser getrennt, zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Schmp. 112—114°.

0.1282 g Sbst.: 0.3119 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.2582 g Sbst.: 15.6 ccm N (25°, 732 mm). — 0.1196 g Sbst.: 0.1268 g Ba SO₄.

C₁₂H₁₁ONS. Ber. C 66.32, H 5.10, N 6.45, S 14.76.

Gef. » 66.37, 4.98, » 6.70, » 14.56.

Beim Kochen mit Säuren wird das Anilid tiefgreifend zersetzt, ohne daß eine glatte Spaltung in Benzol-sulfinsäure und Anilin stattfindet. Eine solche kann durch kurzes Erwärmen mit alkoholisch-wäßrigem Alkali oder — mit noch besserer Ausbeute — durch längeres Stehenlassen in der Kälte erzielt werden: durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern wird das Anilin, durch Sättigen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Kohlensäure, Eindampfen und Fälen mit Salzsäure die Benzol-sulfinsäure isoliert.

Beim Zusammenschmelzen mit Phosphorpentachlorid findet im Gegensatz zum Benzanilid momentan tiefe Blaufärbung und weiterhin totale Zersetzung statt.

Benzol-sulfin-säure-piperidid, $C_6H_5 \cdot SO \cdot N(C_5H_{10})$, in der gleichen Weise gewonnen, ist in Äther viel leichter löslich, fest und kann auch gut aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert werden. Es sintert bei 80° und schmilzt bei 83° .

0.1372 g Sbst.: 0.3188 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.1986 g Sbst.: 11.1 ccm N (23° , 756 mm). — 0.1252 g Sbst.: 0.1406 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{15}ONS$. Ber. C 63.09, H 7.22, N 6.69, S 15.32.

Gef. » 63.39, » 7.06, » 6.3, » 15.43.

Mit Phosphorpentachlorid findet, selbst wenn man in Chloroformverdünnung arbeitet, energische Reaktion unter tiefer Gelbfärbung statt; das Reaktionsprodukt stellt ein nicht destillierbares Öl dar und ist — auch nach gründlichem Auswaschen mit Wasser — stark chlorhaltig, so daß die Chlorphosphor-Einwirkung auch hier eine ganz andere Richtung als beim *N*-Benzoyl-piperidin einschlägt.

Benzol-sulfin-säure-dimethylamid, $C_6H_5 \cdot SO \cdot N(CH_3)_2$, ist zum Unterschied von den zwei vorhergehenden Verbindungen in Äther sehr leicht löslich, krystallisiert nicht, läßt sich aber unter stark vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren, und zwar siedet es unter 2—3 mm um 90° herum als gelbes Öl, das gleich dem *N*-Dimethyl-benzamid von verd. Säuren merklich gelöst wird.

0.1599 g Sbst.: 12.2 ccm N (24° , 751 mm).

$C_8H_{11}ONS$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.46.

Benzol-sulfin-säure-amid, $C_6H_5 \cdot SO \cdot NH_2$, aus Benzol-sulfin-säure-chlorid und ätherischem Ammoniak, ist in Äther sehr schwer löslich, löst sich dagegen, gleich dem Benzamid, etwas in Wasser. Der Schmp. — nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol — liegt bei 121° .

0.1388 g Sbst.: 12.5 ccm N (20° , 760 mm).

C_6H_7ONS . Ber. N 9.93. Gef. N 10.31.

Amide der *p*-Toluol-sulfin-säure.

Wie bei der Benzol-sulfin-säure kann man auch bei der Toluol-*p*-sulfin-säure zur Darstellung der Amide vom Säurechlorid ausgehen, das durch einmalige Vakuumdestillation gereinigt worden ist. Der Siedepunkt unter 4 mm¹⁾ liegt bei 115 — 120° ; das Präparat krystallisiert nicht, ergab aber bei der Analyse:

0.1933 g Sbst.: 0.2545 g $BaSO_4$.

$C_7H_7O_2ClS$. Ber. S 18.36. Gef. S 18.08.

Das Toluol-*p*-sulfin-säure-anilid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot NH \cdot C_6H_5$, gleicht im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen ganz dem Benzol-sulfin-säure-anilid und schmilzt bei 138° .

0.1372 g Sbst.: 7.4 ccm N (20° , 742 mm).

$C_{13}H_{13}ONS$. Ber. N 6.06. Gef. N 5.95.

Es verhält sich beim Verseifen ganz wie die methyloffreie Verbindung.

Das Toluol-*p*-sulfin-säure-amid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot NH_2$, das auch ganz der entsprechenden Benzol-sulfin-Verbindung gleicht, stellt kleine farblose Nadeln dar, erweicht bei 117° und schmilzt bei 120° .

0.1709 g Sbst.: 13.4 ccm N (16° , 742 mm).

C_7H_9ONS . Ber. N 9.0. Gef. N 9.12.

¹⁾ Bezüglich der höheren Drucke vergl. das beim Benzol-sulfin-säure-chlorid Gesagte.