Ueber in p-Stellung monohalogensubstituirte arylthiosulfonsaure Salze;

von

J. Troeger und F. Hurdelbrink.

(Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Technischen
Hochschule zu Braunschweig.)

Im Nachstehenden soll kurz über die Darstellung von thiosulfonsauren Salzen, die sich vom p-Chlor-, bezw. Brom- oder Jodbenzol ableiten, berichtet werden. Dieselben wurden durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonchloride mit Alkalisulfid gemäss der nachstehenden Gleichung gewonnen.

Da es, wie der Eine¹⁾ von uns schon früher gezeigt hat, schwierig ist, zuweilen diese thiosulfonsauren Salze durch Umkrystallisiren von dem beigemengten Chlorkalium zu trennen, für chemische Umsetzungen, zu denen aber eventuell solche thiosulfonsaure Salze verwandt werden können, ein geringer Chlorkaliumgehalt wohl selten von Nachtheil sein dürfte, so haben wir, um analytische Belege beibringen zu können, in einzelnen Fällen die Alkalisalze solcher Thiosulfonsäuren mittelst neutraler Salze organischer Basen in schwer lösliche thiosulfonsaure Salze organischer Basen umgesetzt und diese dann, statt der schwer zu reinigenden Alkalisalze, analysirt. Ausführliche Berichte über die Darstellung solcher schwer löslichen Salze finden sich im Arch. d. Pharm.²⁾

p-Jodbenzolphthiosulfonsaures Kalium, $\text{C}_6\text{H}_4\text{J}.\text{SO}_2\text{SK}$.

Als Ausgangsmaterial diente p-jodbenzolsulfonsaures Natrium. Jodbenzol (30 Grm.) wurde zu diesem Zwecke ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade mit 25 Grm. rauchender Schwefelsäure erwärmt, die noch warme Flüssigkeit unter Umrühren in eine Kochsalzlösung eingetragen und

¹⁾ J. Troeger u. W. Grothe, dies. Journ. [2] 56, 470—476.

²⁾ J. Troeger u. O. Linde, Arch. Pharm. 238, 4—8 u. 239, 121—145.

das ausgeschiedene p-jodbenzolsulfonsaure Natrium abgesogen, erst mit Chlornatriumlösung, dann mit wenig Wasser nachgewaschen und schliesslich getrocknet. Als eine Probe dieses Salzes mit heissem Wasser aufgenommen wurde, entstand eine milchige Flüssigkeit, aus der sich eine ölige Substanz, die allmählich krystallinisch erstarrt, absondert. Anfangs glaubten wir, dass dieses Nebenprodukt etwa ein Sulfon von der Formel $(C_6H_4J)_2SO_2$ sei, dessen Bildung man eigentlich, da zum Sulfuriren rauchende, also SO_3 -haltige Schwefelsäure angewandt worden war, hätte erwarten sollen gemäss der Gleichung:

Es erwies sich jedoch dieses Nebenprodukt als sauerstofffrei, und bestand, wie die nachstehende Analyse sowie der Schmelzpunkt lehrt, aus Dijodbenzol $C_6H_4J_2$ (1:4).

Analyse des in weissen perlmutterglänzenden Blättchen (Schmelzp. 129°) krystallisirenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nebenproduktes.

I. 0,2226 Grm. Substanz gaben 0,3159 Grm. AgJ, entsprechend 0,17061 Grm. J = 76,65 % J.

II. 0,3074 Grm. Substanz gaben 0,2434 Grm. CO_2 , entsprechend 0,067745 Grm. C = 22,03 % C, und 0,0340 Grm. H_2O , entsprechend 0,003777 Grm. H = 1,22 % H.

Berechnet auf die Formel

$$C_6 = 72 = 21,82$$

$$H_4 = 4 = 1,21$$

$$J_2 = 254 = 76,96$$

$$\hline 330 \quad 99,99$$

Gefunden:

