Über aromatische Disulfinsäuren;

von

J. Tröger und W. Meine.

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der
Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Von den Disulfinsäuren der Benzolreihe ist die m-Benzoldisulfinsäure die einzige, die sich in der Literatur erwähnt findet. Otto und Casanova¹⁾ beschreiben dieselbe als einen wenig gefärbten, sehr wasserlöslichen Sirup, den sie durch Ausäthern isolierten. Mit dieser Beschreibung steht nun die sehr kurze Angabe von Pauly²⁾, der die m-Benzoldisulfinsäure zuerst dargestellt hat, insofern in Widerspruch, als genannter Autor angibt, daß die Benzoldisulfinsäure vom Äther nicht oder nur wenig gelöst werde. Neuerdings haben auch W. Autenrieth und R. Hennings³⁾ sich mit der m-Benzoldisulfinsäure beschäftigt, indem sie in einer Abhandlung über schwefelhaltige cyklische Verbindungen einige Umsetzungen beschreiben, die sie mit dem Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure ausgeführt haben. Die letztgenannten Autoren haben die freie Säure als solche nicht isoliert und blieben daher die widersprechenden Angaben, die von Otto einerseits und Pauly andererseits gemacht worden sind, bisher ohne Klärung. Der Zweck dieser Untersuchung war es nun, diesen Widerspruch aufzuklären und im Anschluß an die m-Benzoldisulfinsäure auch noch weitere aromatische Disulfinsäuren darzustellen und zu untersuchen. Berücksichtigt sind außer der m-Benzoldisulfinsäure noch die p-Benzoldisulfinsäure, die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure und eine Naphthalindisulfinsäure. Bei dieser Untersuchung zeigte sich, daß die aromatischen Disulfinsäuren bedeutend leichter in Wasser und schwerer in Äther löslich sind als die bisher bekannten Monosulfinsäuren. Während letztere meist entweder direkt fest und kristal-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 449.

²⁾ Ber. 9, 1595.

³⁾ Ber. 35, 1389 und Ber. 36, 189.

linisch aus ihren Salzlösungen durch Mineralsäuren abgeschieden werden oder aus ätherischer Lösung sich kristallinisch gewinnen lassen, konnten die m-Benzoldisulfinsäure sowie die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure nur als ölige Verbindungen erhalten werden, die p-Benzoldisulfinsäure erwies sich allerdings als fest, ohne jedoch besondere Kristallisationsfähigkeit zu zeigen. Die bleichende Wirkung, welche freie Monosulfinsäuren Lackmuspapier gegenüber besitzen, weisen die obengenannten Disulfinsäuren nahezu in gleichem Maße auf. Analog den Monosulfinsäuren verhalten sich die Disulfinsäuren in wäßriger Lösung, indem sie beim Erhitzen eine Spaltung in Disulfoxyde und Sulfonsäuren erfahren. Abweichend von der Monosulfinsäuren war das Verhalten der Disulfinsäuren dem Jod gegenüber. Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto¹⁾ gezeigt hat, erhält man bei Einwirkung von Jodlösung auf die Salze der Monosulfinsäuren Sulfonjodide $R \cdot SO_3J$, die Ammoniak bzw. Alkalien gegenüber sich tautomer verhalten, während unter analogen Bedingungen disulfinsäure Salze durch Jod oxydiert werden. Was nun die Derivate der bisher untersuchten Disulfinsäuren betrifft, so sind sie im allgemeinen weniger geneigt, gut kristallisierende Körper zu bilden, als die Monosulfinsäuren. Dies gilt besonders für die 1,2,4-Toluoldisulfinsäuren.

Darstellung der m- und p-Benzoldisulfonsäure. Abgesehen von kleinen Änderungen wurde zur Bereitung dieses Disulfonsäuregemisches nach den Angaben von L. Barth und C. Senhofer²⁾ verfahren. 500 g Benzol wurden mit 1500 g rauchender Schwefelsäure 3—4 Stunden lang auf dem Sandbade in einem mit Steigerrohr versehenen Kolben erhitzt, bis der Kolben mit weißlichen Dämpfen erfüllt war. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Kalkmilch neutralisiert, vom Gips getrennt und das Filtrat, welches das Calciumsalz der Benzoldisulfonsäure enthält, mit kohlensaurem Kalium versetzt. Nachdem der kohlensaure Kalk durch Filtration getrennt war, ergab die filtrierte Lösung beim Einengen zunächst Abscheidungen von m-benzoldisulfonsäure Salze, während die letzten Mutterlaugen kleine Mengen des p-benzoldisulfonsäuren

¹⁾ R. Otto u. J. Tröger, Ber. 24, 485.

²⁾ Ber. 8, 1477.

Salzes enthielten. Man trennt die beiden Salze fraktioniert und prüft die einzelnen Fraktionen durch Überführung in Benzoldisulfonchlorid auf ihren Gehalt an m- oder p-Salz. Bei wiederholter Trennung bestehen die ersten Fraktionen nur aus m-benzoldisulfonsaurem Kalium, dessen bei 61° schmelzendes Chlorid, wie nachstehende Analyse zeigt, die richtige Zusammensetzung besitzt.

0,1520 g Substanz gaben 0,1578 g AgCl, entsprechend 0,0390 g Cl
= 25,65 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2Cl)_2$:	Gefunden:
Cl = 25,82	25,65 %.

Spätere Fraktionen erwiesen sich meist als Gemische von m- und p-Salz, lieferten demgemäß ein entsprechendes Chloridgemisch, das durch Umkristallisieren aus Ligroin sich trennen ließ da aus dieser Lösung das p-Benzoldisulfonchlorid (Schmelzp. 132°) sich zuerst abscheidet. Die letzten Salzfraktionen bestanden fast nur aus p-Salz und gaben nach Umsetzung mit PCl_5 direkt das p-Chlorid. Bemerkt sei, daß die Ausbeute an p-Salz sehr gering ist, so daß die entsprechenden Versuche demgemäß eine Einschränkung erfuhren. Die Ausbeute an m-Chlorid betrug 675 g bei Anwendung von 500 g Benzol. Als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche dienten die Kaliumsalze der m- und der p-Benzoldisulfonsäure, die aus den entsprechenden Chloriden nach dem Verfahren von Otto und Schiller¹⁾ bereitet wurden. Das hierbei resultierende rohe Kaliumsalz ist mit Kaliumkarbonat gemischt und wird ersteres dem Gemisch durch wiederholtes Ausziehen mit heißem Alkohol entzogen. Der alkoholische Auszug, der keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, wurde dann zur Trockne eingedampft. Man erhält so das Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure, $C_6H_4(SO_2K)_2$, als ein gelblichweißes, hygroskopisches Pulver in einer Ausbeute von ca. 60%, dessen anfängliche Aufbewahrung im Exsikkator über Schwefelsäure nötig war. Eigentümlicher Weise zeigt das Salz nur anfangs hygroskopische Eigenschaften, denn ein durch längeres Stehen im Exsikkator getrocknetes Salz behielt auch nach monatelangem Aufbewahren im Pulverglas seine trockne Beschaffenheit bei, das Salz ist

¹⁾ Ber. 9, 1585.

scheinbar nicht mehr hygroskopisch, wohl aber sehr leicht in kaltem und heißem Wasser löslich. Daß in dem von uns dargestellten Salze das reine Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure vorlag, wird durch nachstehende Analyse bestätigt.

0,4196 g Substanz gaben 0,2578 g K_2SO_4 , entsprechend 0,1156 g K = 27,55 % K.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2K)_2$:	Gefunden:
K = 27,65	27,55 %.

m-Benzoldisulfinsaures Zink¹⁾, $C_6H_4(SO_2)_2Zn + 3H_2O$. Daß bei der Einwirkung von Zinkstaub auf m-Benzoldisulfonchlorid neben Chlorzink das erwähnte Zinksalz sich bildet, war zu erwarten, doch gelang in diesem Falle auch leicht die Isolierung des reinen kristallinen Salzes.

