

Die zweimal destillirte Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₉ NO
C	60.80	60.61 pCt.
H	9.21	9.09 „
N	13.95	14.14 „

Wird die wässrige Lösung des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt, so färbt sie sich intensiv gelb. Aether entzieht ihr eine Nitrosoverbindung, welche beim Abdunsten im Vacuum als ein gelbes, eigenthümlich riechendes Oel zurückbleibt. Dasselbe zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction. Das Nitrosoproduct konnte bisher nicht zum Erstarren gebracht werden, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Bei der Zinkstaubdestillation erhielt ich aus dem γ -Amidovaleriansäureanhydrid ein in Wasser nicht sehr leicht lösliches Oel, welches alle Pyrrolreactionen in ausgezeichneter Weise liefert. Dasselbe enthält also wohl Methylpyrrol. Diesem sind aber andere Substanzen basischer Natur beigemischt, deren Abscheidung und Trennung in Folge der geringen Ausbeute noch nicht durchgeführt werden konnte.

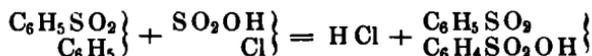
Ich hoffe indess, von dem Anhydrid durch geeignete Behandlung zum Methylpyrrol sowohl als zum Methylpyrrolidin und Methylpyrrolin zu gelangen und möchte mir die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes durch vorliegende Mittheilung sichern.

506. Robert Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. — Ein Beitrag zur Kenntniss der Sulfonsulfonsäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 2. August.)

Bereits im Jahre 1878 habe ich in Gemeinschaft mit A. Knoll der Gesellschaft kurz mitgetheilt¹⁾, dass sich das einfachste Sulfon der aromatischen Reihe mittelst Schwefelsäurechlorhydrins nach Gleichung:



leicht in eine Sulfonsäure verwandeln lässt und mir die ausführliche

¹⁾ R. Otto und A. Knoll: Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf Sulfobenzid; diese Berichte XI, 2075.

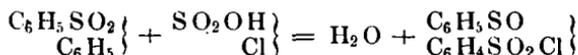
Untersuchung dieser Säure vorbehalten, welche den der aromatischen Reihe angehörenden Prototyp einer neuen Klasse von »gemischten« Verbindungen darstellt, die man als **Sulfonsulfonsäuren** bezeichnen kann.

Nachdem Hr. Joh. Mühe auf meine Veranlassung diese Untersuchung vorgenommen und deren Resultate in einer Inaugural-Dissertation i. J. 1881 niedergelegt hat¹⁾, mögen dieselben nun auch hier einen Platz finden.

Darstellung der Sulfobenzidmetamonomosulfonsäure.

Man erhitzt molekulare Mengen von Sulfobenzid²⁾ und Schwefelsäurechlorhydrin im Oelbade in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf ungefähr 150°, bis die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat und eine Probe der Masse beim Eintropfen in Wasser nur noch wenig unveränderten, in Wasser unlöslichen Sulfobenzids zu erkennen giebt. Bei Anwendung von 150 g des Sulfons bedarf es dazu beiläufig 40stündigen Erhitzens.

Ein in Wasser völlig lösliches Product wird auch bei längerem Erhitzen nicht erzielt, einmal weil bei der Reaction immer gewisse Mengen von Disulfonsäure sich bilden und so ein Theil des Sulfobenzids ausser Reaction bleibt — bei Anwendung von 150 g Sulfons durchschnittlich 25 g — dann aber auch weil regelmässig ein kleiner Bruchtheil des Sulfons nach Gleichung:



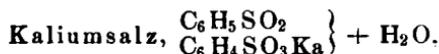
in wasserunlösliches Sulfobenzidsulfonsäurechlorid verwandelt wird. Das dunkel gefärbte, zähflüssige Reactionsproduct giesst man in Wasser, entfernt das darin nicht Lösliche durch Filtration, dunstet die wässrige Lösung der Sulfobenzidsulfonsäure, welche ausser kleinen Mengen

¹⁾ Ueber eine Monosulfonsäure des Sulfobenzids. Inaugural-Dissertation, zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der philosophischen Facultät der Universität Jena vorgelegt von J. Mühe aus Lutter am Barenberge. Altenburg, Pierer'sche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co.

