

weder seine noch meine früheren Angaben im dritten Absatz seiner Erwiderung zutreffend citirt hat.

Ein weiteres Eingehen auf die besprochene Mittheilung dürfte nicht erforderlich sein, da ein Vergleich derselben mit den früheren Ausführungen<sup>1)</sup> für sich spricht. Unter Anderem kommt es nicht darauf an, ob die von Weinberg wie von mir aus reinem krystallisirtem Sulfat als Oel erhaltene Base später von Hrn. Friedländer auch fest (Schmp. 24°) gewonnen worden ist. Auch liegt kein genügender Anlass vor, zu untersuchen, warum die Darstellung des Amidodiäthyl-*o*-toluidins nach Weinberg's dürftigen publicirten Angaben weniger gut verlaufen mag, als etwa nach directen Angaben des Genannten an einen Dritten.

Derartige nebensächliche Punkte berühren nicht den Kernpunkt der Discussion, welcher darin liegt, dass *m*-Amidodimethyl- und Diäthyl-*o*-toluidin in analoger Weise wie *p*-Amidodimethylanilin nach dem Thiosulfonsäure-Verfahren in Thioninfarbstoffe überführbar sind. Mein Nachweis<sup>2)</sup>, dass dies der Fall und dass also in dieser Beziehung zwischen jenen Basen ein principieller Unterschied nicht besteht, hat von Hrn. Weinberg anerkannt werden müssen.

Ich kann daher meinerseits hiermit die Discussion schliessen.

Ludwigshafen a. Rh., Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

# 196. Robert Otto und Julius Tröger: Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure von Stenhouse nebst Notizen über eine Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogen. Bunte'schen Salzes.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bislang beschriebenen Ester der sogen. unterschweifligen Säure der Form  $RS \cdot SO_2OH$ <sup>3)</sup> sind, soweit sie der aliphatischen Reihe angehören, nur in ihren Natriumsalzen bekannt<sup>4)</sup>. Schon diese Verbindungen, die sich u. A. bei Einwirkung von Halogenalkylen auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1613.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3123, 3366.

<sup>3)</sup> R = einem einwerthigen Kohlenwasserstoffrest.

<sup>4)</sup> Vergl. H. Bunte: Zur Constitution der unterschweifligen Säure. Diese Berichte 7, 646. W. Spring: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren. Ebend. 7, 1162. W. Spring und E. Legros: Ueber Aetherunterschwefligsäuren und einige organische Bisulfide. Ebend. 15, 1938.

thioschwefelsaures Natrium bilden, zerfallen bei  $100^0$  in Alkyldisulfide und Dithionsäuresalz, gemäss der Gleichung:  $2 C_n H_{2n+1} S \cdot SO_2 O Na = (C_n H_{2n+1})_2 S_2 + Na_2 S_2 O_6$ , und unter der Einwirkung von mineralischen Säuren, entsprechend der Gleichung:  $C_n H_{2n+1} S \cdot SO_2 O Na + HCl = (C_n H_{2n+1}) HS + HNaSO_3$ , in Mercaptane und Schwefligsäuresalz. In völligem Widerspruch hiermit steht nun eine Angabe von J. Stenhouse<sup>1)</sup>, wonach die phenylunterschweflige Säure,  $C_6 H_5 S \cdot SO_2 OH$ , durch längeres Erhitzen von Phenylsulfid mit concentrirter Schwefelsäure entstehen soll, also unter Bedingungen, bei denen die der aliphatischen Reihe angehörenden Verbindungen ihrer Art nicht bestehen und demnach auch nicht entstehen könnten. So erschien es denn angezeigt, die Angabe von J. Stenhouse auf ihre Stichhaltigkeit zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde reines Phenylsulfid (etwa 25 g) mit dem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure genau nach dem Vorgange von Stenhouse unter häufigem Umschütteln im Wasserbade erwärmt. Unter Entwicklung von schwefliger Säure färbte es sich bald stark violett, dann purpurroth, dabei bis auf einen kleinen Bruchtheil innerhalb von 3 Tagen in Lösung gehend. Nachdem der Rest des Sulfids durch Hinzufügen von noch etwas Schwefelsäure und fernerem Erhitzen sich aufgelöst hatte, wurde das in der Kälte teigige Reactionsproduct in viel heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Baryumcarbonat neutralisirt und nach Beseitigung des Baryumsulfats bis zur reichlichen Krystallisation eingedunstet. Die abgeschiedenen Krystalle -K- (in der Mutterlauge blieb nur sehr wenig Salz) lösten wir nochmals in heissem Wasser und unterwarfen die so erhaltene Lösung der fractionirten Krystallisation. Die Krystalle der Fraction 3, die vor der Analyse bei  $110^0$  getrocknet und dann wasserfrei waren, enthielten 28.3 und 28.2 Ba, 30.1 C, 1.8 H und 20.2 S pCt. Diese Zahlen lassen das Präparat als das Baryumsalz einer Disulfosäure des Phenylsulfids erscheinen, welches nach der Formel  $C_{12} H_8 S_2 (SO_2 O)_2 Ba$  enthält: 28.49 Ba, 29.94 C, 1.66 H und 19.98 S pCt.