Das durch Umsetzung des Chlorides mit Zinkstaub gewonnene Reaktionsgemisch behandelt man so lange mit kaltem Wasser, bis das Filtrat keine Zinkreaktion mehr zeigt und kocht dann den Rückstand mit heißem Wasser aus. Der eingeeengte wäßrige Auszug scheidet beim Erkalten das Zinksalz ab, das man durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigt. Die Analyse wurde so ausgeführt, daß wir das in Wasser gelöste Salz mit Natriumkarbonat fällten und das ausgefällte und gesammelte basische Zinkkarbonat schließlich in ZnO überführten.

I. 0,4639 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0777 g, entsprechend 16,76 % H_2O .

II. 0,4639 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,1155 g ZnO, entspr. 0,0926 g Zn = 19,96 % Zn.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_6H_4(SO_2)_2Zn + 3H_2O$:	I.	II.
$H_2O = 16,71$	16,76	—
$Zn = 20,10$	—	19,96 %.

m-Benzoldisulfinsäure. Um die widersprechenden Angaben über die Eigenschaften der genannten Disulfinsäure zu kontrollieren, wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der m-Benzoldisulfinsäure mit überschüssiger ver-

¹⁾ Dieses Salz erwähnen auch W. Autenrieth u. R. Hennings in der oben zitierten Abhandlung.

dünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei trat keine Abscheidung von freier Disulfinsäure ein, ein Beweis, daß die m-Benzoldisulfinsäure in Wasser sehr leicht löslich ist. Beim kräftigen Ausschütteln dieser angesäuerten Lösung mit Äther ging die freie Säure in diesen über und hinterblieb nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung als ölige Flüssigkeit. Um die Säure als solche zu identifizieren, wurde dieselbe mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryum gelinde erwärmt und das Filtrat zur Trockne eingedunstet. Beim Erhitzen im Luftbade erwies sich das Salz als wasserfrei und ergab den für benzoldisulfinsaures Baryum erforderlichen Baryumgehalt. Gefunden 40,14⁰/₀, berechnet 40,17⁰/₀. Die freie Säure zeigt also die von Otto und Casanova angegebenen Eigenschaften und sind daher die Angaben von Pauly, der diese Säure zuerst darstellte und in Form ihres Baryumsalzes analysierte, zu berichtigen.

Verhalten des m-benzoldisulfinsauren Kaliums gegen Halogene.

Wie von dem einen von uns in Gemeinschaft mit R. Otto¹⁾ nachgewiesen ist, setzen sich monosulfinsäure Salze bei der Einwirkung von Chlor bzw. Brom oder Jod zu Sulfonylchloriden, Bromiden oder Jodiden um. In den Chlor- und Bromverbindungen liegen die normalen Halogenverbindungen der Sulfonsäuren vor, während die entsprechenden Sulfonyljodide tautomere Körper darstellen, die in ihrem Verhalten gegen Ammoniak als normale Sulfonyljodide reagieren, Natronlauge gegenüber aber das Verhalten eines Unterjodigsäurederivates aufweisen. Um festzustellen, ob auch disulfinsäure Salze ein analoges Verhalten zeigen, wurde die Einwirkung der Halogene auf diese Salze untersucht. Hierbei zeigte sich, daß man im m-benzoldisulfinsaurem Kalium direkt die einwertigen Kaliumatome durch Chlor bzw. Brom ersetzen kann. Trägt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche eine konzentrierte wäßrige Lösung des genannten Salzes ein, so verschwindet beim kräftigen Schütteln allmählich die grünliche Farbe des Chlorgases und ein öliges, nach und nach kristallinisch erstarrendes Produkt

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 99.

scheidet sich ab, das nach dem Umkristallisieren den richtigen Schmelzp. (61°) des m-Benzoldisulfonchlorids zeigt. Analog ist das Verhalten des Salzes gegen Brom. Als Brom bis zur Gelbfärbung zur wäßrigen Salzlösung hinzugefügt wurde, schied sich ein gelber klebriger Körper ab, der sich durch Ausäthern entziehen ließ und aus der getrockneten ätherischen Lösung in gelblich gefärbten, kompakten Kristallen vom Schmelzp. 52° resultierte. Die nachstehende Analyse zeigt, daß in diesem Produkte das m-Benzoldisulfonbromid, $C_6H_4(SO_2Br)_2$, vorliegt.

0,2742 g Substanz gaben 0,2805 g AgBr, entsprechend 0,1193 g Br
 = 43,50 % Br.

Ber. auf die Formel $C_6H_4(SO_2Br)_2$:	Gefunden:
Br = 43,95	43,50 %.

Während das Verhalten des m-benzoldisulfinsäuren Salzes gegen Chlor und Brom eine analoge Umsetzung aufwies, wie bei den monosulfinsäuren Salzen, führte die Einwirkung von Jod zu einem anderen Ergebnis. Fügt man nämlich zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes eine wäßrige Jodjodkaliumlösung, so tritt keinerlei Fällung ein, die Jodfärbung verschwindet, und die Flüssigkeit zeigt schließlich eine saure Reaktion, ein Beweis, daß Jod nur eine oxydierende Wirkung ausübt und die Benzoldisulfinsäure in Benzoldisulfonsäure verwandelt. Die Umsetzung dürfte demnach im Sinne folgender Gleichung stattfinden.

Auch als alkoholische Jodlösung an Stelle der Jodjodkaliumlösung zur Anwendung kam, konnte ein unlösliches Sulfonjodid nicht erhalten werden.

Verhalten der m-Benzoldisulfinsäure gegen Wasser. In einer früheren Mitteilung¹⁾ über die Benzoldithiosulfonsäure haben wir bereits hervorgehoben, daß die beim Versetzen des benzoldithiosulfonsäuren Kaliums mit konzentrierter Salzsäure neben Schwefel auftretende m-Benzoldisulfinsäure beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung eine Zersetzung unter Abscheidung eines amorphen, weißen, in Wasser unlöslichen Körpers erleidet. In der bereits zitierten Arbeit haben

¹⁾ Ber. 35, 2164.

wir schon die Vermutung ausgesprochen, daß dieses weiße, in Wasser unlösliche Spaltungsprodukt im Sinne der nachstehenden Gleichung entstehen kann.

Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wurde eine wäßrige Lösung des m-Benzoldisulfinsäuren Kaliums nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft, wobei auch hier ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver zur Abscheidung gelangte. Um die Überzeugung zu haben, daß der Spaltungsprozeß vollständig verlief, wurde, da ein Reinigen dieses amorphen Körpers durch Umkristallisieren sich als nichtig erwies, der Spaltungsprozeß der Benzoldisulfinsäure in der Weise modifiziert, daß eine wäßrige Lösung des obigen Kaliumsalzes nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure, die nötig ist, um das Kaliumsalz in die freie Sulfinsäure überzuführen, 12 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt und das nach dieser Zeit abgeschiedene weiße, amorphe Produkt nach dem Auswaschen und Trocknen analysiert. Dieser weiße Körper erwies sich nun als Phenylenester der m-Benzoldithiosulfonsäure,

I. 0,2046 g Substanz gaben 0,3135 g CO_2 , entsprechend 0,0855 g C = 41,78 % C und 0,0458 g H_2O , entsprechend 0,0051 g H = 2,49 % H.

II. 0,3021 g Substanz gaben 0,8182 g BaSO_4 , entspr. 0,1123 g S = 37,17 % S.

Berechnet auf die Formel

C = 41,86

H = 2,33

S = 37,21

Gefunden:

I. II.

41,78 —

2,49 —

— 37,17 %.

