

78. Arthur Rosenheim und Otto Liebknecht:
Ueber alkylschwefligsaure Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar von A. Rosenheim.)

Seit der Auffindung der Strecker'schen Reaction¹⁾, nach der durch Einwirkung von Jodalkyl auf schwefligsaures Alkali bezw. Silberalkylsulfonsaures Alkali oder Alkylsulfonsäurealkylester entsteht, hat man ziemlich allgemein die frühere Betrachtungsweise der schwefligsauren Salze als Verbindungen einer symmetrisch constituirten Dihydroxylsäure $O:S < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ verlassen und sich für die den Alkylsulfonsäuren entsprechende asymmetrische Structur des Schwefligsäurehydrates $O_2:S < \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}$ entschieden.

Gestützt wurde diese Annahme noch dadurch, dass durch Einwirkung von Thionylchlorür oder Schwefelchlorür auf Aethylalkohol das seiner Bildungsweise nach unzweifelhaft symmetrisch constituirte Diäthylsulfid²⁾ $O:S:(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 161°), ein Isomeres des Aethylsulfonsäureäthyläthers $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ (Sdp. 213°) erhalten wurde, dessen directe Beziehung zu Salzen der schwefligen Säure in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Durch partielle Verseifung des Diäthylsulfites will Warlitz ein äthylschwefligsaures Kalium der Constitution $O:S < \begin{smallmatrix} OK \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ dargestellt haben, das mit dem aus Kaliumsulfid erhaltenen äthylsulfonsauren Kalium nicht identisch war.

Dem Einwand gegen die aus diesen Beobachtungen gefolgerte Constitutionsanalogie der anorganischen Sulfite mit den alkylsulfonsauren Salzen, dass bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die schwefligsauren Salze sich primär symmetrisch constituirte Alkylsulfite bildeten, die erst bei der nothwendigen höheren Temperatur in die Sulfonsäuren sich umlagerten, begegneten Michaëlis und Landmann³⁾, indem sie zeigten, dass Diäthylsulfid bis 180° eine derartige Umlagerung nicht erleidet, über dieser Temperatur aber sich in schweflige Säure und Aethyläther zersetzt. In ähnlicher Weise schlossen sie die Möglichkeit einer Umlagerung in Folge intermediärer Anlagerung von Jodalkyl an die schwefligsauren Salze aus.

Ein Uebergang der symmetrisch constituirten, vom vierwerthigen Schwefel sich ableitenden Körper in die vom sechswerthigen Schwefel gebildeten isomeren Alkylsulfonsäure-Verbindungen erschien also unmöglich und mithin

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 190.

²⁾ Warlitz, Ann. d. Chem. 143, 72.

³⁾ Ann. d. Chem. 241, 150.

musste die Constitution der Metallsulfite derjenigen der Sulfonsäuren entsprechen.

Diese Folgerung wurde in der That durch eine Reihe weiterer Beobachtungen bestätigt. A. Röhrig¹⁾ sowie A. Schwicker²⁾ wiesen die Existenz zweier isomerer Natriumkaliumsulfite nach, die nur mit der Annahme der asymmetrischen Structur vereinbar ist. Ostwald³⁾ fand für das molekulare Leitvermögen der schwefligen Säure Werthe, die beweisen, dass eine einbasische Säure vorliegt, die in die Ionen H und HSO₃ zerfällt. K. Barth⁴⁾ bestätigte diese Messungen und zeigte ferner, dass auch in den Lösungen der Alkalibisulfite der Wasserstoff sich nicht an der Ueberführung der Elektrizität beteiligt und dass diese Körper die molekulare Leitfähigkeit neutraler einbasischer Salze zeigen.