I.	II.
—	22,03 %
—	1,22 „
76,65	—

Dem oben erwähnten Natriumsalze wurde dieses p-Dijodbenzol, welches durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodbenzol als Nebenprodukt entstanden war, durch Extraction mittelst Aether im Soxhlet-Apparat entzogen. Das so gereinigte Salz wurde nunmehr durch Umsetzung mittelst Phosphorpentachlorid in das p-Jodbenzolsulfonylchlorid verwandelt. Das feste, durch Auswaschen von Chlornatrium, Salzsäure und Phosphoroxychlorid befreite Chlorid kann, ohne durch Umkrystallisiren vorher noch gereinigt zu werden, direct zur Bereitung des p-jodbenzolphthiosulfonsauren Kaliums dienen. Zu diesem Zwecke wurden 30 Grm. des Chlorids in eine

warne wässrige Lösung von K_2S (11 Grm. in $44 H_2O$) in kleinen Portionen eingetragen, so dass schliesslich eine ganz schwach alkalische Lösung resultirte. Es ist darauf zu achten, dass ein weiterer Zusatz von dem Chlorid zur Kaliumsulfidlösung erst dann erfolgt, wenn die vorige Portion bzw. die Schwefelabscheidung verschwunden ist, was durch gutes Schütteln sowie Erwärmen auf dem Wasserbade sich beschleunigen lässt: Ist also alles Chlorid bis zur annähernd neutralen Reaction eingetragen, was sich durch einen Farbumschlag der Flüssigkeit zu erkennen giebt, so liegt eine sehr concentrirte Lösung des thiosulfonsauren Salzes vor, die beim Erkalten den grössten Theil des Salzes als krystallinisches Pulver abscheidet. Saugt man jetzt das feste Salz mittelst der Saugpumpe ab, so bleibt das Chlorkalium sowie ein Theil des Salzes in der Mutterlauge. Aus letzterer kann man durch Eindunsten und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alkohol noch kleine Mengen des thiosulfonsauren Salzes gewinnen. Das in obiger Weise gewonnene Salz ist nicht frei von Chlorkalium. Das Salz wurde einer vollständigen Analyse unterworfen, und es ergab sich aus deren Resultaten, dass demselben ca. 15 % Chlorkalium noch beigemengt waren, die sich natürlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, allerdings mit grossem Materialverlust, würden haben beseitigen lassen. Wir haben daher das in Wasser leicht lösliche Kaliumsalz der p-Jodbenzolthiosulfonsäure in das schwer lösliche Anilinsalz umgesetzt, indem wir eine kalt bereitete wässrige Lösung¹⁾ des Kaliumsalzes mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin versetzten. Es erfolgt augenblicklich die Abscheidung eines weissen amorphen Niederschlages, der das p-jodbenzolthiosulfonsaure Anilinsalz darstellt und nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, sowie nach dem Trocknen direct zur Analyse diente.

I. 0,2958 Grm. Subst. gaben bei der Elementaranalyse 0,3948 Grm. CO_2 , entsprechend 0,10767 Grm. C = 36,40 % C, und 0,0728 Grm. H_2O , entsprechend 0,00809 Grm. H = 2,73 % H.

¹⁾ Die Lösung muss in der Kälte bereitet sein; sollte sie hierbei nicht ganz klar werden, was man bei den Lösungen der thiosulfonsauren Salze häufig beobachtet, so filtrire man sie durch ein gutes Filter.

II. 0,3380 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,2032 Grm. AgJ, entsprechend 0,10980 Grm. J = 32,48 % J.

III. 0,3380 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,4043 Grm. BaSO₄, entsprechend 0,055526 Grm. S = 16,42 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
C ₆ H ₄ (J)SO ₂ SH(NH ₂ C ₆ H ₅):	I.	II.	III.
C ₁₂ = 144 = 36,64	36,40	—	—
H ₁₂ = 12 = 3,05	2,73	—	—
J = 127 = 32,32	—	32,48	—
S ₂ = 64 = 16,28	—	—	16,42 %
N = 14 = 3,56	—	—	—
O ₂ = 32 = 8,14	—	—	—
393	99,99		

Dieses p-jodbenzolphthiosulfonsaure Anilin bildet, wie oben schon erwähnt, einen weissen, amorphen Niederschlag, der nicht umkrystallisirt werden konnte und dessen Schmelzpunkt bei 138° liegt.

Da, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Linde¹⁾ gezeigt hat, sich besonders Benzidinsalze von Thiosulfonsäuren durch Schwerlöslichkeit sowie gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, so haben wir noch zur weiteren Charakterisirung der p-Jodbenzolphthiosulfonsäure deren Benzidinsalz dargestellt, indem wir die Lösung des jodbenzolphthiosulfonsauren Kaliums mit einer Lösung von salzsaurem Benzidin versetzten. Es fällt hierbei ein schmutzig weisser Niederschlag aus, der aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Man gewinnt so kleine, gut ausgeprägte Krystalle, die unter dem Mikroskope Stäbchen- bzw. Plättchenform zeigten. Die Analysen ergaben nicht der Formel des p-jodbenzolphthiosulfonsauren Benzidins entsprechende Werthe, sondern wiesen vielmehr darauf hin, dass in diesem Falle ein Gemisch zweier Salze, nämlich basisches und neutrales Benzidinsalz entsteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man schliesslich das basische p-jodbenzolphthiosulfonsaure Salz, (C₆H₄NH₂)₂.HSO₂S.C₆H₄J. Es scheint hier das basische Salz beständiger zu sein als das neutrale, eine Beobachtung, die schon früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Linde an dem p-toluolphthiosulfonsauren Benzidin gemacht worden ist.