Das Filtrat von diesem weißen Körper erwies sich als sauer, eine Folge der bei diesem Spaltungsprodukt entstehenden Benzoldisulfonsäure. Neutralisiert man mit Pottasche und setzt den Salzrückstand mit Phosphorpentachlorid um, so entsteht das m-Benzoldisulfonchlorid, das allerdings nur in öligem und nicht in fester reiner Form erhalten werden konnte.

m-Phenyldisulfinsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SOOCH}_3)_2$. Diesen wahren Ester der m-Benzoldisulfinsäure

säure erhält man, wenn man das Kaliumsalz der letzteren mit Chlorkohlensäuremethylester umsetzt, wobei beide Komponenten im Sinne folgender Gleichung aufeinander einwirken.

Nach 2 stündigem Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ist die Reaktion vollendet. Nach dem Abdunsten des Alkohols versetzt man mit Wasser, macht mit Soda schwach alkalisch, äthert aus, befreit die getrocknete ätherische Lösung vom Äther und gewinnt so den obigen Methylester als ein hellgelbes dickliches Öl.

0,2658 g Substanz gaben 0,4005 g CO_2 , entsprechend 0,1092 g C = 41,08 % C und 0,1012 g Wasser, entsprechend 0,0112 g H = 4,21 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C = 41,02	41,08 %
H = 4,28	4,21 „.

Während nun durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsaures Salz der Ester der Disulfinsäure sich bildet, erhält man die solchen Estern isomeren Sulfone durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Sulfinate.

m-Phenylendimethylsulfon, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man m-benzoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung mit Methyljodid 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Um zu halogenfreiem Produkt zu gelangen, ist es zweckmäßig, bei einer derartigen Umsetzung einen kleinen Überschuß von sulfinsaurem Salze anzuwenden. Engt man nach vollendeter Umsetzung die von eventuell abgeschiedenem Jodkalium getrennte Lösung ein und behandelt den Trockenrückstand zur Entfernung des Jodkaliums und des überschüssigen sulfinsauren Salzes mit Wasser, so verbleibt das Phenylendimethylsulfon als kristallinischer Körper, der aus reinem Alkohol kristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 195° — 196° liefert.

0,2341 g Substanz gaben 0,3540 g CO_2 , entsprechend 0,0965 g C = 41,22 % C und 0,0876 g Wasser, entsprechend 0,0097 g H = 4,14 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C = 41,02	41,22 %
H = 4,28	4,14 „.

m-Phenylendipropylsulfon, $C_{12}H_{18}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2C_3H_7)_2$. Entsteht, wenn man m-benzoldisulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung 6 Stunden lang mit Propyljodid erhitzt. Nach Abdunsten der alkoholischen Flüssigkeit und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser bleibt das Sulfon als gelber fester Körper zurück. Zur Reinigung wurde derselbe in Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natriumthiosulfat die alkoholische Lösung behufs Bindung des freien Jods versetzt und zu der filtrierten Lösung bis zur schwachen Trübung Wasser zugefügt. Hierbei schied sich das Sulfon in weißen Kristallnadeln vom Schmelzp. 109° — 110° ab.

I. 0,2568 g Substanz gaben 0,4704 g CO_2 , entsprechend 0,1282 g C = 49,92 % C und 0,1362 g H_2O , entsprechend 0,0151 g H = 5,88 % H.

II. 0,2244 g Substanz gaben 0,3629 g $BaSO_4$, entspr. 0,0498 g S = 22,19 % S.

Berechnet auf die Formel

$C_{12}H_{18}S_2O_4$:

C = 49,66

H = 6,21

S = 22,07

Gefunden:

I. II.

49,92 —

5,88 —

— 22,19 %.

m-Phenylen-di-n-butylsulfon, $C_{14}H_{22}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2C_4H_9)_2$. Dasselbe erhält man bei 20 stündigem Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit n-Butylbromid bzw. n-Butyljodid. Bei Anwendung des letzteren ist es zweckmäßig, das gelöste Jod durch Schütteln mit Quecksilber aus der alkoholischen Flüssigkeit des Reaktionsproduktes vor der weiteren Verarbeitung zu entfernen. Nach Eindunsten der vom Jod befreiten alkoholischen Lösung behandelt man den Rückstand mit Wasser, äthert die milchige Flüssigkeit aus und verdunstet die getrocknete ätherische Lösung. Das Sulfon hinterbleibt dann als gelbe ölige Flüssigkeit, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser so gut wie unlöslich ist.

0,1635 g Substanz gaben 0,3162 g CO_2 , entsprechend 0,0862 g C = 52,72 % C und 0,0972 g H_2O , entsprechend 0,0108 g H = 6,60 % H.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{22}S_2O_4$:

C = 52,83

H = 6,92

Gefunden:

52,72 %

6,60 „.

m-Phenylen-diallylsulfon, $C_{12}H_{14}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2C_3H_5)_2$. Man gewinnt dieses Sulfon durch 18 stündiges Erhitzen von sulfinsaurem Salz und Allyljodid in alkoholischer

322 Tröger u. Meine: Über aromatische Disulfinsäuren.

Lösung bei Wasserbadwärme. Es bildet einen festen, weißen, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Körper, der nach dem Umkristallisieren aus reinem Alkohol weiße Kristallblättchen lieferte, die unter vorherigem Sinter bei 105° schmolzen.

0,1817 g Substanz gaben 0,3368 g CO_2 , entsprechend 0,0918 g C = 50,52 % C und 0,0735 g H_2O , entsprechend 0,0082 g H = 4,51 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C = 50,85	50,52 %
H = 4,89	4,51 „.

In diesem m-Phenylendiallylsulfon liegt ein Körper mit zwei ungesättigten Radikalen vor. Nach früheren Versuchen¹⁾ war anzunehmen, daß ein solches Allylsulfon Chlor, Brom und Bromwasserstoff leicht aufzunehmen vermag. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, indem die Anlagerung des Halogens bezw. der Halogenwasserstoffsäure im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft.

m-Phenylendi-allylsulfondichlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2)_2$. Zur Darstellung dieses Chloradditionsproduktes wurden 2,0 g Phenylendiallylsulfon, in wenig Chloroform gelöst, und die Lösung in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche (400 ccm Inhalt entsprechend 1,25 g Cl) gegeben. Wird dann das Ganze längere Zeit geschüttelt, so verschwindet allmählich die Chlorfarbe, und nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt das Phenylendi-allylsulfondichlorid als gelbbraune, zähflüssige Masse zurück, die auch beim längeren Stehen nicht fest wurde. Der Körper entspricht der obigen Formel und enthält, wie nachstehende Analyse zeigt, vier Chloratome.

0,1991 g Subst. gaben 0,2690 g AgCl, entspr. 0,0665 g Cl = 33,40 % Cl.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_4$:	Gefunden:
Cl = 33,17	33,40 %.

¹⁾ J. Tröger u. A. Hinze, Dies. Journ. [2] 55, 202.

m-Phenylendi-allylsulfondibromid, $C_{12}H_{14}S_2O_4Br_4 = C_6H_4(SO_2C_3H_5Br_2)_2$. 2,2 g des Phenylen-disulfons und 2,2 g Brom, in Eisessiglösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, lieferten ein Reaktionsprodukt, das nach Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung als ölige Masse sich abschied. Nimmt man diese in Chloroform auf, verdunstet die getrocknete Chloroformlösung und beseitigt die letzten Spuren von Chloroform durch gelindes Erwärmen, so hinterbleibt das Bromid als ein gelbliches, zähes Öl, dessen Analyse einen Bromgehalt zeigt, der einer Anlagerung von vier Bromatomen entspricht.

