

Durch Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf die ätherische Lösung bildet sich ein krystallisirtes Chlorid.

**Dampfdichte:**

0.0627 g (Meyer'scher Apparat mit Diphenylamin gewärmt) verdrängten 21.3 ccm Luft bei 11.6° Temperatur und 755.2 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Dichte verglichen mit H = 1	34.50	35.94 pCt.
» » » Luft = 1	2.39	2.49 »

Die bis heute von mir ausgeführten Analysen haben folgendes ergeben:

0.1020 g ergaben 0.1311 g Kohlensäure und 0.0429 g Wasser.

0.0789 g ergaben 40.1 ccm Stickstoff bei 10.2° Temperatur und 758.5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
C	34.78	35.05 pCt.
H	4.35	4.67 »
N	60.87	60.70 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.42 pCt.

Ich behalte mir vor, bald einen ausführlicheren Bericht über das Methyl-pyrrodiazol abzustatten.

Rom, 23. December 1891. Chemisches Laboratorium des Professor Cannizzaro.

**31. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Frage der Tautomerie bei den Sulfinsäuren.**

Vorläufige Mittheilung.

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

(Eingegangen am 25. Januar.)

Unter dem Titel: »Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester« hat vor einiger Zeit E. Baumann einen Aufsatz in diesen Berichten<sup>1)</sup> veröffentlicht, worin u. A. die Frage nach der Existenz der den Sulfonen isomeren Sulfinsäureester einer Kritik unterzogen worden ist. Unter Hinweis namentlich auf die von ihm und seinen Mitarbeitern nachgewiesene Existenz von Sulfonen, welche, wie z. B. das Aethylsulfonsulfonal:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \text{ > C < } \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{ C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$$

beim schwachen Erwärmen mit wässerigen Alkalien glatt und vollständig

<sup>1)</sup> Band XXIV, S. 2272.

unter Sulfinssäurebildung verseift werden, danach als Ester der Sulfinssäuren »ohne Frage« zu bezeichnen seien, hält Baumann die Existenz der von uns angenommenen Sulfinssäureester als Isomere der Sulfone und Ab-

kömmlinge von Sulfinssäuren der Constitution:  $\text{S} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{R} \\ \text{OH} \end{array}$  und demnach

auch die von uns behauptete Tautomerie der Sulfinssäuren so lange nicht für erwiesen, sondern für eine »künstliche Unterscheidung«, bis die Existenz unserer Sulfinssäureester besser als zur Zeit bewiesen sei, d. h. in erster Linie die von uns bislang nur in Form von Oelen und gemengt mit kleinen Antheilen von Ameisensäureestern dargestellten Sulfinssäureester in ebenso reinem Zustande vorlägen, als die Sulfinssäureester von Stuffer und Autenrieth. Ohne hier schon die Berechtigung der erhobenen Zweifel kritisch zu beleuchten — das behalten wir einer späteren, ausführlicheren Mittheilung vor — halten wir uns für dieses Mal nur zu den nachstehenden Auslassungen verpflichtet, theils aus sachlichem Interesse, theils um dem Verdachte der Uebereinstimmung mit den Baumann'schen Ausführungen zu entgehen — qui tacet consentire videtur — und endlich um zu vermeiden, dass der Gegenstand auch von anderen Chemikern in Angriff genommen wird.

Aus den Auslassungen Baumann's haben wir, ohne aber damit deren Stichhaltigkeit anzuerkennen, Veranlassung genommen, Versuche zur Gewinnung von besser als die früher von uns beschriebenen Aethyläther der Benzolsulfinssäure und *p*-Toluolsulfinssäure charakterisirten Sulfinssäureestern, nach unserer Methode — durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf sulfinsaure Alkalisalze — zu machen. Diese Versuche haben nun insofern den gewünschten Erfolg gehabt, als sie uns zur Auffindung eines sehr gut charakterisirten, durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten, soweit die Erfahrungen reichen, auch luftbeständigen und demnach leicht im Zustande völliger Reinheit zu erhaltenden Sulfinssäureesters geführt haben. Es ist dieses der Methylester der  $\beta$ -Naphthylsulfinssäure. Diese Verbindung ist isomer mit dem  $\beta$ -Naphthylmethylsulfon, unterscheidet sich von dieser unverseifbaren Verbindung durch ihre leichte Verseifbarkeit, und von den verseifbaren Sulfonen Stuffer's und Autenrieth's dadurch, dass sie unter dem Einflusse von Oxydantien ausnehmend leicht in den entsprechenden Sulfonsäureester übergeführt werden kann, während jene verseifbaren Sulfone »ungefähr ebenso beständig« gegen Oxydationsmittel sein sollen wie die unverseifbaren Sulfone.

