

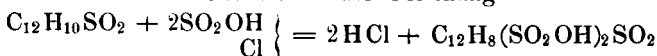
gangen. Das in dieser Arbeit beigebrachte Belegmaterial ändert Nichts an meiner oben dargelegten Auffassung dieser für die Chemie der künstlichen Farbstoffe bedeutungsvollen Frage. Der von Hrn. Nietzki angedeutete Weg der Darstellung isomerer Xylidin-Safranine ist jedenfalls der einfachste und kürzeste Nachweis der Brauchbarkeit oder Unhaltbarkeit der Bernthsen'schen Formel, nach welcher alle sechs isomeren Xylidine im Stande sein sollten, Safranine zu erzeugen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin,
den 6. December 1886.

652. Robert Otto und Adalbert Rössing: Ueber eine Disulfonsäure des Sulfobenzid.

(Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)
(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits im Jahre 1879 hat der Eine von uns der Gesellschaft mitgetheilt¹⁾, dass bei Einwirkung von 2 Molekülen Schwefelsäurechlorhydrin auf 1 Molekül Sulfobenzid leicht und glatt unter Abspaltung von Salzsäure in Gemässheit der Gleichung:



eine Disulfonsäure des Sulfobenzids entstehe und deren ausführliche Untersuchung sich vorbehalten. Nachdem diese, durch andere Arbeiten immer und immer wieder hinausgeschoben, nun endlich zu einem gewissen Abschlusse gebracht werden konnte, mögen die Resultate derselben hier eine Stelle finden.

Darstellung der Sulfobenziddisulfonsäure.

Zur Darstellung der Säure verfährt man genau so wie für die Darstellung der Monosulfonsäure des Sulfons empfohlen worden ist²⁾, nur mit dem Unterschiede, dass man auf 1 Molekül des Sulfons 2 Moleküle Chlorsulfonsäure, zweckmässiger noch, etwas mehr einwirken lässt. Bei Anwendung von z. B. 300 g Sulfobenzid und 340 g Chlorhydrin

¹⁾ R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonsäuren von Sulfonen; diese Berichte XII, 214.

²⁾ Vergl. Robert Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids in diesen Berichten XIX, 2417.

(statt 320 g, d. i. die berechnete Menge) und Erhitzen auf 150—160° war die Reaction innerhalb 24 Stunden beendet, das Product, eine zähe schwarze Masse, völlig wasserlöslich. Da das aus dieser dargestellte Baryumsalz sich bei der fractionirten Krystallisation als ein einheitlicher Körper auswies und ebenso die bei anderen Darstellungen erhaltenen gleichen Salze einheitlicher Natur waren, endlich auch aus den verschiedenen Salzfractionen immer dasselbe Chlorid von demselben Schmelzpunkte resultirte, so glauben wir annehmen zu dürfen, dass sich bei der Reaction nur eine Disulfonsäure bildet oder wenigstens doch, dass dabei Isomere nur in ganz untergeordneter Menge entstehen.

Die aus ihrem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschiedene Sulfobenziddisulfonsäure blieb beim Eindunsten der wässrigen Lösung, schliesslich über Schwefelsäure, ähnlich wie die Sulfobenzidmonosulfonsäure, in Gestalt einer gelblichen, langfaserigen, an der Luft zerfliesslichen Masse zurück, die in Wasser und auch in Alkohol sich leicht löste, in Aether wie in Benzol nicht löslich war und beim Erhitzen über 100° noch Wasser verlor. Die Säure bildet nur neutrale Salze, Salze mit einem Aequivalent Base konnten nicht erhalten werden¹⁾.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8(SO_2OKa)_2SO_2 + H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliches, aus Weingeist in kleinen, schwach glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, welches sein Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 110° verliert.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.0	3.8 pCt.
Ka	17.2 ²⁾	17.2 »
C	31.5	31.7 »
H	2.1	1.8 »

Aus einer mit einem Aequivalent Kaliumcarbonat versetzten wässrigen Lösung der Säure schied nach angemessener Concentrirung absoluter Alkohol ein Salz ab, welches nach dem Entwässern 17 pCt. Kalium enthielt, also neutrales Salz war. Ebenso entstand durch Zufügen von 1 Aequivalent metallischen Natriums zu einer alkoholischen Lösung der Säure neutrales Salz. Das direct aus der Flüssigkeit sich ausscheidende Salz enthielt nach dem Entwässern 17.0 pCt. Kalium.