0,5564 g Subst. gaben 0,6973 g AgBr, entspr. 0,2967 g Br = 53,32 % Br.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_4Br_4$:	Gefunden:
Br = 52,80	53,32 %.

m-Phenylendi-brompropylsulfon, $C_{12}H_{16}S_2O_4Br_2 = C_6H_4(SO_2C_3H_6Br)_2$. Während die obigen Chlor- und Bromadditionsprodukte nur als zähflüssige Substanzen erhalten werden konnten, führte die Anlagerung von Bromwasserstoff an das Phenylendiallylsulfon zu einer gut kristallisierenden Verbindung. Die Anlagerung von 2 Mol. HBr an das genannte Sulfon erreicht man, wenn letzteres im eingeschlossenen Rohre mit Eisessigbromwasserstoff 5 Stunden lang auf 130° erhitzt wird. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser erhält man erst eine braunschwarze zähe Masse, die aber nach einiger Zeit erhärtet und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 74° liefert.

0,1047 g Subst. gaben 0,0880 g AgBr, entspr. 0,0374 g Br = 35,72 % Br.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{16}S_2O_4Br_2$:	Gefunden:
Br = 35,71	35,72 %.

Über die von unserer Seite ausgeführten Untersuchungen, das m-benzoldisulfinsaure Kalium mit Methylenjodid bezw. Äthylenbromid umzusetzen, mag hier nur in Kürze berichtet werden, da derartige Versuche einerseits von W. Autenrieth und R. Hennings¹⁾, andererseits von R. Otto und C. Casanova²⁾ schon publiziert sind. Methylenjodid und m-benzoldisulfinsaures Kalium führten uns zu demselben Körper,

¹⁾ Ber. 35, 1398.

²⁾ Dies. Journ. [2] 36, 433.

$C_6H_4(SO_2CH_2J)_2$, der von W. Autenrieth und R. Hennings schon dargestellt worden ist. Wenn auch beide Stoffe nicht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke eine quantitative Ausbeute geben, so reagieren sie doch schon unter diesen Verhältnissen miteinander und führten zu einem Reaktionsprodukte, das, aus Eisessig umkristallisiert, glänzende weiße Blättchen ergab, die den richtigen Jodgehalt zeigten (Ber. 52,26%, Gefunden 52,32% J). Wir führen diese Darstellungsweise hier nur an, da genannte Autoren den Körper erst beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Komponenten unter Druck erhalten konnten, während bei unseren Versuchen, wenn man von der Ausbeute absieht, sich unter gewöhnlichem Drucke keine Schwierigkeiten darboten. Der Schmelzpunkt des von uns dargestellten Produktes lag niedriger als derjenige, welchen die genannten Autoren angeben. Wir fanden den Schmelzpunkt 248° (im Luftbad bestimmt), während von anderer Seite der Schmelzp. 263° — 265° angegeben wird. Auch die Angabe von R. Otto und C. Casanova fanden wir bestätigt, daß Äthylenbromid und m-benzolsulfinsäures Salz in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlichem Drucke reagierten. Wir erhielten gleich Otto einen bromfreien Körper, dessen Reinigung, durch Umkristallisieren aus rauchender Salpetersäure, uns allerdings nicht gelang. Wir haben diesen Versuch nicht in allzu-großem Maßstabe ausgeführt und dürfte sich schon die Angabe von den genannten Autoren bestätigen, da diese ja für das von ihnen bereitete Sulfon $C_6H_4(SO_2)_2C_2H_4$ eine Schwefelbestimmung als Beleganalyse anführen. Wir haben diese Versuche, die bereits ausgeführt waren, als die Arbeit von W. Autenrieth und R. Hennings erschien, nicht weitergeführt und überlassen es den genannten Autoren, die Otto und Casanovasche Angabe zu kontrollieren.

Im nachstehenden wurde ferner versucht, durch Einwirkung von Chloraceton bzw. Chloressigester zu Ketonen und Essigsäurederivaten zu gelangen, um deren physikalischen Eigenschaften kennen zu lernen und ihre chemischen Umsetzungen zu studieren.

m-Phenylendisulfonaceton, $C_{12}H_{14}S_2O_6 = C_6H_4(SO_2CH_2COCH_3)_2$. Dieses Diketon erhält man, wenn man Chloraceton mit überschüssigem m-benzoldisulfinsäurem Kalium

in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung, die sich durch starke Chlorkaliumabscheidung bemerkbar macht, engt man die alkoholische Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und kristallisiert schließlich den in Wasser unlöslichen Anteil aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so das Phenylendisulfonacetone in Form gelblichweißer Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 150° — 151° .

0,2222 g Substanz gaben 0,3694 g CO_2 , entsprechend 0,1007 g C = 45,31 % C und 0,0852 g H_2O , entsprechend 0,0094 g H = 4,23 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_6$:	Gefunden:
C = 45,28	45,31 %
H = 4,40	4,23 „.

m-Phenylendisulfonacetoxim, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3)_2$. Dieses Dioxim erhält man, wenn man die alkoholische Lösung des m-Phenylendisulfonacetons mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumkarbonats (beide in konzentrierter wäßriger Lösung) versetzt und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung gibt man zu der eingeeengten Lösung Wasser und kristallisiert schließlich das in Wasser unlösliche Dioxim aus sehr verdünntem Alkohol um. Man erhält es so in gelben prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 198° — 199° .

0,2198 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 21° und 744 mm, entsprechend 0,018047 g N = 8,21 % N.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}_2$:	Gefunden:
N = 8,05	8,21 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-Phenylendisulfonacetone. Als die alkoholische Lösung des Diketons mit entsprechenden Mengen einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, resultierte eine braune Lösung, die nach dem Einengen auf Wasserzusatz ein braunes Reaktionsprodukt lieferte. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt und die nach einigem Stehen am Boden des Gefäßes sich abscheidenden Verunreinigungen von der überstehenden klaren Flüssigkeit getrennt. Letztere setzte nach und nach gelbe Kristallwarzen ab, während schließlich gelbliche Kri-

stalle zur Abscheidung gelangten. Die zuerst ausgeschiedenen Kristallwarzen schmolzen unter Zersetzung bei 152° und scheinen, wie nachstehende Stickstoffbestimmung zeigt, ein Monophenylhydrazon des m-Phenylendisulfonacetons, $C_{18}H_{20}S_2O_5N_2 = CH_3COCH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2CH_2 \cdot C(N_2HC_6H_5)CH_3$, zu sein.

0,1007 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 0,0070866 g N = 7,03 % N.

Ber. auf die Formel $C_{18}H_{20}S_2O_5N_2$:	Gefunden:
N = 6,86	7,03 %.

Das Filtrat von den bei 152° unter Zersetzung schmelzen- den Kristallen setzte, wie oben schon erwähnt, gelbliche glänzende Kristalle ab, die bei 172° unter Zersetzung schmolzen und die, wie aus der folgenden Stickstoffbestimmung zu ersehen ist, aus einem Di-Phenylhydrazon des m-Phenylendisulfonacetons, $C_{24}H_{26}S_2O_4N_4 = C_6H_4[SO_2CH_2 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5)CH_3]_2$, zu bestehen scheinen, das mit kleinen Mengen des Monohydrazons verunreinigt sein könnte.

0,1598 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 19° und 752 mm, entsprechend 0,016827 g N = 10,53 % N.

Ber. auf die Formel $C_{24}H_{26}S_2O_4N_4$:	Gefunden:
N = 11,24	10,53 %.

m-Phenylendisulfonessigsäuremethylester, $C_{12}H_{14}S_2O_8 = C_6H_4(SO_2CH_2COOCH_3)_2$. Durch Umsetzung von Chloressigsäuremethylester und m-benzoldisulfinsäurem Kalium in alkoholischer Lösung gelangt man zu obigem Ester. Nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion vollendet, die alkoholische Lösung wurde dann abgedunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das in Wasser unlösliche gelblichweiße Reaktionsprodukt aus Essigäther umkristallisiert. Man gewinnt so den obigen Ester in Form weißer derber Kristalle vom Schmelzp. 96° — 97° .