Erscheint es nach allen diesen Thatsachen, denen sich leicht noch manche andere zufügen liessen — es sei nur an die Neigung der Sulfite, complexe Metallverbindungen und an das Verhalten der Bisulfite gegen Aldehyde erinnert — kaum noch zweifelhaft, dass die Structur der schwefligen Säure und ihrer Salze eine asymmetrische ist, so ist die Annahme sehr wenig befriedigend, dass die alkylschwefligsauren Salze, die sich in allen ihren Reactionen den Metallsulfiten sehr nahe anschliessen, in ihrer Constitution als symmetrische Derivate des vierwerthigen Schwefels sich vollständig von ihnen unterscheiden sollen. Es wurde von diesem Gesichtspunkte aus eine Untersuchung dieser bisher noch fast garnicht studirten Körpergruppe ausgeführt.

Verseifung von Diäthylsulfid.

Warlitz⁵⁾ hat, wie schon oben erwähnt, angeblich durch partielle Verseifung von Diäthylsulfid äthylschwefligsaures Kalium erhalten. Er fügte zu diesem Zwecke zu einer abgewogenen Menge des Esters nach und nach anfänglich unter Abkühlung etwas mehr als die äquivalente Menge reinen, in der fünffachen Menge Wasser gelösten Kalis. Bei häufigem Umschütteln war nach einigen Tagen der anfangs obenauf schwimmende Aether verschwunden. Alsdann wurde die Lösung mit Kohlensäure übersättigt, durch freiwilliges Verdunsten im Vacuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 90-proc. Alkohol ausgezogen und nach Verdunsten des Alkohols bei gelinder Wärme aus absolutem Alkohol nochmals umkrystallisirt. Warlitz erhielt so eine sehr geringe Ausbeute eines in atlasglänzenden Schüppchen krystallisirenden Salzes, das in Wasser und 90-proc. Alkohol leicht.

1) Journ. für prakt. Chem. 37, 250.

2) Diese Berichte 22, 1728.

3) Journ. für prakt. Chem. 32, 314.

4) Zeitschr. für phys. Chem. 9, 176.

5) loc. cit.

in absolutem Alkohol schwer löslich war und nach einiger Zeit im trocknen Zustande nach Aethylsulfid roch. Er spricht den Körper als äthylschwefligsaures Kalium an und erhält bei der quantitativen Analyse Werthe, die auf die Formel dieses Salzes stimmen. Er giebt ferner eine Reihe qualitativer Reactionen an, auf die weiterhin zurückzukommen ist, und hebt unter Anderem hervor, »dass bei der geringen Menge des erhaltenen Salzes sich durch den Geruch nicht deutlich feststellen liess, ob beim Erhitzen einer wässrigen Lösung mit Salzsäure schweflige Säure frei wird«. Auf Grund dieser Arbeit von Warlitz, der einzigen bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Veröffentlichung, ist die Beschreibung dieses wegen seiner Isomerie mit den Sulfonsäuresalzen und für die Constitution der schwefligen Säure so interessanten Salzes selbst in die elementaren Lehrbücher übergegangen.

Bei der Wiederholung dieser Versuche wurden wesentlich andere Ergebnisse erhalten, als sie Warlitz beschrieben hat. Das Diäthylsulfid wurde nach seinen Angaben aus S_2Cl_2 und ganz absolutem Aethylalkohol dargestellt und in guter Ausbeute mit dem scharfen Sdp. 161.3° erhalten.

Bei dem Versuche, gewogene Mengen des Esters mit äquivalenten Mengen 20-procentiger Kalilauge in der Kälte zu verseifen, wurde zunächst gar keine Einwirkung beobachtet. Trotz mehrtägigen Schüttelns in einer Schüttelmaschine nahm die Menge des Esters in der immer noch stark alkalischen Flüssigkeit nicht ab. Erst nach ungefähr sechswöchentlichem Stehen in wohlverschlossenen Flaschen war eine Veränderung der Reactionsflüssigkeiten bemerkbar. Der nicht verseifte Ester schwamm nicht mehr oben auf, sondern hatte sich zu Boden gesetzt, die wässrige Lösung zeigte nur noch schwach alkalische Reaction und an den Wandungen der Flaschen hatten sich reichliche Mengen durchsichtiger Krystalle angesetzt. Diese erwiesen sich als neutrales Kaliumsulfat; die wässrige Lösung entwickelte beim Behandeln mit Mineralsäuren schweflige Säure, enthielt also ein schwefligsaures Salz. Sie wurde vom überschüssigen Ester getrennt, mit Kohlensäure übersättigt, eingedunstet und der Rückstand mit 90-procentigem Alkohol behandelt. Aus diesem krystallisirten reichliche Mengen eines Salzes in atlasglänzenden Schuppen aus, dessen äussere Eigenschaften und Reactionen ganz mit den von Warlitz gegebenen Beschreibungen übereinstimmen. Im trocknen Rohre erhitzt, schmolz es zunächst und zersetzte sich dann plötzlich unter starker Kohleabscheidung und Entwicklung geringer Mengen Merkaptan. Beim Erhitzen mit trockenem Cyankalium trat starker Isonitrilgeruch, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren jedoch keine Entwicklung von schwefliger Säure auf. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte die Abscheidung eines Oeles, in der Hitze