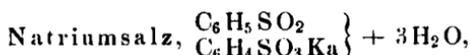
²⁾ Nach der alten Mitscherlich'schen Methode, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol dargestellt. Es möge hier erwähnt werden, dass J. M. Crafts schon vor längerer Zeit mittelst seines Luftthermometers (Ann. Chem. Phys. 5, serie t. XIV, 1878) den Siedepunkt der Verbindung bei 376.4° (unter einem Drucke von 722.05 mm, auf 0° reducirt) gefunden hat. Das von mir beschriebene Chlorsulfobenzid (diese Berichte XI, 2066) siedet nach den Beobachtungen desselben Gelehrten zwischen 388.6—389.4° bei 718.5 mm Druck. Sein Schmelzpunkt liegt bei 91.5° und nicht, wie ich früher angegeben habe, bei 93°.

von Schwefelsäure Reste von Salzsäure enthält, zur Entfernung dieser im Wasserbade ein, nimmt wieder in Wasser auf, sättigt die nicht zu concentrirte Lösung mit Baryumcarbonat und bringt sie dann zur Krystallisation. Die zuerst anschliessenden, warzenförmigen Krystalle bestehen aus sulfobenzidmetamonosulfonsaurem Baryum, dann folgen Warzen, denen ein sandiges Pulver des in Wasser weit löslicheren Baryumsalzes einer Disulfosäure beigemischt ist, und schliesslich scheidet sich reines, disulfonsaures Salz aus. Da bei allen Versuchen die entstandenen Baryumsalze von der Zusammensetzung des monosulfonsauren dasselbe einheitliche Chlorid gaben (s. unten), so scheinen sich isomere Monosulfonsäuren bei Einwirkung der Chlorsulfosäure auf Sulfobenzid nicht oder höchstens in ganz untergeordneten Mengen zu bilden.

Die aus ihrem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschiedene Sulfobenzidsulfosäure hinterblieb beim Eindunsten der wässrigen Lösung, schliesslich über Schwefelsäure, als faserig krystallinische Masse, die sich in Wasser und auch in Weingeist leicht löste, in Benzol und in Aether unlöslich war, unter 100° schmolz und bei 120° 13.3 pCt. Wasser, entsprechend 2 $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, verlor.

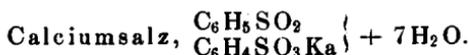


scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen ab, die wenig in kaltem Alkohol, leicht in Wasser löslich sind.



krystallisirt aus Wasser und auch aus Weingeist in kleinen, häufig zu Warzen vereinigten, an der Luft langsam verwitternden Nadeln.

Ammonsalz. Scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der freien Säure bei gewöhnlicher Temperatur in sehr leicht löslichen, asbestartigen Nadeln ab. Beim Kochen in wässriger Lösung verliert das Salz bald Ammoniak.



In Wasser reichlich lösliche, weisse, schwach glänzende Blättchen.

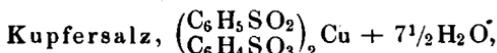


Aus kleinen Nadeln bestehende Warzen oder harte, krümelige Krystalle, welche sich reichlich in heissem Wasser lösen und ihr Krystallwasser bei 120° verlieren.

	Gefunden	Berechnet auf wasserfreies Salz
C	39.4	39.4 pCt.
H	2.7	2.5 »
Ba	18.7	18.7 »



Seidenglänzende, häufig wawellitartig vereinigte Nadeln, die in heissem Wasser reichlich auflöslich sind, erheblich weniger in kaltem Wasser sich lösen.



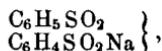
grünliche, blumenkohlartige Gebilde, in Wasser und auch in Alkohol reichlich löslich.

Chlorid. Entsteht leicht bei gelindem Erwärmen von molekularen Mengen der Säure und Phosphorpentachlorid. Weisse, geruchlose Nadeln oder Rhomben, die bei 98—99° schmelzen und erst durch siedendes Wasser langsam in Sulfonsäure übergeführt werden. In Alkohol und auch in Benzol reichlich löslich¹⁾.

Amid. Aus dem Chlorid mittelst wässrigen Ammoniaks dargestellt. Kleine, fettglänzende Nadeln, selbst in heissem Wasser wenig, leichter in ammoniakhaltigem Wasser und auch in Weingeist lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 154°.

