

14. Jacques Perl: Ueber einige Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren des Toluols.

(Eingegangen am 12. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 veröffentlichte Schwanert¹⁾ eine ausführliche Arbeit über zwei Dinitrotoluolsulfonsäuren, welche vorher zwar schon von Beilstein und Kuhlberg²⁾ beobachtet, aber wenig studirt worden waren.

Ersterer hatte dieselben durch abermalige Nitrirung der Reaktionsprodukte aus Toluol, Schwefelsäure und Salpetersäure — *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure und *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfonsäure — erhalten.

Die Salze der ersteren sind in Wasser schwer löslich:

100 g Lösung enthielten nach 8 Tagen:

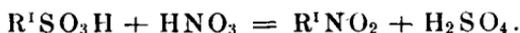
- I) bei 12^o C. = 1.117 g trocknes *o*-nitrotoluol-*p*-sulfonsaures Blei;
- II) bei 11.5^o C. = 1.12 g trocknes *o*-nitrotoluol-*p*-sulfonsaures Blei.

Die Salze der letzteren sind in Wasser leicht löslich:

100 g Lösung enthielten nach 9 Tagen:

- I) bei 16.5^o C. = 11.2 g trocknes *p*-nitrotoluol-*o*-sulfonsaures Calcium;
- II) bei 10.75^o C. = 10.9 g trocknes *p*-nitrotoluol-*o*-sulfonsaures Calcium.

Beim Nitriren sowohl der *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure als auch der Isomeren fiel mir der Umstand auf, dass beide Male ein und dasselbe Dinitrotoluol, Schmelzpunkt 71^o C., CH₃:NO₂:NO₂ = 1:2:4, als Nebenprodukt auftritt. Dies gestattet die Schlussfolgerung, dass bei beiden Nitrirungen die neu hinzutretende Nitrogruppe die Sulfo-Gruppe substituirt:



Das von Schwanert³⁾ wohlcharakterisirte Dinitrotoluol-*p*-sulfonchlorür war auf Veranlassung des Hrn. Prof. Limpricht der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit.

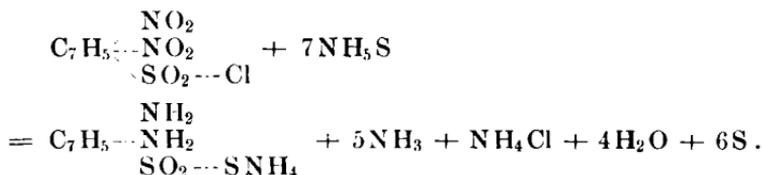
Es wurde in kleinen Portionen in concentrirtes Ammoniumhydro-sulfid eingetragen, in welchem es sich unter stürmischer Gasentwicklung auflöste. Wie vorauszusehen war, wurden durch die energische

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 342.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 21.

³⁾ loc. cit.

Reaktion alle drei Seitenketten des Chlorürs alterirt, und zwar folgendermaassen:



Das entstandene thiosulfonsaure Ammonsalz wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom überschüssigen Schwefelammonium befreit, wobei die Vorsichtsmaassregel, dass die Lösung alkalisch bleibe, wohl zu beachten ist.

Aus der vom reichlich abgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Lösung fällt ein Ueberschuss von Eisessig ein feines, glänzendes Krystallpulver, bestehend aus:

Diamidotoluol-*p*-thiosulfonsäure.

Diese krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist. in kleinen, seideglänzenden, graden Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und sich bei 152° C. dunkel färben. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich.

Analysenergebnisse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₇ H ₅ (NH ₂) ₂ SO ₂ S II
S	29.23	—	29.35 pCt.
N	13.0	13.13	12.84 »
C	38.3	—	38.5 »
H	4.75	—	4.6 »

Löslichkeitsbestimmung:

100 g wässriger Lösung enthielten nach 10 Tagen:

I) bei 13° C. = 0.084 g Säure;

II) bei 13½° C. = 0.098 g Säure.

Wird die Thiosulfonsäure in siedendem Wasser gelöst und mit Bleicarbonat versetzt, so entwickelt sich Kohlensäure, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure in kleinen, halbkugligen Drusen ein leicht lösliches, bräunliches Bleisalz, [C₇H₅(NH₂)₂SO₂S]₂Pb.

	Gefunden	Berechnet
Pb	32.09	32.29 pCt.

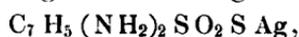
Behandelt man die Säure ebenso mit Natriumcarbonat, so resultirt ein in bräunlichen, treppenartig aufgebauten, grossen Tafeln krystallisirendes, zerfliessliches, aber in Alkohol unlösliches Natriumsalz.