unter vollständiger Zersetzung und Verkohlung die Entwicklung von schwefliger Säure.

Alle diese Reactionen sind nun typisch für die alkylsulfonsauren Salze, und der vorliegende Körper erwies sich als vollständig identisch mit äthylsulfonsaurem Kalium, das nach F. Mayer's Angaben¹⁾ direct aus äthylschwefelsaurem Kalium und Kaliumsulfid dargestellt wurde. Es war also aus dem unzweifelhaft symmetrisch constituirten Derivat des vierwerthigen Schwefels, dem Diäthylsulfid $\text{SO} = (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ — seine Bildung aus Thionylchlorid oder Schwefelchlorür und Alkohol beweist diese Constitution —, ein ebenso unzweifelhaft asymmetrisch constituirtes Derivat des sechswerthigen Schwefels, äthylsulfonsaures Salz, entstanden.

Die Einwirkung von Alkali auf das Diäthylsulfid ist mithin keine blosse Verseifung, sondern eine wesentlich complexere Reaction, eine Annahme, die auch durch den ausserordentlich langsamen Verlauf bestätigt wird. Auch durch Umänderung der Reactionsbedingungen gelang es nicht, vom Diäthylsulfid zu äthylschwefligsaurem Salze zu gelangen. 20-procentige Kalilauge führte nach ungefähr 36-stündigem Kochen, 50-procentige in etwas kürzerer Zeit, und alkoholische Kalilauge innerhalb einer Stunde zu einer vollständigen Zersetzung des angewendeten Diäthylsulfides unter Bildung von schwefligsaurem Alkali.

Aethylschwefligsaures Alkali.

E. Szarvasy erhielt durch Einleiten von trockner schwefliger Säure bis zur Sättigung in eine Suspension von Magnesiummethylat in Methylalkohol einen amorphen weissen Körper, dessen Analyse und Reactionen erwiesen, dass das methylschwefligsaure Magnesium, $\text{Mg} = (\text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OCH}_3)_2$, vorliege.

Durch Modification dieser Darstellungsmethode gelang es, die alkylschwefligsauren Alkalisalze zu gewinnen. In 100 g absolutem, mehrfach über Kalk destillirtem Aethylalkohol wurden 10 g metallisches Natrium bezw. Kalium gelöst, und in die in einer Kältemischung gut gekühlte Lösung des Alkoholates 1 Aequivalent trocknes Schwefligsäureanhydrid eingeleitet (27.8 bezw. 16.4 g). War ungefähr ein Viertel der nothwendigen Schwefligsäuremenge absorbirt, so begann bei Einhaltung der angegebenen Concentration die Ausscheidung glänzender schuppenartiger Blättchen, die derart zunahm, dass gegen Ende der Reaction die ganze Masse einen Krystallbrei darstellte. Ein Ueberschuss von schwefliger Säure ist ebenso wie die Erwärmung der Lösung, entgegen den von Szarvasy bei Magnesiumsulfid ge-

¹⁾ Diese Berichte 23, 909.