Anilid. Aus dem Chloride mittelst Anilins erhalten. Harte, in Weingeist, Benzol und Eisessig leicht lösliche, in Wasser schwer lösliche Warzen, die bei 130—131° schmelzen.

¹⁾ Die Versuche der Ueberführung des Chlorids in Sulfinsäure sind, wie ich aus meinen Notizen entnehme, über das Stadium von orientirenden nicht gediehen. Zinkstaub wirkt in Wasser nur sehr träge auf das Chlorid ein, prompt in Alkohol. Aus dem Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit einer Spur Wasser — zur Einleitung der Reaction — versetzte Lösung des Chlorids in Benzol nahm, nach Beseitigung des Lösungsmittels, Wasser neben Chlornatrium ein Salz auf, aus dessen Lösung Salzsäure unter Abspaltung von schwefeliger Säure ein dunkles Oel fällte. Dieses war in wässriger Sodalösung zum grössten Theile löslich. Die Lösung enthielt ein Salz, welches sich aus seiner Lösung in Alkohol in kleinen Warzen ausschied, die bei 150° 11.6 pCt. Krystallwasser verloren und dann 7.2 pCt. Natrium enthielten. Die Formel



d. i. die des sulfobenzidsulfinsäuren Natriums, verlangt 7.6 pCt. Natrium. Das Salz farbte sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, abweichend von den Salzen aromatischer Sulfinsäuren, z. B. der Benzolsulfinsäure, nicht violettblau, gab aber in wässriger Lösung mit Zink und Salzsäure deutlich Mercaptangeruch.

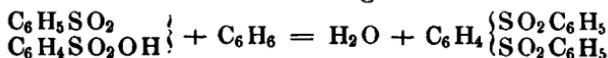
Aethyläther. Entsteht bei Einwirkung von Natriumalkoholat, nicht von Alkohol, auf das Chlorid, wie der Aethyläther der Benzolsulfonsäure. Glänzende Blättchen, leicht in Weingeist, schwer in Aether löslich, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 89°.

Phenoläther. Analog dem Aethyläther dargestellt. Kleine, weisse, undeutliche Krystalle, unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 106°.

Constitution der Monosulfonsäure des Sulfobenzids.

Nach einer Anzahl negativer, unten kurz zu erörternder Versuche, die Frage nach der Constitution der Säure auf dem Wege der Spaltung derselben in Körper von bekannter Constitution zu lösen, wurde das Ziel umgekehrt, auf synthetischem Wege, durch den Nachweis der Identität des aus der Sulfobenzidsulfonsäure nach der Methode von A. Michael und A. Adair¹⁾ durch Erhitzen mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid entstehenden Sulfons mit dem aus der Metabenzoldisulfonsäure unter gleichen Bedingungen sich bildenden Sulfone erreicht.

Phenylsulfon aus der Sulfobenziddisulfonsäure. 45 g der Säure wurden mit 22 g Benzol unter Zusatz von 35 g Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden im geschlossenen Rohre auf 160—190° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hierauf in Wasser gegossen, das unverändert gebliebene Benzol durch Erwärmen verjagt, das in Wasser Unlösliche, eine schwarze, harte, der Kohle nicht unähnliche Masse, nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser, getrocknet und dann mit siedendem Eisessig extrahirt. So wurden 45 g weisser, blumenkohlartiger Krystalle erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 190—191° schmolzen, sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung destilliren liessen und aus dem gesuchten Sulfone bestanden. Nach der Gleichung:



hätten 50 g der Verbindung aus 45 g der Säure entstehen müssen.

I. 0.2533 g derselben gaben 0.559 g Kohlensäure und 0.096 g Wasser.

II. 0.402 g derselben gaben 0.504 g Baryumsulfat.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$		Gefunden	
			I.	II.
C_{18}	216	60.3	60.2	— pCt.
H_{14}	14	3.9	4.2	— „
S_2	64	17.9	—	17.2 „
O_4	64	17.9	—	— „
	358	100.0		

¹⁾ Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone. Diese Berichte X, 583.

Das Sulfon ist in Wasser unlöslich; Alkohol wie auch Benzol lösen es in der Siedhitze, wenn auch nicht gerade reichlich, siedender Eisessig nimmt es in grösserer Menge auf und scheidet es beim Erkalten fast völlig in undeutlichen, unter dem Mikroskope in Gestalt von Nadeln oder wetzsteinförmigen Gebilden erscheinenden Krystallen ab.¹⁾

Phenylsulfon aus Benzolmetadisulfonsäure. Phenylenmetadiphenyldisulfon.