Auf dem Platinblech werden die sechsseitigen Tafeln beim Erhitzen milchweiss, dann verbrennen sie unter lebhaftem Nachglühen.

Die mit Alkohol erhaltene weisse Fällung wurde bei 120° getrocknet und analysirt:

	Gefunden	Berechnet
S	26.75	26.66 pCt.

Der mit Silbernitrat aus der Ammonsalzlösung erhaltene, unlösliche Niederschlag wurde unter Lichtabschluss getrocknet und analysirt; er stellte sich als regulär zusammengesetztes Silbersalz,



heraus:

	Gefunden	Berechnet
Ag	33.39	33.23 pCt.

Reaktion der Thiosulfonsäure.

Die wässrige Lösung des neutralen, thiosulfonsauren Ammons giebt mit folgenden Salzen schwerer Metalle charakteristische Niederschläge:

Basisches Bleiacetat . . .	weiss, voluminös,
Zinnchlorür	weiss, pulverig,
Quecksilberchlorid . . .	gelblich,
Quecksilberoxydulnitrat .	mausgrau,
Kupfersulfat	schmutzigbraun,
Eisenchlorid	graubraun,
Silbernitrat	käsigt, wenig nachdunkelnd, in Ammoniak sehr schwerlöslich.

Sämmtliche Niederschläge sind in Wasser unlöslich. Wird die Thiosulfonsäure in Wasser suspendirt und mit conc. Salzsäure gekocht, so scheidet sich Schwefel ab, und das Filtrat giebt, mit einem Alkali übersättigt, einen äusserst voluminösen, aus grauweissen Flocken bestehenden Niederschlag von

Toluolparasulfindiamin.

Einen analogen Körper mit basischen Eigenschaften stellten Heffter¹⁾ und Paysan²⁾ aus *p*-Nitrotoluol-*o*-thiosulfonsäure, bezw. *o*-Nitrotoluol-*p*-thiosulfonsäure dar. Beiden Chemikern gelang es, die entsprechende Verbindung krystallisirt zu erhalten, so dass sie durch die Analyse feststellen konnten, dass die Base genau dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie die gleichzeitig entstehende Sulfin-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 355.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 364.

saure. Den Namen Toluolsulfindiamin gebe ich der Substanz nach dem Vorgang von Heffter und Paysan, welche die entsprechenden Monoamine unter denselben Bedingungen erhalten haben. Analysiren konnte ich sie nicht, weil es nicht gelang, sie rein zu erhalten; auch ist die Ausbeute sehr gering.

Die Base ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In Säuren löst sie sich, doch sind die Salze zerfliesslich und zersetzen sich beim Einengen.

Das Amin verbrennt, ohne vorher zu schmelzen, unter starkem Aufblähen und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

Die vom Amin abfiltrirte alkalische Mutterlauge giebt, mit Eisessig übersättigt, einen beträchtlichen Niederschlag von

Diamidotoluol-*p*-sulfinsäure.

Diese krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in weichen, seideglänzenden, beiderseitig zugespitzten Nadeln, die sehr langsam über Schwefelsäure verwittern und ihren Glanz verlieren. Nach einmaligem Umkrystallisiren mit Hilfe von wenig Thierkohle vollständig weiss, wird sie bei längerem Stehen am Licht etwas grau. Sie ist in heissem Wasser äusserst schwer, in kaltem fast unlöslich; unlöslich ist sie auch in Alkohol, Aether und Essigsäure; löslich in Mineralsäuren, sehr leicht auch in Alkalien.

Analysenergebnisse:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5(NH_2)_2SO_2H + 1 aq.$
	I.	II.	
S	17.2	17.23	17.25 pCt.
C	44.97	—	45.16 »
H	5.62	—	5.37 »
H ₂ O	8.53	8.7	8.8 »

Löslichkeitsbestimmung:

100 g wässrige Lösung enthielten nach 12 Tagen:
bei 20¹/₂° C. = 0.0474 g trockene Säure.

Durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit Bleicarbonat entsteht unter Kohlensäureentwicklung das Bleisalz; es krystallisirt in leichtlöslichen, bräunlichen, mikroskopischen Nadeln, die sich zu dünnen, glänzenden Schuppen vereinigen. Bei 120° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
Pb	35.4	35.8 pCt.
H ₂ O	6.01	5.87 »

Die übrigen Salze wurden für unkrystallisirbar und alkohollöslich befunden.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Sulfinsäure reichlich; jedoch beim Eindampfen zersetzen sich die Lösungen, und beim langsamem Verdunsten derselben krystallisirt die Sulfinsäure unverändert wieder heraus.