I. 0,1265 Grm. Substanz gaben 0,0620 Grm. AgJ, entsprechend 0,033464 Grm. J = 26,45 % J.

¹⁾ J. Troeger u. O. Linde, Arch. Pharm. 239, 142.

II. 0,1265 Grm. Substanz gaben 0,1234 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,016944 Grm. S = 13,39 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HS}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{J}$:	I.	II.
J = 26,20	26,45	—
S = 13,24	—	13,39 %.

Das basisch p-jodbenzolphthiosulfonsaure Salz schmilzt unter Zersetzung bei 204° — 206° .

Da bekanntlich thiosulfonsaure Salze durch Mineralsäuren unter Abscheidung von Schwefel in sulfinsäure Salze übergehen und p-Jodbenzolphthiosulfinsäure bisher noch nicht bekannt ist, so haben wir aus dem mit etwas Chlorkalium verunreinigten Kaliumsalz der p-Jodbenzolphthiosulfonsäure genannte Sulfinsäure bezw. deren Natriumsalz dargestellt. Zu diesem Zwecke giebt man zu der wässrigen Lösung des thiosulfonsauren Salzes concentrirte Salzsäure. Hierbei scheidet sich neben Schwefel die freie p-Jodbenzolphthiosulfinsäure ab. Schüttelt man nunmehr mit Aether, so geht die Sulfinsäure in diesen über. Durch Verdunsten des Aethers erhält man schliesslich die freie p-Jodbenzolphthiosulfinsäure. Löst man letztere in Soda unter gelindem Erwärmen auf und filtrirt die noch heisse Lösung, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das p-jodbenzolphthiosulfinsäure Natrium in weissen Blättchen ab. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist gewinnt man das Salz in schönen glänzenden weissen Blättchen, die mit $4\text{H}_2\text{O}$ krystallisiren. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Kochsalzlösung, lässt sich daher auch aussalzen. An der Luft verwittert das Salz.

I. 0,5538 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,1091 Grm. H_2O = 19,70 % H_2O .

II. Das getrocknete Salz gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1088 Grm. Na_2SO_4 = 0,035245 Grm. Na = 6,37 % Na.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{J})\text{SO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$:	I.	II.
H_2O = 19,90	19,70	—
Na = 6,36	—	6,37 %.

Aus dem reinen Salze wurde nun in der oben beschriebenen Weise die freie p-Jodbenzolphthiosulfinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{J})\text{SOOH}$, erhalten, welche in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist und bei 137° schmilzt. Nachstehende Analysen bestätigen die Reinheit der so isolirten Sulfinsäure.

I. 0,1208 Grm. Substanz gaben 0,1064 Grm. AgJ, entsprechend 0,05750 Grm. J = 47,60 % J.

II. 0,1208 Grm. Substanz gaben 0,1060 Grm. BaSO₄, entsprechend 0,014558 Grm. S = 12,03 % S.

Berechnet auf die Formel

J = 47,34

S = 11,96

Gefunden:

I. II.

47,60 —

— 12,03 %.

Wie von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Otto¹⁾ nachgewiesen worden ist, setzen sich sulfinsaure Salze beim Behandeln mit Jodlösung in Sulfonjodide um, die als Verbindungen angesehen werden müssen, welche tautomer auftreten können, indem sie verschiedenen Reagentien gegenüber einen verschiedenen Charakter aufweisen. So verhalten sie sich z. B. dem Ammoniak gegenüber als normale Sulfonjodide und setzen sich zu Sulfonamiden um ($\text{R}.\text{SO}_2\text{J} + \text{NH}_3 = \text{RSO}_2\text{NH}_2 + \text{HJ}$), während sie Alkalien gegenüber sich als Derivate der unterjodigen Säure verhalten ($\text{R}.\text{SO})\text{OJ}$, und neben Jodid und Jodat sulfinsaures Alkali liefern.