²⁾ Diese Berichte 30, 1836.

machten Erfahrungen, sorgfältigst zu vermeiden, da sonst sofortige Zersetzung des alkylschwefligsauren Salzes in saures Alkalisulfit eintritt.

Die Krystalle hielten sich in der geruchlosen alkoholischen Lauge mehrere Tage lang unverändert; wurden jedoch die Salze abgesaugt, so trat beim Kaliumsalz sofort, beim Natriumsalz nach ungefähr einer Stunde vollständige Zersetzung unter starker Abgabe von schwefliger Säure ein. Zur Analyse wurde das Natriumsalz schnell abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und etwas Aether gewaschen, schnell auf Thon getrocknet und abgewogen. Das Kaliumsalz, das aus sehr feinen Blättchen bestand, verstopfte jedes Saugfilter und wurde deshalb durch Ausgiessen auf grosse Thonflächen getrocknet, konnte aber seiner grossen Zersetzlichkeit halber nicht in analysirfähigem Zustande gewonnen werden. Die Analyse des noch etwas feuchten Natriumsalzes ergab:

Berechnet für $C_2H_5SO_3Na$:	Na 17.42 pCt.,	S 24.24 pCt.
Erhalten im feuchten Salze:	» 15.66, 15.79 pCt.,	» 21.75 »
Umgerechnet auf 100 pCt.:	» 17.45, 17.59 »	» 24.23 »

Methylschwefligsaures Alkali.

In ganz analoger Weise, wie die äthylschwefligsauren Salze wurde das methylschwefligsaure Natrium unter Anwendung ganz reinen acetonfreien Methylalkohols erhalten. Das Kaliumsalz macht wegen der eintretenden Verharzung bei der Darstellung des Kaliummethylates grössere Schwierigkeiten, ist naturgemäss aber auch auf gleichem Wege darstellbar.

Das methylschwefligsaure Natrium ist von ausserordentlich viel grösserer Beständigkeit, als die entsprechende Aethylverbindung. Abgesaugt, mit Aether gewaschen und gut getrocknet, hält es sich, wohl verschlossen, wochenlang unter nur sehr geringer Abgabe von schwefliger Säure. Seine Analyse ergab:

CH_3SO_3Na .	Ber. Na 19.49, S 27.12.
	Gef. » 19.33, » 26.59.

Wie nach der schon so grossen Unbeständigkeit der äthylschwefligsauren Salze vorauszusehen war, gelang es nicht, die entsprechenden Derivate der höheren Alkohole zu isoliren. Schon der Propyl- und Amyl-Rest haben zu stark elektronegative Eigenschaften, und so trat bei den analogen Versuchen mit Alkali-Propylat und -Amylat stets sofortige Zersetzung unter Bildung von Alkalisulfit ein. Ebenso vergeblich verlief der Versuch, phenolschwefligsaures Alkali aus Phenolnatrium zu gewinnen.

Reactionen der alkylschwefligsauren Salze.

Sowohl die äthyl- wie die methylschwefligsauren Alkalien fallen aus den alkoholischen concentrirten Lösungen in atlasglänzenden

weissen Blättchen aus¹⁾; unter dem Mikroskope betrachtet, stellen sich die Natriumsalze, besonders die Methylverbindung, als sehr gut ausgebildete monokline Tafeln dar, die Kaliumsalze zeigen weniger deutliche Krystallformen. Die Aethylverbindungen sind in heissem absolutem Aethylalkohol ziemlich leicht, die Methylsalze in Methylalkohol sowohl in der Kälte wie in der Hitze sehr leicht löslich. Im Wasser lösen sich alle Verbindungen in grosser Menge, doch tritt dabei, wie weiter unten nachgewiesen wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur sofortige Zersetzung ein.

