

349. J. Troeger und W. Meine: Ueber einige Salze der *m*-Benzoldithiosulfonsäure.

[Mittheilung aus dem pharmac.-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Mai 1902.)

Im siebenten Heft (S. 1388) dieses Jahrganges berichten W. Autenrieth und R. Hennings über schwefelhaltige cyclische Verbindungen und erwähnen einige Umsetzungen, die sie mit *m*-Benzoldisulfonchlorid bzw. mit *m*-benzoldisulfinsaurem Kalium ausgeführt haben. Da wir uns seit längerer Zeit mit verschiedenen, an aromatischen Disulfonchloriden ausgeführten Reactionen befasst haben, die in Beziehung stehen zu den von genannten Verfassern gemachten Mittheilungen, so mag hier in Kürze über die Resultate unserer bisherigen Untersuchungen berichtet werden, wenn dieselben auch noch keinen Anspruch auf eine abgeschlossene Arbeit machen können und in gewissem Sinne daher als vorläufige Mittheilungen zu betrachten sind.

Experimenteller Theil.

*m*-Benzoldisulfonchlorid und Kaliumsulfid.

Trägt man in eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von Kaliumsulfid bei Wasserbadwärme *m*-Benzoldisulfonchlorid nach und nach ein und schüttelt hierbei kräftig und häufig um, so sieht man, wie das eingetragene Chlorid allmählich verschwindet unter gleichzeitiger Dunkelfärbung der Flüssigkeit. Allerdings beobachtet man, auch wenn man andauernd auf dem Wasserbade erhitzt, dass immer etwas Geschmolzenes, in der Kaliumsulfidlösung Unlösliches, sich nicht umsetzen will, eine Erscheinung, die bisher, wenigstens nicht in dem Maasse, bei der Darstellung von monothiosulfonsauren Salzen nicht beobachtet wurde. Fährt man nun, trotz dieses auffallenden Umstandes, mit dem Eintragen von Chlorid fort, so sieht man, dass plötzlich die tiefbraune Farbe der wässrigen Lösung umschlägt, das Ganze wird milchig trüb, und nunmehr ist die Lösung entweder neutral oder doch nahezu neutral. Stellt man den Neutralitätspunkt durch sehr vorsichtigen Zusatz von Kaliumsulfid bzw. Chlorid her und filtrirt dann die Flüssigkeit, so erhält man ein wasserhelles Filtrat, welches entweder direct nach dem Erkalten oder nach vorheriger Concentration gut ausgebildete Krystalle abscheidet, die, wie aus den nachstehenden Analysen zu ersehen ist, bei Producten verschiedener Darstellung keine einheitliche Zusammensetzung erkennen lassen, wohl aber benzoldithiosulfonsaures Salz enthalten müssen, da sie, mit Salzsäure in wässriger Lösung zersetzt, eine reichliche Schwefelabscheidung ergeben.

Nachstehend sind Analysenergebnisse mit Producten verschiedener Darstellung angeführt. Die Producte sind durchweg gut krystallinisch, sehr compact und wasserfrei.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Gefunden K:	24.2,	26.1,	22.10,	27.3 u. 27.6,	25.82,	29.6.
» S:	26.4,	27.9,	22.08,	25.5,	—	—

Da wasserfreies benzoldithiosulfonsaures Kalium 36.99 pCt., Schwefel nur 22.54 pCt. Kalium verlangt, so muss in dem fraglichen Reactionsproduct eine Substanz vorliegen, die neben dem erwähnten dithiosulfonsauren Salz einen oder mehrere, schwefelfreie bzw. schwefelärmere Körper enthält. Nicht nur Chlorkalium, sondern auch benzoldisulfonsaures Kalium scheint dem benzoldithiosulfonsauren Kalium beigemischt zu sein.

Die Bildung von benzoldisulfonsaurem Kalium ist ja naheliegend, wenn man die auffallende Erscheinung berücksichtigt, deren oben Erwähnung gethan ist, d. h. dass immer etwas Unlösliches (Schwefel) bei dem Umsetzungsprocess des Chlorids mit Kaliumsulfid verbleibt.