Wir haben daher auch das Verhalten des p-jodenbenzolsulfinsauren Natriums gegen Jodlösung geprüft und sind hierbei zu dem bisher noch unbekannten p-Jodbenzolsulfonjodid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{J})\text{SO}_2\text{J}$, gelangt, dessen Verhalten gegen Ammoniak bzw. Natronlauge analog dem der bisher bekannten Sulfonjodide sich erwies. Mit Ammoniak entstand das bei 183° schmelzende p-Jodbenzolsulfonamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{J})\text{SO}_2\text{NH}_2$. Als das erwähnte Sulfonjodid in Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst wurde, schied sich beim Erkalten p-jodbenzolsulfinsaures Natrium aus. Dasselbe wurde näher charakterisirt durch Ueberführung in die freie p-Jodbenzolsulfinsäure und Bestimmung des Schmelzpunktes derselben. Im Filtrat nun vom oben erwähnten p-jodbenzolsulfinsaurem Natrium verbleibt ein Theil dieses Salzes neben den Jodsalzen, so dass beim Ansäuern das p-Jodbenzolsulfonjodid aus der Sulfinsäure und dem freigemachten Jod zurückgebildet wurde.

Das nach dem oben erwähnten Verfahren bereitete p-Jodbenzolsulfonjodid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{J})\text{SO}_2\text{J}$, bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, kleine goldgelbe, schuppige Blättchen, die bei

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

95° schmelzen. Nachstehende Analyse bestätigt ihre der Formel $C_6H_4(J)SO_2J$ entsprechende Zusammensetzung.

0,2170 Grm. Substanz gaben 0,2586 Grm. AgJ, entsprechend 0,13975 Grm. J = 64,40 % J.

Berechnet auf die Formel

$$J = 64,42$$

Gefunden:

$$64,40 \%$$

Bekanntlich zerfallen die Sulfinsäuren beim Kochen mit Wasser in lösliche Sulfonsäuren und sog. Disulfoxyde, d. h. Ester der Thiosulfonsäuren. Es war daher zu erwarten, dass auch p-Jodbenzolsulfinsäure eine analoge Zersetzung erfahren würde und neben der bereits bekannten p-Jodbenzolsulfonsäure den Jodphenylester der p-Jodbenzolphthiosulfinsäure ergeben müsste gemäss der Gleichung:

Erhitzt man p-jodbenzolsulfinsaures Natrium im geschlossenen Rohr mit Wasser und der zum Freimachen der Sulfinsäure hinreichenden Menge Salzsäure acht Stunden lang auf 130°, so resultirt, eine aus weissen blättrigen Krystallen bestehende Masse, die aus Essigäther in rein weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 193° erhalten wird. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, leicht löslich hingegen in Alkohol und in Aether. Die Analyse bestätigt, dass in diesem Körper das erwartete p-Jodbenzoldisulfoxyd $(C_6H_4(J)SO)_2$ vorliegt.

I. 0,1038 Grm. Substanz gaben 0,0972 Grm. AgJ, entsprechend 0,05253 Grm. J = 50,60 % J.

II. 0,1038 Grm. Substanz gaben 0,0982 Grm. BaSO₄, entsprechend 0,013487 Grm. S = 12,99 % S.

Berechnet auf die Formel

$$J = 50,59$$

$$S = 12,75$$

Gefunden:

I.	II.
50,60	—
—	12,99 %.

p-Brombenzolphthiosulfonsaures Kalium, $C_6H_4Br.SO_2SK$.

Man gewinnt dieses Salz ganz analog dem p-jodbenzolphthiosulfonsauren Kalium aus p-Brombenzolsulfonchlorid und Kaliumsulfid. Der Prozess unterscheidet sich nur insofern, als hier kein dem Dijodbenzol analoges Bromprodukt als Nebenprodukt auftritt. Leider ist auch hier die absolute Reindarstellung des Kaliumsalzes mit Schwierigkeiten verbunden, weil es nicht gelingt, dasselbe ganz frei von Chlorkalium ohne grossen Materialverlust zu erhalten. Wir haben deshalb zur Charakterisirung der p-Brombenzolphthiosulfonsäure dieses mit Chlorkalium verunreinigte Kaliumsalz in das p-Phenylendiaminsalz umgesetzt, indem wir auf ersteres in wässriger Lösung salzsaures Phenylendiamin einwirken liessen. Man erhält so gemäss der folgenden Gleichung das p-Phenylendiaminsalz der p-Brombenzolphthiosulfonsäure,

Das genannte Salz bildet ein körnig krystallinisches Pulver, das bei 155° unter Zersetzung schmilzt.

Nachstehende Analysen bestätigen die Zusammensetzung dieses Salzes.