Natriumsalz, $C_{12}H_8(SO_2ONa)_2SO_2 + 3H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt es aus heissem, verdünntem Alkohol in

¹⁾ Versuche, das Sulfobenzid durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in eine Sulfonsäure zu verwandeln, haben nur negative Resultate ergeben. Es möge hier daran erinnert werden, dass sich nach früheren Erfahrungen (a. a. O.) kleine Mengen von Disulfonsäure regelmässig schon bei Einwirkung gleicher Moleküle Sulfon und Chlorsulfonsäure bilden.

²⁾ Im wasserfreien Salze. Analog bei den anderen Salzen.

kleinen fast atlasglänzenden Blättchen, die bei 210° sich noch nicht zersetzen und ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 110° verlieren.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	11.1	11.3 pCt.
Na	10.8	10.9 »

Ein primäres Kaliumsalz der Sulfobenziddisulfonsäure konnte nicht erhalten werden. Durch Hinzufügen von 1 Aequivalent Kaliumcarbonat oder metallischem Natrium zu einer wässrigen resp. weingeistigen Lösung der Säure resultirten Salze mit 10.8 pCt. Natrium im entwässerten Zustande.

Calciumsalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)_2Ca]SO_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, in Wasser reichlich lösliche Blättchen, die sich noch nicht bei 250° zersetzen.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	21.35	21.95 pCt.
Ca	9.7	9.6 »

Baryumsalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)_2Ba]SO_2 + 5H_2O$. Schwere weisse, unter Umständen zu Warzen vereinigte undeutliche Krystalle, die in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem sind und ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 150° abgeben.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.8	14.9 pCt.
»	14.7	
Ba	26.4	26.7 »
»	26.6	

Bei einem Versuche der Darstellung des sauren Baryumsalzes wurde, wie bei den anderen Versuchen der Darstellung primärer Salze der Sulfonsäure, nur neutrales Salz erhalten. Gefunden im wasserfreien Präparate 26.5 pCt. Baryum (Berechnet 26.7 pCt.).

Kupfersalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)Cu]SO_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche blaugrüne Warzen, welche ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 110° verlieren. In Weingeist weniger löslich.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.4	14.3 pCt.
Cu	14.2	14.4 »

Bleisalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)Pb]SO_2 + 3H_2O$. Kleine concentrisch, gruppirte, schwach glänzende weisse Nadeln. In heissem Wasser reichlich löslich.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	9.3	9.3 pCt.
Pb	35.2	35.5 »

Chlorid. In Wasser und Aether unlösliche, in siedendem Alkohol und auch in Benzol ziemlich leicht lösliche, kleine, fast fettglänzende Blättchen, die bei $175-176^{\circ}$ schmelzen.

Gefunden	Berechnet
Cl 16.9	17.1 pCt.

Amid. Weisse Nadeln, ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol. In Aether und Benzol fast unlöslich. Schmelzpunkt 242°.

Anilid. Bei 212° schmelzende, glänzende weisse Blättchen, die sich gegen Lösungsmittel wie das Amid verhalten.

Aether. Entsteht nur in geringen Mengen bei Einwirkung äquivalenter Mengen von Natriumäthylat und Chlorid in siedendem Alkohol, neben wesentlichen Mengen von sulfonsaurem Natrium. Er hinterbleibt aus ätherischer Lösung in Gestalt einer eisblumenähnlichen Masse, welche bei 81—82° schmilzt, in Wasser sich nicht löst, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether ziemlich leicht löslich ist. Die Verbindung zerfällt schon beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell in siedendem Alkohol, in ihre Componenten.