Als wir nun die wässrige Lösung des Salzgemisches, denn als solches ist das Reactionsproduct sicher anzusprechen, mit einer concentrirten wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber versetzten, entstand eine schmutzig weisse Fällung, die beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak zum allergrössten Theile ungelöst blieb. *m*-Benzoldisulfonsaures Silber konnte dem Silberniederschlage nicht beigemischt sein, da in einer Lösung von *m*-benzoldisulfonsaurem Kalium Silbernitrat kaum eine Trübung ergab und auch diese Letztere völlig auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak verschwand. Als der oben erwähnte ammoniakalische Auszug des Silberniederschlages nach dem Filtriren mit Salpetersäure angesäuert wurde, entstand nur eine geringe Trübung, als zum Ausgangsmaterial die erste Krystallfraction angewendet wurde, ein Zeichen also, dass diese Fraction nur wenig Chlorkalium enthielt. Als die zweite Fraction des Salzgemisches, in der man mehr Chlorkalium vermuthen durfte, analog behandelt wurde, wurde fast die ganze Silberfällung von kaltem Ammoniak gelöst und trat beim Stehen dieser ammoniakalischen Lösung Zersetzung unter Abscheidung von Schwefelsilber ein; ein Beweis, dass nicht nur Chlorsilber, sondern auch ein Silbersalz einer schwefelhaltigen Verbindung in Lösung war. Der endgültige Beweis, dass neben dem Chlorkalium auch noch benzoldisulfonsaures Kalium das Hauptproduct verunreinigt, muss noch geliefert werden; wir hoffen, darüber in Bälde, sobald wir über grössere Mengen von Ausgangsmaterialien verfügen, berichten zu können.

Dass aber schliesslich die in Ammoniak unlösliche Silberfällung das Silbersalz der Benzoldithiosulfonsäure darstellt, beweisen

die nachstehenden Analysen, die mit Producten verschiedener Darstellung ausgeführt sind.



Ber. Ag 44.62. Gef. Ag 44.56, 44.93, 44.70.

Wir haben auch in einem Falle die Menge des dithiosulfonsauren Silbersalzes quantitativ festgestellt und hierbei gefunden, dass 59.1 pCt. des ursprünglichen Salzgemisches aus dithiosulfonsaurem Salze bestanden.

#### *m*-Benzoldisulfonchlorid und Natriumsulfid.

Als das Chlorid in eine möglichst concentrirte, wässrige Lösung von Natriumsulfid bei Wasserbadtemperatur eingetragen wurde, ging dasselbe in Lösung, indem allerdings auch hier ein Theil Schwefel ungelöst blieb. Nach dem Filtriren der neutralen Lösung schieden sich beim Stehen reichliche Mengen von Chlornatrium ab. Behandelt man jetzt die eingeengte Flüssigkeit mit Alkohol, so geht nur das Natriumsalz der Benzoldithiosulfonsäure in diesen über und wird nach dem Abdunsten des Alkohols als syrupöse Masse erhalten, die beim Stehen erhärtet. Dass in diesem Salze das benzoldithiosulfonsaure Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2.\text{S}.\text{Na})_2$ , vorliegt, bestätigen die beiden Analysen, die mit Producten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ . Ber. Na 14.65. Gef. Na 14.95, 14.32.

Das aus dem Natriumsalz gewonnene Silbersalz ergab bei der Analyse 44.77 pCt. Silber, während  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$  44.62 pCt. verlangt. In einer in Gemeinschaft mit O. Linde<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlung hat der Eine von uns gezeigt, dass monothiosulfonsaure Alkalisalze des Benzols und seiner Homologen gut charakterisirte, meist sehr schwer lösliche Salze bei der Umsetzung mit neutralen Alkaloïdsalzen liefern. Wir haben auch solche Salze der Benzoldithiosulfonsäure darzustellen versucht, indem wir wässrige Lösungen von neutralen Alkaloïdsalzen zu der wässrigen Lösung der Alkalisalze der Benzoldithiosulfonsäure fügten.

Berberinsalz der *m*-Benzoldithiosulfonsäure,  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_{12} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2.\text{SH}, \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4)_2$ . Wird als gelbe Fällung erhalten. Kann auch aus dem oben angeführten unreinen Kaliumsalz dargestellt werden.

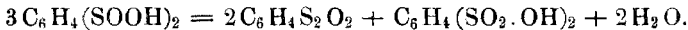
$\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_4\text{O}_{12}$ . Ber. S 13.61. Gef. S 13.72.

Strychninsalz der *m*-Benzoldithiosulfonsäure,  $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2.\text{SH}, \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2$ . Bildet weisse Krystalle (aus Wasser), die bei 252° unter Zersetzung schmelzen.

$\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_8$ . Ber. S 13.64. Gef. S 13.80.

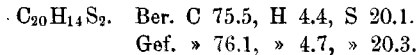
<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 1901, 21.