Durch Digestion mit Schwefelammonium geht sie leicht wieder in die homologe Thiosulfonsäure über.

Da aus dem Dinitrotoluolsulfonchlorür mit Ammoniumhydrosulfid eine Diamidoverbindung erhalten worden war, so schien es lohnend zu untersuchen, ob es nicht möglich wäre, vermittelst schwächerer Reduktionsmittel im Chlorür die Sulfogruppe direkt in die Sulfingruppe zu verwandeln, ohne dass gleichzeitig die Nitrogruppen mit angegriffen würden. Diese Aussicht war um so verlockender, da eine Dinitrotoluolsulfinsäure von der Eigenschaft der leichten Zersetzbarkeit, die bei den Amidosulfinsäuren von der Neigung Aminbasen zu bilden herrührt, frei sein müsste.

Nach der von Schiller und Otto¹⁾ angegebenen Methode wurde eine alkoholische Lösung des Chlorürs mit Zinkstaub behandelt. Es erfolgte schwache Erwärmung, im Uebrigen ging die Reaktion sehr ruhig vor sich. Nachdem eine Probe sich vollständig in Wasser gelöst, wurde die Operation für beendet angesehen. Durch Ueberführung in das gut krystallisirbare Baryumsalz wurde das Produkt isolirt und ergab, mit Schwefelsäure genau zersetzt, die

Dinitrotoluol-(p)-sulfinsäure.

Dieselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zum Festwerden erst durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure zu bringen. Auf dem Platinblech schmilzt sie und verbrennt dann mit leuchtender Flamme.

Das Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich und wird bei sehr vorsichtiger Krystallisation in schönen, glasglänzenden, durchsichtigen Täfelchen erhalten, die an der Luft schon verwittern, ihr Krystallwasser aber erst bei 210° vollständig verlieren. Auf dem Platinblech verpufft es unter lebhaftem Aufsprühen.

Die Baryumbestimmung ergab 21.43 und 21.55 pCt.

Berechnet für $[C_7H_5(NO_2)_2SO_2]_2Ba = 21.85$ pCt. Ba.

Das Kaliumsalz ist in Wasser etwas schwerer löslich, als das Baryumsalz. Es krystallisirt in harten, gelblichen Krusten ohne Krystallwasser und verpufft heftig schon am glimmenden Span.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1585.

Die Kaliumbestimmung lieferte 13.9 pCt. Kalium; die Theorie verlangt für $C_7H_5(NO_2)_2SO_2K = 13.7$ pCt.

Die Schwefelbestimmungen lieferten 10.8 und 10.9 pCt. S; berechnet 11.26 pCt. Schwefel.

Das Bleisalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die bei 140° entweichen, in gelblichen Krusten, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Es ist noch leichter in Wasser löslich, als das Baryumsalz.

Die Analyse ergab 29.4 pCt. Blei und 7 pCt. aq.

Die Formel $[C_7H_5(NO_2)_2SO_2]_2Pb + 3aq$ verlangt 29.7 pCt. Blei und 7.19 pCt. Krystallwasser.

Eine concentrirte wässrige Lösung des Dinitrotoluol-(*p*)-sulfinsauren Baryts reagirt folgendermaassen auf die nachstehenden Salze schwerer Metalle:

Bas. Bleiacetat — weisse Flocken, unlöslich in Wasser, löslich im Ueberschuss.

Neutr. Bleiacetat	keine Fällung.
Quecksilberchlorid	» »
Silbernitrat	» »

Quecksilberoxydulnitrat — gelbliche, voluminöse Flocken, unlöslich in Wasser, löslich im Ueberschuss.

Der innige Zusammenhang dieser Sulfinsäure mit den oben beschriebenen Amidverbindungen als gemeinschaftliche Derivate des Dinitrotoluol-(*p*)-sulfonchlorürs trat durch folgende Reaktion deutlich hervor:

Dinitrotoluolsulfinsäure wurde in concentrirtes Ammoniumhydro-sulfid eingetragen; es fand heftige Reaktion statt, und die vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung gab mit Salzsäure den krystallinischen Niederschlag der oben beschriebenen Diamidotoluolthiosulfonsäure. Krystallisation, Löslichkeitsverhältniss in Wasser und die bekannten Niederschläge mit den Salzlösungen der schweren Metalle versicherten mich, dass die erwartete Reaktion eingetreten war:



Die vorstehenden Versuche sind unter dem werthvollen Beistande des Hrn. Professor Limpricht im Jahre 1883 in dem Greifswalder Universitätslaboratorium ausgeführt worden.