Folgende Reactionen unterscheiden die vorliegenden Verbindungen scharf von den alkylsulfonsauren Salzen und damit von den nach der Arbeit von Warlitz bisher als alkylschwefligsaure Salze betrachteten Verbindungen:

Reagens	Alkylschwefligsaure Salze	Alkylsulfonsaure Salze
Erhitzen im trocknen Rohr.	Zuerst Zersetzung ohne Schmelzen. Starke Entwicklung von Mercaptan. Keine Kohlenabscheidung. Rückstand: Alkalisulfid u. Polythionat	Zuerst klare Schmelze, dann Zersetzung unter starker Kohlenabscheidung. Geringer Mercaptangeruch.
Trocknes Erhitzen mit Cyankalium.	Kein Isonitrilgeruch.	Starker Isonitrilgeruch.
Verdünte Mineralsäuren.	Starke Entwicklung von Schwefligsäure.	Keine Einwirkung.
Concentr. Schwefelsäure.	Starke Schwefligsäure-Entwicklung. Keine Kohlenabscheidung.	Abscheidung eines Oeles in der Kälte. Kohlenabscheidung in der Wärme.
Jodlösung.	Wird entfärbt.	Keine Reaction.
Permanganatlösg.	Wird entfärbt.	Keine Reaction.

Diese Reactionen zeigen, dass die alkylschwefligsauren Salze im Gegensatz zu den alkylsulfonsauren Salzen sich vollständig wie Metallsulfite verhalten, und dass die bisher als alkylschwefligsaure Salze angesprochenen Körper in Wirklichkeit Sulfonate waren. Thatsächlich ist es auch nach dem Verhalten der Alkylsulfite in wässriger Lösung ganz unmöglich, sie nach der Methode von Warlitz zu erhalten.

¹⁾ Aethylschwefligsaures Natrium krystallisirte ein Mal bei langem Stehen aus einer äthylalkoholischen Suspension in Form grosser, sehr schön ausgebildeter, rhombischer Pyramiden mit ausgezeichnete Zwillingsbildung nach *P* aus. Das Salz verwitterte an der Luft unter Abgabe von Alkohol sofort, und war demnach als eine krystallalkoholhaltige Modification des Körpers anzusprechen.

Verhalten der alkylschwefligsauren Salze in wässriger Lösung.

Die Zersetzung der alkylschwefligsauren Salze in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur tritt, wie die Entwicklung von schwefliger Säure aus der anfangs geruchlosen Flüssigkeit zeigt, meist sehr schnell ein. Bei 0° gelöst, bleiben jedoch die Salze, vor allem die Methylsulfite, längere Zeit unverändert; es wurde deshalb die molekulare Leitfähigkeit des methylschwefligsauren Natriums bei dieser Temperatur bestimmt. Aus den erhaltenen Werthen μ_v^0 wurden, unter Anwendung des Temperaturcoefficienten¹⁾, die Werthe μ_v^{25} annähernd berechnet; es konnte so die Einbasicität des Körpers bestätigt werden. Es wurden die folgenden Werthe erhalten:

v:	32	64	128	256	512	1024
μ^0 erhalten:	43.34	45.04	46.04	48.55	50.03	52.61
μ^{25} berechnet:	65.01	67.56	69.13	72.82	75.05	79.30
$J = \mu_{1024}^{25} - \mu_{32}^{25} = 14.29.$						

Bei höherer Temperatur tritt, wie ebenfalls durch die Leitfähigkeitsbestimmungen leicht zu beweisen war, vollständige Zersetzung ein, und zwar gingen die alkylschwefligsauren Salze sofort in Folge von Hydrolyse in Bisulfit über.

Methylschwefligsaures Natrium und das äthylschwefligsaure Salz ergaben dieselben Werthe, die fast genau mit der von H. Barth²⁾ bestimmten Leitfähigkeit des Natriumbisulfites übereinstimmten. Nur in den höheren Verdünnungen trat rapide Zunahme in Folge von Oxydation der Sulfite zu Sulfaten ein, ein Uebelstand, den Barth dadurch vermied, dass er in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete.

v	Methylschwefligsaures Natrium bei 25°	Äthylschwefligsaures Natrium bei 25°	NaHSO ₃ Barth
16	73.21	75.54	—
32	78.85	79.66	80.09
64	83.02	83.12	84.7
128	88.67	87.06	88.7
256	92.86	91.68	92.5
512	100.19	97.56	95.8
1024	115.5	105.35	98.8

Constitution der Alkylsulfite.