0,2425 g Substanz gaben 0,3641 g CO_2 , entsprechend 0,0993 g C = 40,94 % C und 0,0896 g H_2O , entsprechend 0,0099 g H = 4,08 % H.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_8$:	Gefunden:
C = 41,14	40,94 %
H = 4,00	4,08 „

m-Phenylendisulfonessigsäureäthylester, $C_{14}H_{18}S_2O_8 = C_6H_4(SO_2CH_2COOC_2H_5)_2$. Bei Anwendung von

Chloressigsäureäthylester gelangt man, wenn man im übrigen der obigen Esterbereitung analog verfährt, zum genannten Ester. Derselbe bildet nach dem Umkristallisieren aus reinem Alkohol weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 86° — 87° .

0,1992 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2 , entsprechend 0,0881 g C = 44,23 % C und 0,0818 g H_2O , entsprechend 0,0091 g H = 4,57 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6$:	Gefunden:
C = 44,44	44,23 %
H = 4,76	4,57 „.

m-Phenylen-disulfonessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Behandelt man den oben genannten Diäthylester mit wäßriger Natronlauge in der Kälte, so tritt Lösung ein und auf Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, ein Zeichen, daß der Ester durch die vorgenannte Behandlung ins Natriumsalz übergeführt ist. Wird die wäßrige Lösung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so kann man die m-Phenylendisulfonessigsäure durch Ausäthern entziehen. Nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhält man die Säure in weißen Kristallnadeln, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigten, was vermutlich darin seinen Grund hat, daß beim Erhitzen die Phenylendisulfonessigsäure Kohlendioxyd abspaltet und in das zugehörige Phenylendi-methylsulfon übergeht. Es wurde deshalb zur weiteren Identifizierung derselben das Natriumsalz durch Neutralisation mit Natriumkarbonat bereitet und dieses Salz anstatt der freien Säure analysiert.

I. 0,1438 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0188 g = 13,07 % H_2O .

II. 0,1438 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0483 g Na_2SO_4 , entsprechend 0,0156 g Na = 10,85 % Na.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COONa})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$:	I. II.
H_2O = 12,86	13,07 —
Na = 10,95	— 10,85 %.

m-Phenylen-disulfonacetamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}_2$ = $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$. Dieses Amid erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung von m-benzoldisulfinsäurem Kalium mit Monochloracetamid 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Eindunsten der alkoholischen Lösung scheidet

Wasser einen voluminösen Niederschlag ab, der durch Erhitzen der Lösung kristallinisch erhalten werden kann. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol läßt sich das Amid reinigen. Man gewinnt es so in weißen Kristallnadeln, die bei 229° – 230° schmelzen. Erhitzt man das Amid stärker, so spaltet es Ammoniak ab, indem es vermutlich in ein Imid übergeht. Zu demselben Amid gelangt mau auch, wenn man den Phenylendisulfonessigsäureester bis zur eingetretenen Lösung mit 10 prozent. wäßrigem Ammoniak schüttelt und die Lösung dann bis zur Abscheidung des Amides stehen läßt.

0,2229 g Substanz gaben 18 ccm N bei 23° und 762 mm, entsprechend 0,02034 g N = 9,12 % N.

Ber. auf die Formel $C_{10}H_{12}S_2O_6N_2$:	Gefunden:
N = 8,75	9,12 %.

m-Phenylendisulfonpropionsäureäthylester, $C_6H_4[SO_2CH(CH_3)COOC_2H_5]_2$. Derselbe entsteht aus m-benzol-disulfinsaurem Kalium und α -Brompropionsäureäthylester, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung schied sich auf Wasserzusatz der Ester als gelbliches Öl ab. Durch alkoholisches Kali wird der Ester bereits in der Kälte verseift. Verdünnt man nach dem Verseifen mit Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so läßt sich mittels Äther die Phenylendisulfonpropionsäure entziehen. Nach dem Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt die Säure als farblose ölige Substanz. Das aus der Säure mittels Baryumkarbonat gebildete Baryumsalz bildete wasserfreie weiße Kristalle von der Formel $C_6H_4(SO_2C_2H_4COO)_2Ba$.

0,2890 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1388 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0816 g Ba = 28,23 % Ba.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:
$C_6H_4(SO_2C_2H_4COO)_2Ba$:	
Ba = 28,24	28,23 %.

m-Phenylendisulfonbuttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}S_2O_8 = C_6H_4[SO_2.C_3H_6COOC_2H_5]_2$. Um diesen Ester zu erhalten, haben wir α -brombuttersaures Äthyl und m-benzol-disulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung 3 Tage lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Reaktionsprodukt läßt sich

nach Abdunsten des Alkohols und Zufügen von Wasser mittels Äther entziehen. Nach Abdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt der Ester als kristallinischer Körper und wird nunmehr aus Alkohol umkristallisiert. Man gewinnt ihn so in Form weißer Kristallnadeln vom Schmelzp. 96° .

0,1668 g Substanz gaben 0,3042 g CO_2 , entsprechend 0,0829 g C = 49,70 % C und 0,0841 g H_2O , entsprechend 0,0093 g H = 5,57 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_8$:

C = 49,77

H = 5,99

Gefunden:

49,70 %

5,57 „.

Wird der genannte Ester mit alkoholischem Kali in der Kälte behandelt, so tritt Verseifung ein und aus der mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung läßt sich die m-Phenylendisulfonylbuttersäure mittels Äther entziehen. Die so gewonnene ölige Säure wurde mittels Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz übergeführt. Letzteres bildet weiße, rosettenförmig angeordnete Kristallnadeln.

0,2154 g Substanz gaben 0,0978 g BaSO_4 , entsprechend 0,0575 g Ba = 26,69 % Ba.

Berechnet auf die Formel

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ba}$:

Ba = 26,70

Gefunden:

26,69 %.

m-Phenylendithiosulfonsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{SK})_2$. Wird m-benzoldisulfonsaures Kalium 12 Stunden lang in wäßriger konzentrierter Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Schwefel über freier Flamme erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelblich und beim Einengen des Filtrats scheidet sich ein gelblich gefärbtes Produkt ab, das aus Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist, unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert wurde. Man erhält somit das Kaliumsalz der genannten Dithiosulfonsäure in Form langer weißer Kristallnadeln. Die Bildung des Salzes erfolgt einfach durch Schwefelaufnahme gemäß der Gleichung:

Das genannte Salz ist bereits von uns in einer kurzen Notiz¹⁾ erwähnt worden. Wir erhielten es früher durch Einwirkung von m-Benzoldisulfonylchlorid auf eine konzentrierte

¹⁾ Ber. 35, 2164.

wäßrige Lösung von Kaliumsulfid. In der angegebenen Mittheilung wurde es als sirupöses, allmählich fest werdendes Produkt von stark hygroscopischer Beschaffenheit beschrieben. Diese Angaben sind im obigen Sinne zu berichtigen, indem neue Versuche gelehrt haben, daß auch ein solches Produkt durch schwach mit Wasser verdünnten Alkohol umkristallisiert werden kann. Da bei der Einwirkung von K_2S auf m-Benzoldisulfonchlorid neben dem genannten Salze auch eine reichliche Menge des m-benzoldisulfonsauren Kaliums sich bildet, so dürfte diese neuerwähnte Bereitungsweise der älteren entschieden vorzuziehen sein.

0,1360 g Substanz gaben 0,0686 g K_2SO_4 , entsprechend 0,0307 g K = 22,57 % K.

Ber. auf die Formel $C_6H_4(SO_2SK)_2$:	Gefunden:
K = 22,54	22,57 %.