I. 0,2850 Grm. Subst. gaben bei der Elementaranalyse 0,3693 Grm. CO₂, entsprechend 0,10072 Grm. C = 35,34 % C, und 0,0734 Grm. H₂O, entsprechend 0,8155 Grm. H = 2,86 % H.

II. 0,1250 Grm. Substanz gaben 0,0770 Grm. AgBr, entsprechend 0,032766 Grm. Br = 26,13 % Br.

III. 0,1250 Grm. Substanz gaben 0,1870 Grm. BaSO₄, entsprechend = 20,54 % S.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:		
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2\text{HSSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$:	I.	II.	III.
C ₁₈ = 216 = 35,16	35,34	—	—
H ₁₈ = 18 = 2,93	2,86	—	—
Br ₂ = 100 = 26,06	—	26,13	—
S ₄ = 128 = 20,84	—	—	20,54 %
O ₄ = 64 = 10,42	—	—	—
N ₂ = 28 = 4,56	—	—	—
614	99,97		

Ausser dem p-Phenylendiaminsalz wurde auch ein Anilinsalz der p-Brombenzolphthiosulfonsäure dargestellt, doch war letzteres schwieriger rein darzustellen, als das erstere.

p-Chlorbenzolphthiosulfonsaures Natrium,
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{SO}_2\text{SNa} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Da bei den oben beschriebenen thiosulfonsauren Salzen die Trennung von dem als Nebenprodukt gebildeten Chlorkalium grosse Schwierigkeiten bereitete, so haben wir bei der p-Chlorbenzolphthiosulfonsäure das Natriumsalz dargestellt, in der Annahme, dass sich dieses von dem als Nebenprodukt auftretenden Chlornatrium leichter würde trennen lassen. Zu diesem Zwecke wurde p-Chlorbenzolphthiosulfonchlorid in eine wässrige, möglichst concentrirte Lösung von Schwefelnatrium bis zur neutralen Reaction eingetragen und dann die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, mit Alkohol in der Wärme ausgezogen, lieferte einen alkoholischen Auszug, der beim Einengen des Alkohols schöne glänzende Krystalle absetzte. Wenn auch die Analyse dieses p-chlorbenzolphthiosulfonsauren Natriums ein zwar noch nicht sehr befriedigendes Resultat ergab, so lehrt sie andererseits doch, dass wir es hier mit dem gewünschten Salze, wenn auch nicht in ganz reiner Form, zu thun haben.

0,4142 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,0562 Grm., entsprechend 13,57 % H₂O, und 0,1164 Grm. Na₂SO₄, entsprechend 0,03770 Grm. Na = 9,1 % Na.

Berechnet auf die Formel

$$\text{H}_2\text{O} = 13,5$$

$$\text{Na} = 8,63$$

Gefunden:

$$13,57 \%$$

$$9,1 \%,$$

Zur weiteren Charakterisirung wurde aus dem beschriebenen Natriumsalze das p-Phenylendiaminsalz dargestellt, das man erhält, wenn man eine Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat zu der Lösung des Natriumsalzes zufügt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in gut ausgebildeten Nadeln.

Von dem so erhaltenen p-chlorbenzolphthiosulfonsaurem p-Phenylendiamin, $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\text{SO}_2\text{SH.NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt, welche zeigt, dass das genannte Salz der erwarteten Formel entspricht.

0,1814 Grm. Substanz gaben 0,3210 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,0440 Grm. S = 24,29 % S.

Berechnet auf die Formel

$$\text{S} = 24,41$$

Gefunden:

$$24,29 \%$$

Setzt man eine Lösung von Benzidinhydrochlorid zu der Lösung des Natriumsalzes der p-Chlorbenzolphthiosulfonsäure, so scheidet sich das Benzidinsalz sofort krystallinisch ab. Da wir dieses Salz nicht analysirt haben, so muss vorläufig die Frage offen bleiben, ob in dem erhaltenen Salze ein neutrales oder basisches Salz vorliegt oder ein Gemisch beider.

Wenn es uns auch nicht gelungen ist, die halogensubstituirten benzolphthiosulfonsauren Alkalisalze analysenrein zu erhalten, so beweisen doch die aus den entsprechenden Alkalisalzen dargestellten Anilin-, Benzidin- oder Phenylendiaminsalze, dass die Umsetzung der halogensubstituirten Benzolsulfonchloride mit wässriger Schwefelkaliumlösung zu den Kaliumsalzen der halogensubstituirten Benzolphthiosulfonsäuren führt und dass bei allen Synthesen, bei denen ein eventueller Gehalt dieser Salze an Chloralkalien ohne Bedeutung ist, man diese in obiger Weise bereiteten Salze verwenden können.