Betrachtet man als erwiesen die symmetrische Structur des Di-äthylsulfites, $O : S : (OC_2H_5)_2$, in Folge seiner Synthese aus Thionylchlorid und Alkohol, sowie die unsymmetrische Structur der Alkylsulfonate in Folge ihrer Entstehung aus Mercaptanen, so lassen sich

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch 2, 698.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 9, 181.

aus den hier angegebenen Beobachtungen die folgenden Schlüsse auf die Constitution der Alkylsulfitе ziehen:

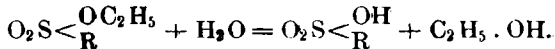
1. Es finden Uebergänge von den symmetrischen Derivaten des vierwerthigen Schwefels zu den unsymmetrischen des sechswerthigen Schwefels statt. Diäthylsulfit ergab bei der Verseifung äthylsulfonsaures Salz. Mithin ist die Strecker'sche Reaction allein kein unanfechtbarer Beweis für die Constitutionsanalogie der Metallsulfitе mit den Alkylsulfonaten.

2. Die ausserordentlich schwierige Verseifbarkeit des Diäthylsulfitе spricht dafür, dass dieses nicht als ein Ester der schwefligen Säure zu betrachten ist.

3. Dieser Umstand, sowie die Entstehung der Alkylsulfitе aus Alkalialkoholat und Schwefeldioxyd sprechen dafür, dass die Alkylsulfitе als unsymmetrisch constituirte Derivate des sechswerthigen Schwefels aufzufassen sind. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass die Alkylsulfitе in wässriger Lösung durch hydrolytische Spaltung in Alkalibisulfitе übergehen, deren unsymmetrische Constitution als erwiesen zu betrachten ist.

In den Alkylsulfonaten und Alkylsulfiten liegen also zwei isomere Derivate des sechswerthigen Schwefels vor. Da für die Alkylsulfonate die Constitution $O_2S \begin{matrix} \text{Alkyl.} \\ \text{OR} \end{matrix}$ erwiesen ist, ergibt sich für die Alkylsulfitе, insofern man auf dem Boden der Structurchemie bleiben will, die Constitution $O_2S \begin{matrix} \text{O. Alkyl.} \\ \text{R.} \end{matrix}$.

Diese Structurformeln erklären die oben angegebenen Reactionsverschiedenheiten der beiden Körpergruppen sehr befriedigend; sie erklären ebenso die Unbeständigkeit der Alkylsulfitе in wässriger Lösung, indem z. B. die äthylschwefligsauren Salze primär hydrolytisch gespalten werden:

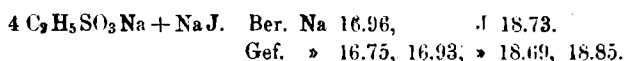


Das Bisulfit-Molekül lagert sich dann um in $O_2S \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{H} \end{matrix}$ um und ionisirt zugleich in die beiden Ionen $O_2S \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ und R.

Bestätigt wurde diese Annahme ferner durch den Verlauf der Einwirkung von Jodäthyl auf äthylschwefligsaures Natrium.

Frisch bereitetes äthylschwefligsaures Natrium wurde, in absolutem Alkohol suspendirt, im Einschussrohre mit wechselnden Mengen Jodäthyl (1 bis 4 Moleküle) drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt war von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt, enthielt am

Gerüche kenntliche geringe Mengen der Zersetzungsproducte der Alkylsulfite und war der Hauptsache nach mit einem Gemenge haarfeiner Nadeln angefüllt. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol von geringen Mengen beigemengtem Schwefels befreit und erwiesen sich als identisch mit einem Salze, das auf demselben Wege durch Einwirkung von Jodäthyl auf äthylsulfonsaures Natrium oder durch directe Einwirkung von Jodnatrium auf das Aethylsulfonat erhalten wurde. Es ist dies ein ausserordentlich beständiges Doppelsalz von 4 Molekülen Aethylsulfonat und 1 Molekül Jodalkali, das Strecker zuerst bis der Einwirkung von Jodalkyl auf Alkalisulfite erhalten hatte. Die Analyse bestätigte dieses Resultat:



Unter der Einwirkung von Jodäthyl ist also das Alkylsulfit in Alkylsulfonat übergegangen. Ob hier eine directe Umlagerung von $\text{O}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$ in $\text{O}_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ vorliegt oder ob primär aus dem äthylschwefligsauren Kalium Aethylsulfonsäureäthylester entsteht, der dann secundär unter Einwirkung von Jodalkali in das Natriumsalz übergeht, liess sich bisher nicht entscheiden.

Zahlreiche Versuche, eine Umlagerung der Alkylsulfite in die entsprechenden Sulfonate ohne Zusatz von Jodalkyl zu erreichen, verliefen ergebnisslos.

Dürfte durch diese Versuche jedenfalls als erwiesen zu betrachten sein, dass die Alkylsulfite unsymmetrisch constituirte Derivate des sechswertbigen Schwefels sind, und werden durch die oben vorgeschlagene Strukturformel die Reactionsverschiedenheiten der Alkylsulfite von den Sulfonaten auch hinreichend erklärt, so muss der Uebergang der Sulfite in die Sulfonate sowohl, wie die Entstehung von Aethylsulfonat bei der Verseifung von Diäthylsulfit vorläufig noch als unaufgeklärt bezeichnet werden.

Ebenso werden manche Erscheinungen bei rein anorganischen Verbindungen der schwefligen Säure, so die vollständige Verschiedenheit der anorganischen Sulfite von den Stickstoffsulfonsäuren, sowie die Beobachtung, dass die Amidosulfonsäure, nach der Strukturformel das Amidderivat der schwefligen Säure, eine wesentlich stärkere Säure ist als diese¹⁾, eine Beobachtung, die im directen Widerspruch zu Ostwald's Affinitätsregeln steht, durch die structurelle Auffassung der Körper nicht vollständig erklärt. Ob man hier zu be-

¹⁾ J. Sakurai, Journ. chem. soc. 69, 1654.

friedigenderen Ergebnissen kommt, wenn man für diese Derivate des sechswerthigen Schwefels stereochemische Erklärungen sucht und ob solche überhaupt zulässig sind, darüber werden weitere Versuche Aufklärung zu bringen haben.

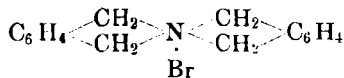
Wissenschaftl.-chemisches Laboratorium, Berlin N., 1. März 1898.

79. M. Scholtz: Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

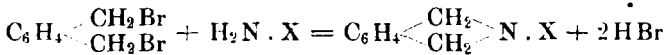
Vor längerer Zeit untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak auf *o*-Xylylenbromid¹⁾ und fand, dass hierbei als erstes Reactionsproduct ein Ammoniumbromid der Formel



entsteht, welches bei weiterer Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur in eine Base $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ übergeht. Neuerdings habe ich das Verhalten organischer Basen gegen *o*-Xylylenbromid einem Studium unterzogen und hierbei namentlich in Bezug auf die primären und secundären Amine einige bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht.

o-Xylylenbromid und primäre Amine.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sich fünfgliedrige Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe bilden und der grossen Reactionsfähigkeit des *o*-Xylylenbromids lässt sich vermuthen, dass dasselbe auf primäre Amine nach der Gleichung



einwirken werde, wo unter X ein beliebiges organisches Radical zu verstehen ist. Es würde demnach diese Reaction zur Bildung von am Stickstoff substituirtten Derivaten des Dihydroisindols oder Xylylenimins führen. Die Bildung derartiger Imine wurde zuerst von Ladenburg²⁾ durch Destillation der entsprechenden Diaminchlorhydrate herbeigeführt. Die Reaction zwischen *o*-Xylylenbromid und Anilin

¹⁾ Diese Berichte 24, 2402.

²⁾ Diese Berichte 18, 3100 und 20, 442.