Diphenylsulfon (?). Beim Erhitzen der Sulfobenziddisulfonsäure mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid nach dem Vorgange von A. Michael und A. Adair¹⁾ in geschlossenen Röhren 20—30 Stunden auf etwa 200°, behufs Ueberführung der Säure in ihr Diphenylsulfon, wurde der grösste Theil derselben in dunkle theerartige oder harzige Producte verwandelt, aus welchen nach dem Waschen mit Wasser siedender Eisessig neben viel Harz nur äusserst geringe Mengen eines schwefelhaltigen Körpers aufnahm, der nach der Beseitigung des Harzes durch Umkrystallisiren aus Alkohol kleine weisse undeutliche Krystalle bildete, die bei 192—193° schmolzen.

Diese enthielten, nach einer nur mit 0.112 g Substanz²⁾ angestellten Elementaranalyse 57.6 pCt. Kohlenstoff und 3.8 pCt. Wasserstoff. Das gesuchte Sulfon verlangt, der Formel $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 & \text{SO}_2 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{SO}_2 & \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ gemäss, 57.8 pCt. Kohlenstoff und 3.6 pCt. Wasserstoff. Auffallend ist uns, dass der Schmelzpunkt des Diphenylsulfons der Disulfonsäure des Sulfobenzids fast zusammenfallen sollte mit dem des Phenylsulfons der Monosulfonsäure des gleichen Sulfons. Dieser liegt nämlich nach unseren früheren Beobachtungen bei 190—191°³⁾.

¹⁾ Diese Berichte X, 583.

²⁾ Die Ausbeute aus ungefähr 10 g Sulfobenziddisulfonsäure. Bei anderen, unter etwas veränderten Bedingungen angestellten Versuchen wurde keine bessere Ausbeute erhalten.

³⁾ In der Abhandlung von R. Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids (a. a. O.) befindet sich auf Seite 2421, Absatz 4, Zeile 1 ein Druckfehler, der hier verbessert werden möge. Es heisst dort: Phenylsulfon aus Sulfobenziddisulfonsäure, während es hätte heissen müssen: Phenylsulfon aus Sulfobenzidmonosulfonsäure.

Die in derselben Abhandlung auf Seite 2422 in Anm. 1 auf Grund einer

Versuche, das Sulfobenzid durch Einwirkung von 3 Mol. Chlorschwefelsäure in eine Trisulfonsäure zu verwandeln, haben nur negative Resultate ergeben. Sowohl beim Erhitzen der Körper unter gewöhnlichem Drucke als auch in geschlossenen Röhren bildete sich nur Disulfonsäure; ja selbst beim Erhitzen des Chlorids der Disulfonsäure mit Schwefelsäurechlorhydrin unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid auf ungefähr 160° fand die Bildung einer Trisulfonsäure-Verbindung nicht statt.

Zur Frage nach der Constitution der Sulfobenzid-disulfonsäure.

Aus der von dem Einen von uns nachgewiesenen Identität¹⁾ des aus der Benzolmetadisulfonsäure und Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid sich bildenden Sulfons mit dem Sulfone, welches aus der Sulfobenzidmonosulfonsäure unter denselben Bedingungen entsteht, darf man folgern, dass bei der Bildung der Monosulfonsäure des Sulfobenzids die Gruppe SO_2OH zu der vorhandenen Gruppe $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in die Metastellung tritt, so dass also die Sulfonsäure eine Metasäure darstellt, deren Constitution, wenn man dem Sulfobenzid die