Im Anschluß an die Versuche mit m-Benzoldisulfinsäure haben wir auch einige mit dem Kaliumsalz der p-Benzoldisulfinsäure ausgeführt.

p-Benzoldisulfinsaures Kalium, $C_6H_4(SO_2K)_2$. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Salzes diente das p-Benzoldisulfonchlorid, welches aus p-benzoldisulfonsaurem Kalium durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dargestellt wurde. Das p-benzoldisulfonsaure Kalium ist, wie schon eingangs der Abhandlung mitgeteilt wurde, in der Mutterlauge vom m-benzoldisulfonsauren Kalium enthalten. Da die Mutterlauge zuweilen auch ein Gemisch beider Salze enthält, deren Trennung nur sehr schwierig auszuführen ist, so wurde in derartigen Fällen das aus dem Salzgemisch mit Fünffach-Chlorphosphor entstehende Chloridgemisch (m und p) durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin getrennt. Das p-Benzoldisulfonchlorid scheidet sich dann aus der heißen Ligroinlösung zunächst aus und bildet weiße glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 132° . Das Chlorid wurde analog der Darstellung des Kaliumsalzes der m-Benzoldisulfinsäure in p-benzoldisulfinsaures Kalium umgesetzt. Dem Reaktionsprodukt entzieht man schließlich mittels heißem Alkohol das Kaliumsalz. Fügt man zu der wäßrigen konzentrierten Lösung dieses Salzes verdünnte Schwefelsäure, so läßt sich mittels Äther die freie p-Benzoldisulfinsäure entziehen und hinterbleibt nach Abdunsten der vorher

getrockneten ätherischen Lösung in Form von kleinen weißen Kristallen. Zur weiteren Identifizierung dieser Säure wurde dieselbe ins Baryumsalz, $C_6H_4(SO_2)_2Ba$, verwandelt. Dasselbe resultierte als weißes Salz und zeigte, wie aus nachstehender Analyse zu ersehen, die richtige Zusammensetzung.

0,3132 g Substanz gaben 0,2136 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1256 g Ba = 40,10 % Ba.

Ber. auf die Formel $C_6H_4(SO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 40,17	40,10 %.

Da wir nur mit geringem Material zu thun hatten, so haben wir zur weiteren Charakterisierung nur noch das nachstehende Sulfon bereitet und untersucht.

p-Phenylendimethylsulfon, $C_8H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2CH_3)_2$. Dieses Sulfon erhält man, wenn man obiges Kaliumsalz mehrere Stunden lang mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser hinterblieb das Sulfon als wasserunlöslicher kristallinischer Körper, der aus Alkohol in weißen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 255° — 256° erhalten werden kann.

0,2324 g Substanz gaben 0,3506 g CO_2 , entsprechend 0,0956 g C = 41,13 % C und 0,0903 g H_2O , entsprechend 0,01 g H = 4,30 % H.

Ber. auf die Formel $C_8H_{10}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 41,02	41,13 %
H = 4,28	4,30 „.

Im Anschluß hieran haben wir eine Disulfinsäure vom Toluol dargestellt. Als Ausgangsmaterial hierzu diente das nachfolgende bereits bekannte Chlorid, dessen Bereitung in folgender Weise gelang.

1,2,4-Toluoldisulfonchlorid, $C_6H_3CH_3(SO_2Cl)_2$. 1000 g Toluol wurden nach und nach mit rauchender Schwefelsäure (2000 g) in einem geräumigen Kolben 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser sich klar mischte. Die mit Wasser stark verdünnte Reaktionsflüssigkeit wurde mit Ätzkalk neutralisiert, die Flüssigkeit vom Gips getrennt und im Filtrat ein eventueller Überschuß von Kalk durch vorsichtiges Einleiten von CO_2 entfernt. Man setzt dann das wasserlösliche Kalksalz der Sulfonsäure mit

332 Träger u. Meine: Über aromatische Disulfinsäuren.

Pottasche ins Kaliumsalz um, trennt vom kohlelsauren Kalk und dampft das Filtrat zur Trockne. Man erhält so zunächst ein Gemisch von p- und o-toluolmonosulfonsaurem Kalium. Das getrocknete Salzgemisch wird nun von neuem 3—4 Stunden lang mit rauchender Schwefelsäure auf 160°—170° erhitzt und das erhaltene schwarzbraune dickflüssige Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen mit Wasser in der oben angedeuteten Weise in das Kaliumsalz übergeführt. Die konzentrierte heiße wäßrige Lösung des Kaliumsalzes versetzt man hierauf mit Alkohol, wodurch das Kaliumsalz der 1,2,4-Toluoldisulfonsäure vollständig gefällt wird, während das Kaliumsalz von noch unveränderter Monosulfosäure in Lösung verbleibt. Durch Umkristallisieren wurde das Kaliumsalz der Disulfosäure gereinigt und nach dem Trocknen mit PCl_5 in das Disulfonchlorid umgesetzt. Das Chlorid wurde aus Äther umkristallisiert und ergab kompakte Kristalle vom richtigen Schmelzpunkt 52°. Durch eine Analyse wurde die Reinheit dieses Chlorides bestätigt.

Gefunden: 24,32 % Cl, berechnet: 24,56 %.

1,2,4-Toluoldisulfinsaures Kalium, $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_4\text{K}_2 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{SO}_2\text{K})_2$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das obige Chlorid in der bekannten Weise mittels Zinkstaub und Wasser bei Wasserbadwärme ins Zinksalz verwandelt. Das so gewonnene rohe, mit Zinkstaub und Chlorzink gemischte Zinksalz der Toluoldisulfinsäure wird nunmehr durch längeres Erwärmen mit einer konzentrierten wäßrigen Kaliumkarbonatlösung ins Kaliumsalz umgesetzt und der Abdampfrückstand des Salzes wiederholt mit heißem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibt das Salz als ein amorphes, gelbliches Pulver, das meist etwas Kaliumkarbonat noch beigemischt enthält und infolge dessen hygroskopische Eigenschaften aufweist. Zur Reindarstellung dieses Salzes, zwecks Analyse wurde die aus der wäßrigen Lösung des Salzes durch verdünnte Schwefelsäure freigemachte Sulfinsäure ausgeäthert und der Verdunstungsrückstand der getrockneten ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat vorsichtig neutralisiert. Filtriert man die neutralisierte Flüssigkeit ab und engt sie bis zur Kristallisation ein, so erhält man das Salz in wetzsteinförmigen Kristallen.

0,3758 g Substanz gaben 0,2170 g K_2SO_4 , entsprechend 0,0972 g K = 25,86 % K.

Ber. auf die Formel $C_7H_3(CH_3)(SO_2K)_2$:	Gefunden:
K = 25,35	25,86 %.

Das analog dem Kaliumsalz aus der Disulfinsäure bereitete 1,2,4-toluoldisulfinsaure Natrium, $C_7H_6(SO_2Na)_2$, bildet weiße Kristalle.

0,3055 g Substanz gaben 0,1652 g Na_2SO_4 , entsprechend 0,0535 g Na = 17,51 % Na.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2Na)_2$:	Gefunden:
Na = 17,42	17,51 %.

Das aus der Disulfinsäure durch Neutralisieren mit Baryumkarbonat dargestellte 1,2,4-toluoldisulfinsaure Baryum, $C_7H_6(SO_2)_2Ba$, bildet kleine weiße Kristalle.

0,3854 g Substanz gaben 0,2535 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1450 g Ba = 38,66 % Ba.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 38,59	38,66 %.