In wasserfreiem Zustande enthielten die Krystalle der Fraction 4 28.3 Ba pCt., die der Fraction 5 (der letzten) 28.8 Ba pCt., bestanden also auch noch aus Disulfonsäuresalz, wogegen die der Fraction 1 nur 26.2 Ba pCt., die der Fraction 2 neben 27.0 Ba, 19.4 S pCt. ergaben und hiernach wohl als ein Gemenge von Disulfonsäuresalz mit etwas monosulfonsaurem Salz angesehen werden können. Diese letzteren Fractionen stellten übrigens nur geringe Bruchtheile der mit K bezeichneten Krystalle dar, so dass im Wesentlichen als Product der

<sup>1)</sup> Ueber die Producte der trocknen Destillation der sulfobenzolsauren Salze. Ann. d. Chem. 149, 254. Die Angabe von Stenhouse ist auch in das Handbuch der organischen Chemie von F. Beilstein übergegangen (vergl. II. Aufl. 2, 121).

in Rede stehenden Reaction eine Disulfonsäure des Phenylsulfids entstand. Die mit Salzen verschiedener Fractionen angestellten Bestimmungen ergaben, dass das lufttrockne Baryumsalz dieser Disulfonsäure 3.2, 3.9, 4.3  $\text{H}_2\text{O}$  pCt. als Krystallwasser enthielt, so ziemlich einem Molekül entsprechend. Die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 3.6  $\text{H}_2\text{O}$  pCt. Das aus dem Natriumsalze der Säure durch Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid, dessen Chlorgehalt zu 18.9 pCt. gefunden wurde, (berechnet nach der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$  18.5 Cl pCt.) bildete anscheinend rhombische Pyramiden, die wenig in Aether, reichlich in heissem Benzol löslich waren und bei  $157^\circ$  schmolzen.

Wie nun Stenhouse durch Behandlung von Phenylsulfid mit concentrirter Schwefelsäure unter den unsrigen völlig gleichen Bedingungen zu einem Salze gelangen konnte, dessen elementare Zusammensetzung, nach dem Trocknen bei  $100^\circ$ , zu der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{O Ba} + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ba} = 68.5$ ) stimmte, dasselbe also als das 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Baryumsalz der phenylunterschwefligen erscheinen liess, ist uns nicht erfindlich <sup>1)</sup>. Zur Charakterisirung der Beweisführung bemerken wir übrigens noch, dass Stenhouse den Nachweis dafür, dass in dem fraglichen Salze noch 1 Mol. Wasser enthalten war, nicht versucht, geschweige denn erbracht hat, und dass nur der Gehalt des Salzes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Baryum, nicht aber sein Schwefelgehalt bestimmt wurde. Dieses wäre doch wohl auch erforderlich gewesen, zumal hier eine Verbindung angenommen wurde, die einer damals neuen Kategorie angehörte, und für deren Entstehung aus Phenylsulfid und Schwefelsäure, bei der von Stenhouse gegebenen thatsächlichen Grundlage, <sup>2)</sup> eine einfache Gleichung schlechterdings nicht aufzustellen war und auch heutigen Tages noch nicht aufzustellen ist. Wir bemerken endlich noch, dass Einer von uns das Natriumsalz der angeblich von Stenhouse erhaltenen phenylunterschwefligen Säure nach dem Vorgange von Spring (a. a. O.) mittels Jod aus einem Gemenge von Natriumphenylmercaptid und Natriumsulfit schon früher vergeblich darzustellen versucht hat. Es zeigte sich nämlich, dass das Jod das Mercaptid fast völlig für sich unter Entstehung von Phenyldisulfid zersetzte <sup>3)</sup>.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Chlorsulfonsäure,  $(\text{SO}_2\text{OHCl})$  auf 1 Mol. Phenylsulfid wurde vor längerer Zeit auf Veranlassung des

<sup>1)</sup> Es wurde gefunden: 26.61 C, 2.61 H, 24.56 und 24.82 Ba pCt. Die Formel verlangt 26.13 C, 2.54 H und 24.85 Ba pCt.