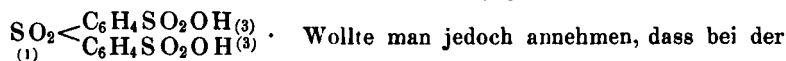
Formel $\text{SO}_2 < \text{C}_6\text{H}_5$ giebt, sich in der Formel $\text{SO}_2 < \text{C}_6\text{H}_5$ ₍₁₎ SO_2OH ⁽²⁾

ausdrücken lässt. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Verbindung in Disulfonsäure überführen lässt und der Gleichwerthigkeit der beiden Phenylradikale im Sulfobenzid, ist nun wohl anzunehmen, dass bei der Bildung der Disulfonsäure aus der Monosulfonsäure die Gruppe SO_2OH in das intakte Radikal C_6H_5 und dann zu der Gruppe

oberflächlichen Beobachtung gemachte Angabe, dass Phenylendiphenylsulfon durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung leicht unter Bildung von sulfinsaurem Salz reducirt wurde, muss ich neueren, exacteren Erfahrungen gegenüber dahin berichtigen, dass selbst nach 14-tägiger Behandlung mit Natriumamalgam in Alkohol fast alles Sulfon sich noch unverändert in der Flüssigkeit befand; die alkalische Flüssigkeit gab, nach Entfernung des Sulfons durch Zusatz von Wasser und dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether, ausser einem nicht näher untersuchten öligen, wasserunlöslichen Körper sehr kleine Mengen einer wasserlöslicher Verbindung ab, die sich gegen Lakmuspapier und auch gegen Zink und Salzsäure wie Benzolsulfonsäure verhielt. Aetzkali, welches auf Aethylendiphenylsulfon leicht unter Bildung von sulfinsaurem Salz und Phenylsulfonäthylalkohol einwirkt (Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone; Journ. f. prakt. Chem. XXX), scheint auf jenes exquisit aromatische Sulfon erst bei etwa 200° unter Druck und in Alkohol zu reagiren. — Ueber den Verlauf der Reaction hoffen wir in Bälde Mittheilung machen zu können.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2417.

SO₂ in die gleiche Stellung tritt, wie die schon vorhandene Sulfonsäuregruppe. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dass die fragliche Säure die Metadisulfonsäure des Sulfobenzids darstellt:



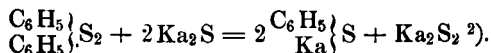
Entstehung der Disulfonsäure die Sulfonsäure-Gruppe in das Radikal C₆H₄ einträte, so müsste sich das Sulfobenzid, bei der unzweifelhaften Gleichwerthigkeit seiner beiden Phenylradikale, auch leicht in eine Tri- oder Tetrasulfonsäure — bei Einwirkung von 3 resp. 4 Mol. Chlorschwefelsäure — verwandeln lassen, was aber, wie oben erwähnt wurde, thatsächlich nicht der Fall ist.

653. Robert Otto und Adalbert Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde (Ester der Thiosulfonsäuren) gegen Kaliumsulfid.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 11. Decbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Reduction der Alkyldisulfide zu Sulfhydraten mittelst Kaliumsulfid.

Bekanntlich lassen sich die Alkyldisulfide leicht durch nascenten Wasserstoff in Mercaptane, durch Zinkstaub in Mercaptide¹⁾ verwandeln. Die gleiche Reduction erleiden die Disulfide durch Kaliumsulfid. Erhitzt man dieselben mit einer alkoholischen Lösung von Einfachschwefelkalium, so gehen sie in sehr kurzer Zeit, fast augenblicklich, unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium in Kaliummercaptide über. Zum Beispiel:



Einige Gramm Phenylbisulfid wurden mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid gelinde erwärmt; sofort verfärbte sich die Flüssigkeit, nahm eine braunrothe Färbung an, deren Intensität mit dem Erwärmen noch zunahm und schied dann ein braunrothes Oel ab,

¹⁾ R₂S₂ + Zn = $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{Zn} \end{matrix}$ S₂ (vergl. R. Otto, diese Berichte X, 939).

²⁾ Alkoholisches Kali erzeugt aus den Disulfiden Kaliummercaptid und sulfinsaures Salz. Diese Berichte IX, 1637.