Molekulare Mengen Benzolmetadisulfonsäure²⁾ (durch Zersetzung von reinem, bei 63° schmelzenden Chlorid mit Wasser erhalten) und Benzol wurden mit einem Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid im geschlossenen Rohre 8—9 Stunden auf 160—180° erhitzt, der zähflüssige dunkle Rohrinhalt in Wasser gegossen, das Benzol durch Erwärmen verjagt, dem Wasserunlöslichen durch siedenden absoluten Alkohol das Sulfon entzogen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

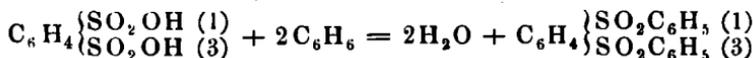
Die Ausbeute an Sulfon war eine weit geringere als aus der Sulfobenzidsulfonsäure. Bei einem Versuche z. B. blieb von 80 g Metadisulfonsäure die 50 g Baryumsalz entsprechende Menge der Säure unverändert.

¹⁾ Bekanntlich werden die Monosulfone durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert, während dieses Agens auf die Disulfone reducirend einwirkt. Aethylendiphenyldisulfon giebt z. B. bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Wasser Aethylalkohol und benzolsulfinsaures Natrium, schliesslich Natriumthiophenolat (R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone; Journ. f. pr. Chem. XXX). Auch das Phenylendiphenyldisulfon wird durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz leicht reducirt. Ob daneben Metadioxybenzol oder eine andere Verbindung, eventuell welche, entsteht, werden Versuche, die ich mir vorbehalte, ergeben. Ebenso beabsichtige ich das Verhalten des Phenylendiphenyldisulfons gegen Kali zu studiren. Die entsprechende Aethylenverbindung wird dadurch in Phenylsulfonäthylalkohol und benzolsulfinsaures Kalium gespalten. (A. a. O.) Verhielte sich die Phenylenverbindung analog, so würde sie durch Kali in sulfinsaures Salz und Phenylsulfonphenylalkohol übergeführt werden. Nach 12stündigem Erhitzen einer kleinen Menge des Sulfons mit alkoholischem Kali war allerdings der grösste Theil unverändert geblieben, aber aus der alkalischen, wässrigen Flüssigkeit, die nach der Beseitigung des Alkohols und des Sulfons blieb, schied Salzsäure eine relativ reichliche Menge eines krystallinischen Körpers ab, unzweifelhaft ein Product der Zersetzung des Sulfons. Dieses gab mit Zink und Salzsäure ein deutlich nach Thiophenol riechendes Gas, welches auf Bleipapier gelb färbend einwirkte.

²⁾ Die Disulfonsäure wurde nach dem Vorgange von L. Barth und C. Sennhofer (Diese Berichte VIII, 1477) dargestellt.

0.1974 g des Sulfons gaben 0.438 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser = 60.5 pCt. Kohlenstoff und 4.2 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_6H_4 \begin{Bmatrix} SO_2C_6H_5 \\ SO_2C_6H_5 \end{Bmatrix}$ verlangt 60.3 pCt. Kohlenstoff und 3.9 pCt. Wasserstoff.

Das nach Gleichung:



entstandene Sulfon besass alle Eigenschaften des aus Sulfobenzidmonosulfonsäure auf oben angegebene Weise erhaltenen gleich zusammengesetzten Körpers; sein Schmelzpunkt z. B. lag, wie der dieser Verbindung, bei 190—191°.

Wenn somit das aus Benzolmetadisulfonsäure und Benzol entstehende Sulfon identisch ist mit dem aus Sulfobenzidmonosulfonsäure und Benzol sich unter gleichen Bedingungen bildenden Sulfone, so folgert daraus, dass sich die beiden schwefelhaltigen Substituenten in der Sulfobenzidsulfonsäure in derselben Stellung befinden müssen, wie in der Benzoldisulfonsäure, wonach die Sulfobenzidmonosulfonsäure eine Metasäure darstellt. Gleich wie beim Behandeln von Benzolmonosulfonsäure mit Schwefelsäure bekanntlich vorwiegend Benzolmetadisulfonsäure entsteht, so tritt demnach auch bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Sulfobenzid der Substituent SO_2OH zu der vorhandenen Gruppe: $SO_2C_6H_5$ in die Metastellung. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Analogie stattfinden würde, liess es angezeigt erscheinen, das aus der Sulfobenzidsulfonsäure erhaltene Sulfon zunächst mit dem Sulfone aus der Benzolmetadisulfonsäure, dem Phenylenmetadiphenyldisulfon, zu vergleichen.