1,2,4-Toluoldisulfinsaures Zink, $C_7H_6(SO_2)_2Zn$. Wird das durch Einwirkung von Zinkstaub auf Toluoldisulfonchlorid entstehende Reaktionsgemisch, das neben unverändertem Zinkstaub und Chlorzink das Zinksalz der Toluoldisulfinsäure enthält, mit kaltem Wasser behandelt, so geht sowohl das Chlorzink als auch das toluoldisulfinsaure Zink in Lösung. Beim starken Einengen der wäßrigen Lösung scheidet sich jedoch der größte Teil des Chlorzinks ab und in der Mutterlauge ist das mit etwas Chlorzink verunreinigte toluoldisulfinsaure Zink enthalten, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Nachwaschen mit Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in weißen, dünnen Kristallnadeln erhalten wird, deren Wassergehalt wegen ungenügender Substanzmenge nicht bestimmt wurde.

0,3240 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0922 g ZnO, entsprechend 0,0739 g Zn = 22,80 % Zn.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2)_2Zn$:	Gefunden:
Zn = 22,96	22,80 %.

1,2,4-Toluoldisulfinsäure, $C_7H_6(SO_2H)_2$. Die aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure freigemachte Disulfinsäure ist wasserlöslich und muß der an-

gesäuerten Lösung mittels Äther entzogen werden. Die getrocknete ätherische Lösung liefert nach dem Abdunsten des Äthers die Säure als eine ölige, leicht in Wasser lösliche Substanz, die blaues Lackmuspapier erst rötet und bei Gegenwart von Feuchtigkeit schließlich bleicht.

Spaltung der 1,2,4-Toluoldisulfinsäure durch Wasser. Wird eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes dieser Säure nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure, die nötig ist, um aus dem Salz die Sulfinsäure in Freiheit zu setzen, und weiterem Zusatz von Wasser einige Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, so findet die Abscheidung eines weißen, amorphen, in Wasser unlöslichen Pulvers statt, in dem, wie nachstehende Analyse zeigt, ein Toluylenester der Toluylendithiosulfonsäure, $C_7H_6(SO_2S)_2C_7H_6$, vorliegt, während das saure Filtrat die Toluoldisulfonsäure gelöst enthält und infolgedessen saure Reaktion besitzt. Die Bildung des genannten Esters findet ihre Erklärung durch nachfolgende Gleichung:

0,1464 g Substanz gaben 0,3651 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0501 g S = 34,22 % S.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{12}S_4O_4$:

S = 34,40

Gefunden:

34,22 %.

Einwirkung von Halogen auf 1,2,4-toluoldisulfinsaures Kalium. Gibt man eine konzentrierte wäßrige Lösung des genannten disulfinsäuren Salzes in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche, so verschwindet die Chlorfärbung und 1,2,4-Toluoldisulfonchlorid vom Schmelzpunkt 52° scheidet sich ab. Schüttelt man eine wäßrige Lösung des obigen Salzes mit Bromwasser, so resultiert, wenn man einen Bromüberschuß vermeidet, das 1,2,4-Toluoldisulfonbromid, $C_7H_6(SO_2Br)_2$ als weißer fester Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Äther den Schmelzpunkt 78° ergab.

0,1460 g Substanz gaben 0,1448 g $AgBr$, entsprechend 0,0616 g Br = 42,19 % Br.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2Br)_2$:

Br = 42,33

Gefunden:

42,19 %.

Die Einwirkung von wäßriger Jodjodkaliumlösung auf das toluoldisulfinsäure Salz verlief analog wie bei der m-Benzol-

disulfinsäure; es entstand kein Sulfonjodid, sondern das Jod führte die Disulfinsäure in Toluoldisulfonsäure über.

1,2,4-Toluoldisulfinsäuremethylester, $C_9H_{12}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2CH_3)_2$. Diesen Ester erhält man, wenn toluoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Verarbeitung geschah analog der Benzolverbindung. Der Ester bildet ein gelbliches zähes Öl.

0,2054 g Substanz gaben 0,3260 g CO_2 , entsprechend 0,0889 g C = 43,28 % C und 0,0952 g H_2O , entsprechend 0,0105 g H = 5,11 % H.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2)_2CH_3$:	Gefunden:
C = 43,55	43,28 %
H = 4,84	5,11 „.

Nachstehend sind einige Sulfone beschrieben, deren Darstellung durch Einwirkung von Halogenalkyl auf 1,2,4-toluoldisulfinsaures Kalium am besten unter Druck erfolgt.

1,2,4-Toluylendimethylsulfon, $C_9H_{12}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2CH_3)_2$. Entsteht, wenn man 1,2,4-toluoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Zur Reinigung wurde das Sulfon in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Man gewinnt es so in weißen Kristallen, die nochmals aus reinem Alkohol umkristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 153° — 154° darstellen.

0,1795 g Substanz gaben 0,2886 g CO_2 , entsprechend 0,0787 g C = 43,84 % C und 0,0695 g H_2O , entsprechend 0,00772 g H = 4,30 % H.

Ber. auf die Formel $C_9H_{12}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 43,55	43,84 %
H = 4,84	4,30 „.

1,2,4-Toluylendiäthylsulfon, $C_{11}H_{16}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2C_2H_5)_2$. Nach 17 stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Kalium und Jodäthyl im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur war die Umsetzung erfolgt. Die alkoholische Lösung wurde abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, worauf das Sulfon als öliges Körper sich abschied. Aus Äther gewinnt man das Sulfon in weißen Kristallen. Nicht in allen Fällen konnte der Körper kristallinisch erhalten werden, doch zeigte auch das ölige Produkt die richtige Zusammensetzung.

336 Tröger u. Meine: Über aromatische Disulfinsäuren.

0,2400 g Substanz gaben 0,4100 g BaSO₄, entsprechend 0,0563 g S = 23,45 % S.

Ber. auf die Formel C ₁₁ H ₁₆ S ₂ O ₄ :	Gefunden:
S = 23,19	23,45 %.

1,2,4-Toluylendi-n-propylsulfon, C₁₃H₂₀S₂O₄ = C₇H₆(SO₂C₃H₇)₂. Wird beim zehnstündigen Erhitzen der alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Kalium mit n-Propyljodid erhalten. Die eingedunstete alkoholische Lösung versetzt man zur Entfernung von freigemachtem Jod mit einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung und verdünnt alsdann mit Wasser. Der Ätherauszug scheidet beim längeren Stehen einen festen Körper ab, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, gut ausgeprägte rechteckige Kristalle vom Schmelzp. 83°—84° lieferte.

0,1427 g Substanz gaben 0,2682 g CO₂, entsprechend 0,0731 g C = 51,22 % C und 0,0873 g H₂O, entsprechend 0,0097 g H = 6,79 % H.

Ber. auf die Formel C ₁₃ H ₂₀ S ₂ O ₄ :	Gefunden:
C = 51,32	51,22 %
H = 6,57	6,79 „.

1,2,4-Toluylendibutylsulfon, C₁₅H₂₄S₂O₄ = C₇H₆(SO₂C₄H₉)₂. Das Sulfon wurde durch 17 stündiges Erhitzen von sulfinsaurem Salz und Butyljodid in alkoholischer Lösung im Rohr bereitet. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Versetzen des Rückstandes mit Wasser wurde das Sulfon ausgeäthert, die getrocknete ätherische Lösung zur Entfernung des freien Jods mit Quecksilber geschüttelt und das ätherische Filtrat durch Abdunsten vom Äther befreit. Das Sulfon erhält man auf diese Weise als gelbes dickes Öl.

0,1806 g Substanz gaben 0,3580 g CO₂, entsprechend 0,0976 g C = 54,05 % C und 0,1099 g H₂O, entsprechend 0,0122 g H = 6,76 % H.

Ber. auf die Formel C ₁₅ H ₂₄ S ₂ O ₄ :	Gefunden:
C = 54,22	54,05 %
H = 7,22	6,76 „.