Die Darstellung dieses Esters ist eine sehr einfache Angelegenheit. Man lässt, zweckmässig unter Eiskühlung, äquimoleculare Mengen von Chlorkohlensäuremethyläther und  $\beta$ -naphthalinsulfinsaurem Natrium in Alkohol auf einander einwirken, verdünnt, wenn die Kohlensäureentwicklung beendet und der Geruch nach dem Chlorkohlensäureester

verschwunden ist, mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der Rückstand aus dieser ätherischen Lösung —R— ist ein Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine in Petroleumäther löslich, die andere darin unlöslich ist. Aus der sich bei der Behandlung von R mit reichlichen Mengen von Petroleumäther ergebenden Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur der Sulfin-säureester in oft recht ansehnlichen Krystallen ab, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden können.

0.6385 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 1.492 g Kohlendioxyd, entsprechend 0.407 g Kohlenstoff, und 0.287 g Wasser, entsprechend 0.03188 g Wasserstoff.

0.514 g der Verbindung gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0.593 g Baryumsulfat, entsprechend 0.081 g Schwefel.

Berechnet nach Formel:			Gefunden
	$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}} \right\} \text{O}$		
C <sub>11</sub>	132	64.08	63.77 pCt.
H <sub>10</sub>	10	4.85	4.99 »
S	32	15.53	15.75 »
O <sub>2</sub>	32	15.54	— »
	206	100.00	

Der  $\beta$ -Naphthylsulfin-säuremethyläther stellt Aggregate von prismatischen Krystallen dar von fettartigem Glasglanz, deren Endbegrenzung auf rhombische Form deutet. Die Krystalle sind anscheinend luftbeständig, besitzen einen eigenthümlichen schwachen, entfernt an organische Schwefelverbindungen erinnernden Geruch, lösen sich nicht in Wasser, sehr leicht hingegen in Aether, Chloroform, Methylalkohol, gewöhnlichem Alkohol und Essigäther, weit weniger in Petroleumäther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 44°.

Concentrirte Kalilauge wirkte bei gelindem Erwärmen schnell seifend auf den Ester ein. Aus der schwach gelblich gefärbten, nach Methylalkohol riechenden klaren Lösung schied nach gehöriger Verdünnung mit Wasser Salzsäure bei 105—106° schmelzende  $\beta$ -Naphthylsulfin-säure ab, die beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure diese chromgrün färbte. Der Schmelzpunkt für die  $\beta$ -Naphthylsulfin-säure ist bei 105° angegeben worden. Beim Kochen mit Wasser giebt der Sulfin-säureester schnell eine stark sauer reagirende, Sulfin-säure enthaltende Flüssigkeit.

Auch Kaliumpermanganat reagirte ausserordentlich leicht auf die Verbindung. Eine Lösung derselben in wenig Benzol wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer etwa dreiprocentigen, wässerigen Lösung des Oxydans geschüttelt; es erfolgte sofort Reduction desselben unter Abscheidung von Hyperoxyd. Als der Process beendet

war, wurde die Flüssigkeit mit wässriger schwefliger Säure bis zur völligen Entfärbung und Lösung versetzt und dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess ein dickes, nach Buttersäure riechendes Oel, welches in der Kälte zu Krystallen erstarrte, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther glasglänzende, bei 53—54° schmelzende Blättchen bildeten und höchst wahrscheinlich aus dem bislang unbekanntem und, wie es scheint, nach den gewöhnlichen Methoden nicht zu erhaltenden Methyläther der  $\beta$ -Naphtalinsulfonsäure bestehen.

Der geringe in Petroleumäther unlösliche Antheil des Productes aus Chlorkohlensäureester und sulfinsaurem Salze (R) schmolz zwischen 92 und 93° und besteht wahrscheinlich aus dem bei der Reaction gebildeten Naphtylsulfonameisensäureäther:  $C_{10}H_7SO_2 \cdot COOCH_3$ .

Das zum Vergleich mit dem Naphtylsulfinsäuremethyläther aus sulfinsaurem Natrium und Jodmethyl dargestellte  $\beta$ -Naphtylmethylsulfon bildete rechteckige, lebhaft glasglänzende, geruchlose und bei 139—140° schmelzende Tafeln, die nicht in Wasser, reichlich in heissem Weingeist und in Benzol löslich sind. Gegen Kalilauge wie auch gegen wässriges Kaliumpermanganat verhielten sie sich völlig indifferent.

### 32. R. Camps: Ueber das Trimethylentrisulfon.

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt, dass der Trithioformaldehyd mit Kaliumpermanganat leicht oxydirt werden kann, und dass hierbei, wie bei der Oxydation des Trithioacetons<sup>1)</sup> zwei Producte, ein Trisulfon und ein Disulfonsulfid, gebildet werden.

Die Constitution dieser Verbindungen wird durch die Formeln:



ausgedrückt<sup>2)</sup>.

Beide Sulfone gehören zu der Klasse der sauren Sulfone. Diese Eigenschaft kommt, wie Fromm zuerst gezeigt hat, allen denjenigen

<sup>1)</sup> Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2598.

<sup>2)</sup> Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 69.