<sup>2)</sup> Nach Stenhouse ist ausser Schwefeldioxyd (in »Spuren«) die phenylunterschweflige Säure das einzige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylsulfid.

<sup>3)</sup> R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Darstellung und Eigenschaften des sogen. Bunte'schen Salzes. Diese Berichte 25, 988.

Einen von uns eine Disulfonsäure dargestellt <sup>1)</sup>, deren Baryumsalz in wasserfreiem Zustande, entsprechend der Formel  $C_{12}H_8S(SO_3)_2Ba$ , 28 Proc. Ba (Ber. 28.5 Proc.) enthielt und ein Chlorid gab, dessen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit dem aus dem oben erwähnten Baryumsalze (aus Phenylsulfid und Schwefelsäure) dargestellten Chloride übereinstimmten. Abweichend von diesem Salze erlitt jedoch jenes beim Erhitzen einen Wasserverlust, der nicht 1 Mol., sondern 3 Mol.  $H_2O$  entsprach.

Unter der Einwirkung von 1 Mol. Chlorsulfonsäure wird das Phenylsulfid leicht in eine Monosulfonsäure verwandelt, deren Baryumsalz, ähnlich dem der erwähnten Disulfonsäure, in kleinen weissen undeutlichen Gebilden krystallisirte <sup>2)</sup>. Gefunden (im getrockneten, wasserfreiem Salze): 43.2 C, 2.9 H, 20.3 Ba pCt. Berechnet nach Formel  $(C_{12}H_7S \cdot SO_3)Ba$ : 43.2 C, 2.7 H, 20.5 Ba pCt. Das Chlorid dieser Säure <sup>3)</sup> krystallisirte aus Petroläther in kleinen weissen, bei 66—68° schmelzenden Nadeln (gef. Cl = 14.6 pCt., ber. = 14.4 pCt.), das aus dem Chloride mittels Ammoniak dargestellte Amid aus Alkohol in ähnlichen, warzenförmig gruppirten Gebilden, deren Schmelzpunkt bei 129—130° lag. Ihr Stickstoffgehalt wurde (nach Dumas' Methode) zu 5.6 pCt. gefunden. Die Formel  $C_{12}H_7S \cdot SO_2NH_2$  verlangt 5.3 pCt. Stickstoff.

Was nun endlich die Darstellung des Bunte'schen Salzes (äthylthioschwefelsaures Natrium) anlangt, so erwähnen wir noch, dass dasselbe sich in nahezu theoretischer Menge bildet <sup>4)</sup>, wenn man in einem geschlossenen dickwandigen Gefäße eine lauwarm gesättigte wässrige Lösung von Natriumthiosulfat mit der erforderlichen Menge von Bromäthyl bei etwa 35° anhaltend, bis zum Verschwinden des letzteren kräftig schüttelt (womöglich mittels eines sogen. Schüttelapparates), die Flüssigkeit dann bei gelinder Wärme verdunstet und, wie bekannt, dem Trockenrückstande das organische Salz mittels Alkohols entzieht <sup>4)</sup>. Wir konnten auf diesem Wege eine Ausbeute von ungefähr 90 pCt. erzielen. Erwärmt man, wie das früher geschehen ist, die Natriumsulfatlösung mit dem Bromäthyl im Wasserbade am Rückflusskühler, so ist die Ausbeute eine minimale <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Von einem damaligen Praktikanten meines Laboratoriums, dem jetzigen Handelschemiker Dr. H. Meyer zu Rostock. Die Mittheilungen über die Producte der Reaction stützen sich auf mir übergebene Aufzeichnungen und Präparate. O.

<sup>2)</sup> Aus der freien Säure, nach der Entwässerung bei 100° dargestellt.

<sup>3)</sup> Nach den mir vorliegenden Aufzeichnungen hängt dem Salze ein die wässrige Lösung derselben mehr oder weniger milchig trübendes Product an, welches aus dem Präparate durch Waschen mit kaltem Alkohol entfernt wurde.

<sup>4)</sup> Nach gütiger Anregung des Hrn. Bunte.

<sup>5)</sup> Vergl. R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Darstellung und Eigenschaften des sogen. Bunte'schen Salzes. A. a. O.