1,2,4-Toluylendiallylsulfon, C₁₃H₁₆S₂O₄ = C₇H₆(SO₂C₃H₅)₂. Man erhält dieses Sulfon, wenn man eine alkoholische Lösung des sulfinsauren Salzes mit Allyljodid ca. 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdunsten des Alkohols und Versetzen mit Wasser entsteht dann eine schmierige Abscheidung. Äthert man jetzt aus, entfernt aus der ätherischen Lösung das Jod durch Schütteln mit

Quecksilber und verdunstet die getrocknete filtrierte ätherische Lösung, so erhält man weiße Kristalle, die nochmals aus Alkohol umkristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 89° — 90° lieferten.

0,1508 g Substanz gaben 0,2866 g CO_2 , entsprechend 0,0781 g C = 51,79 % C und 0,0677 g H_2O , entsprechend 0,0075 g H = 4,97 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C = 52,00	51,79 %
H = 5,33	4,97 „

1,2,4-Toluylendisulfonaceton, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$. Dasselbe wurde aus sulfinsaurem Salz und Chloraceton durch ca. achttündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Nach Abdunsten des Alkohols entstand auf Zusatz von Wasser ein brauner, etwas klebriger Körper, der zur Beseitigung von etwas anhaftendem Chloraceton mit kaltem Äther gewaschen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Produkt lieferte schließlich nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle das obige Sulfon in prismatischen Nadeln von gelblichweißer Farbe. Das Sulfon besaß den Schmelzp. 127° .

0,1802 g Substanz gaben 0,3092 g CO_2 , entsprechend 0,0843 g C = 46,78 % C und 0,0804 g H_2O , entsprechend 0,0089 g H = 4,93 % H.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_6$:	Gefunden:
C = 46,99	46,78 %
H = 4,81	4,93 „

1,2,4-Toluylendisulfonessigsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Dieser Ester wird durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Salz auf Chloressigsäureäthylester erhalten. Nach neunstündigem Erwärmen bei Wasserbadtemperatur war die Umsetzung beendet. Der Ester ist ölig und läßt sich mittels Äther, worin er nicht allzu leicht löslich ist, dem vom Alkohol befreiten Reaktionsgemische entziehen. Er bildet ein hellgelbes, dickes, zähes Öl, das sich bereits in der Kälte mit alkoholischem Ätzkali verseifen läßt. Verdünnt man die Verseifungsflüssigkeit mit Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so läßt sich die 1,2,4-Toluylendisulfonessigsäure, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$

338 Tröger u. Meine: Über aromatische Disulfinsäuren.

mittels Äther leicht entziehen. Die freie Säure war ölig und wurde in ihr Baryumsalz verwandelt. Das Baryumsalz bildet ein weißes Pulver.

0,1992 g Substanz gaben 0,0986 g BaSO_4 , entsprechend 0,0579 g Ba = 29,06 % Ba.

Berechnet auf die Formel

Ba = 29,08

Gefunden:

29,06 %.

1,2,4-Toluylendisulfonacetamid, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$. Die Darstellung dieses Amides erfolgte durch ca. siebenstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Kalium mit Monochloracetamid auf dem Wasserbade. Die eingedunstete alkoholische Lösung ergab nach dem Hinzufügen von Wasser einen weißen voluminösen Niederschlag, der, aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln lieferte, die bei 230° unter Zersetzung schmolzen.

0,1946 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 22° und 760 mm, entsprechend 0,016542 g N = 8,50 % N.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6$:

N = 8,38

Gefunden:

8,50 %.

1,2,4-Toluylendisulfonbuttersäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Dieser Ester bildet sich, wenn eine alkoholische Lösung von toluoldisulfinsaurem Salz mit α -Brombuttersäureäthylester 3 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die eingedunstete alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und der sich hierbei abscheidende ölige Körper ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als zähes gelbes Öl. Durch alkoholisches Kali wurde der Ester verseift. Die aus dem Kaliumsalz durch Mineralsäure freigemachte und mit Äther entzogene Toluylendisulfonbuttersäure, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{SO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH})_2$, bildet ein gelbes Öl. Das aus der Säure gewonnene Baryumsalz stellt weiße Kristallblättchen dar.

0,2146 g Substanz gaben 0,0948 g BaSO_4 , entsprechend 0,0557 g Ba = 25,96 % Ba.

Ber. auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$:

Ba = 25,99

Gefunden:

25,96 %.

Zum Schluß mag noch ein Versuch hier angeführt sein, der beweckte, eine der Naphtalinreihe angehörige Disulfinsäure darzustellen. Nach der Vorschrift von R. Ebert¹⁾ wurde eine Disulfonsäure des Naphtalins bereitet und aus dem Kaliumsalz derselben in bekannter Weise das Dichlorid gewonnen. Obgleich, wie nachstehende Analyse zeigt, das Chlorid den richtigen Chlorgehalt besitzt, war es schwer, die Frage nach der Konstitution dieses Disulfonchlorides zu entscheiden, da der Schmelzpunkt des erwähnten Chlorides wahrscheinlich infolge kleiner Verunreinigungen scheinbar etwas zu niedrig gefunden wurde.

0,2371 g Substanz gaben 0,2132 g AgCl, entsprechend 0,0527 g Cl = 22,22 % Cl.

Berechnet auf die Formel

Cl = 21,84

Gefunden:

22,22 %.

Das Chlorid wurde nun in bekannter Weise mittels Zinkstaubs in das Zinksalz der Disulfinsäure übergeführt. Die Reaktion ging allerdings nur langsam von statten, man muß deshalb längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, um eine Umsetzung zu erzielen. Auch um das Zinksalz mit Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz der Disulfinsäure umzusetzen, ist anhaltendes Erhitzen notwendig. Das Kaliumsalz wurde schließlich mit Alkohol gereinigt. Säuert man die wäßrige Lösung des so gewonnenen naphtalindisulfinsäuren Kaliums an, so erhält man eine Naphtalindisulfinsäure in fester Form, die analog den sonstigen bekannten Sulfinsäuren bleichende Eigenschaften aufweist. Wegen ungenügender Salzmenge mußte eine weitere Charakterisierung unterbleiben. Wir haben nur noch versucht, den Rest des Salzes mit Jodmethyl in ein Naphtylendimethylsulfon, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, umzusetzen. Nach dreistündiger Einwirkung der Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur ergab die vom Alkohol befreite Lösung auf Wasserzusatz das Sulfon als festen Körper, der nicht kristallinisch erhalten werden konnte, sondern aus seiner Lösung in Alkohol sich wieder amorph abschied. Die Analyse spricht für ein Sulfon obiger Formel.

¹⁾ R. Ebert u. V. Merz, Ber. 9, 592.

340 Tröger u. Meine: Über aromatische Disulfinsäuren.

0,1824 g Substanz gaben 0,3382 g CO₂, entsprechend 0,0922 g C
= 50,54 % C und 0,0658 g H₂O, entsprechend 0,0073 g H = 4,00 % H.

Berechnet auf die Formel

Gefunden:

C₁₂H₁₂S₂O₄:

C = 50,70

50,54 %

H = 4,23

4,00 „.

Wenn diese letzten Versuche in der Naphtalinreihe auch nur als orientierende gelten mögen, so scheinen doch in der Naphtalinreihe Disulfinsäuren zu existieren, was nach den negativen Angaben, die sich hierüber in der Literatur befinden, allerdings nicht anzunehmen war. Es scheint allerdings, als wenn hoch schmelzende Sulfochloride nach der Ottoschen Methode mangelhafte Ausbeuten an Sulfinsäuren ergeben, da eben Wasser bei längerem starken Erhitzen die Sulfochloride in Sulfonsäuren umwandelt. Versuche, die mit Benzoltrisulfonchlorid neuerdings unternommen sind und die zu einer Trisulfinsäure führen sollen, scheinen wenigstens dafür zu sprechen. Über die letztgenannten Versuche soll bald berichtet werden.