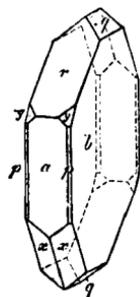
Ich erinnere daran, dass ich dieses Sulfon schon gelegentlich meiner Arbeit über die Synthese der Sulfone aus Kohlenwasserstoffen und den Chloranhydriden von Sulfonsäuren mittelst Aluminiumchlorid — aus dem Chloride der Benzoldisulfonsäure und Benzol — gemeinschaftlich mit H. Beckurts vergeblich darzustellen versucht habe.¹⁾ Neuere Versuche führten zu keinem günstigeren Resultate. Es entstanden bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Benzolmetadisulfonchlorid unter träger Abspaltung von Salzsäure immer dunkle harzige Körper, welche das gesuchte Sulfon, wenn überhaupt, höchstens in ganz untergeordneten Mengen enthalten konnten, da sowohl Benzol als auch Alkohol ihnen kaum etwas entzog. Ebenso wenig scheint sich die Methode zur Ueberführung des Chlorids der Sulfobenzidsulfonsäure in das Phenylsulfon zu eignen; auch hier vollzog sich die Abspaltung von Salzsäure nur träge und entstanden vorwiegend dunkle harzige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Körper.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2066.

Bei Behandlung der **Sulfobenzidsulfonsäure** mit trockenem Chlor unter gelindem Erwärmen im zerstreuten Tageslichte bildeten sich unter Abspaltung der Gruppe SO_2 als Chlorschwefelsäure, Chlorsubstitute des Benzols. Durch Einwirkung von 4 Molekülen Phosphor-pentachlorid auf 1 Molekül des Chlorids der Säure unter Druck bei etwa 180° entstanden ebenfalls gechlorte Benzole, neben Chlorschwefel, Chlorsulfonsäure, Phosphoroxchlorid und wahrscheinlich auch Sulfurylchlorid. Brom wirkte auf die wässrige Lösung der Säure selbst bei längerem Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre kaum ein; nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) liess sie völlig unverändert. Durch Kaliumpermanganat in wässriger Lösung wurde die Säure nicht in einfache Oxydationsproducte übergeführt, vielmehr sofort unter Bildung von Schwefelsäure, Oxalsäure und Kohlensäure völlig zerstört.

Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali resultirten schweflige Säure, Phenol, Spuren von Phenylmercaptan, sowie hochsiedende schwefelhaltige Körper, deren Eigenschaften von ihrer näheren Untersuchung Abstand nehmen liessen.

Es mögen hier die Resultate der krystallographischen Messungen des Chloranhydrids der Benzolmetadisulfonsäure, welche Herr Dr. Köbig schon vor geraumer Zeit im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Dr. Groth gütigst vorgenommen hat, einen Platz finden.



Chloranhydrid der Benzolmetadisulfonsäure.

Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.1991 : 1 : 0.8688. \quad \beta = 85^\circ 44'.$$

Die Krystalle (s. Fig.) sind dick tafelförmig nach b (010) $\infty P \infty$ und zeigen ausserdem: a (100) $\propto P \infty$, r (101) $- P \infty$, x (211) $+ 2P 2$, q (011) $P \infty$, y (211) $- 2P 2$, an einem einzigen Krystalle f ($\bar{1}01$) $+ P \infty$ und m (210) $\propto P 2$.

Winkel	Beobachtet	Berechnet
(100) (101)	* $51^\circ 18'$	—
(100) (011)	* $86^\circ 42'$	—
(011) (010)	* $49^\circ 6'$	—
($\bar{2}11$) (010)	$62^\circ 51'$	$63^\circ 1'$
(211) (010)	$64^\circ 16'$	$64^\circ 33'$
(210) (010)	$59^\circ 7'$	$59^\circ 13'$

Optische Axenebene b (010).