Als wir die Lösung des verunreinigten Kaliumsalzes der Benzoldithiosulfonsäure mit concentrirter Salzsäure versetzten, entstand eine starke Schwefelabscheidung<sup>1)</sup>, und beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich ein weisser, in Wasser unlöslicher Körper ab, dessen Analyse 37.06 pCt. Schwefel ergab. Dieser Werth stimmt für eine Verbindung von der Formel  $C_6H_4S_2O_2$  oder  $C_6H_4S_4O_4C_6H_4$ , welche 37.2 pCt. Schwefel fordert. Für die Entstehung einer solchen Verbindung giebt es eine sehr einfache Erklärung. Das benzoldithiosulfonsaure Kalium und Salzsäure liefern Benzoldithiosulfonsäure. Letztere zerfällt in Schwefel und Benzoldisulfinsäure. Die *m*-Benzoldisulfinsäure ist in Wasser löslich und zerfällt beim Erhitzen unter Abscheidung eines amorphen, weissen Productes. Da wir gelegentlich unserer Untersuchungen über aromatische Disulfinsäuren diesen Körper noch eingehender untersuchen werden, so sei hier seine Bildung nur kurz durch eine Gleichung veranschaulicht.

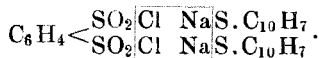


Dieser Körper könnte nun entweder die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO} \\ \text{SO} \end{matrix}$  haben oder der doppelten Molekularformel entsprechen; dann hätten wir es mit einem Phenylenester der *m* Benzoldithiosulfonsäure zu thun,  $C_6H_4(SO_2.S)_2C_6H_4$ , und diese Umsetzung würde dann ganz analog verlaufen der Bildung des Benzoldisulfoxydes beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser.

Als wir versuchten, einen Ester der Benzoldithiosulfonsäure dadurch zu erhalten, dass wir *m*-Benzoldisulfonchlorid auf eine alkoholische Lösung von Natrium- $\beta$ -Naphthylsulphydrat einwirken liessen, fand zwar lebhaftere Reaction statt, doch war nicht der gewünschte Ester hierbei entstanden, sondern eine Spaltung unter Bildung von  $\beta$ -Naphtyldisulfid eingetreten. Letzterer Körper wurde durch seinen Schmelzpunkt (139°), sowie durch eine Analyse identificirt.



Wir haben uns nicht weiter mit der Frage befasst, was aus dem Rest  $C_6H_4(SO_2)_2$  geworden ist; denn ein solcher müsste wohl bei dieser Umsetzung frei werden gemäss der nachstehenden Formel:



Zum Schluss sei noch einer eigenthümlichen Umsetzung gedacht, die wir durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässrige Lösung

<sup>1)</sup> Diese Abscheidung scheint, neben Schwefel, auch ein Zersetzungsproduct der Disulfinsäure zu enthalten.

eines Alkalisalzes der Benzoldithiosulfonsäure erhielten. Fügt man Bromwasser zur wässrigen Lösung, so entsteht ein sehr voluminöser, weisser Niederschlag, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Das wässrige Filtrat enthält Bromkalium bezw. Bromnatrium, ausserdem aber Schwefelsäure, die scheinbar von abgespaltenem Schwefel stammt. Da wir von diesem Körper bisher nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt haben, so mögen weitere Angaben über dessen eventuelle Constitution vorläufig unterbleiben. Die Versuche werden fortgesetzt.

Nachtrag. Das oben beschriebene Kaliumsalz der Benzoldithiosulfonsäure, von dem wir annahmen, dass es sowohl mit etwas Chlorkalium, als auch höchstwahrscheinlich mit benzoldisulfonsaurem Kalium verunreinigt ist, lässt sich dem unreinen Salze mittels Alkohol entziehen. Wir erhielten so ein syrupöses, allmählich fest werdendes Product von stark hygroskopischer Beschaffenheit.

Aromatische Disulfinsäuren. Die nahen Beziehungen, welche zwischen den Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren bestehen, haben uns veranlasst, die *m*-Benzoldisulfinsäure, die von Pauly<sup>1)</sup> zuerst dargestellt worden ist, in ihrem Verhalten gegen Wasser zu prüfen, da, wie aus dem oben Mitgetheilten ersichtlich, wir bei der Zersetzung des *m*-benzoldithiosulfonsauren Kaliums mittels Salzsäure neben Schwefel nicht die freie *m*-Benzoldisulfinsäure, sondern ein Spaltungsproduct derselben erhielten. Mit dem Studium dieser *m*-Benzoldisulfinsäure sind wir seit längerer Zeit beschäftigt; die Untersuchungen sind noch auf die *p*-Benzoldisulfinsäure, sowie die 1.2.4-Toluoldisulfinsäure ausgedehnt worden. Wir hoffen, bald über die mit den genannten Disulfinsäuren gewonnenen Reactionsproducte berichten zu können, und bitten, uns bis auf Weiteres das Studium dieser aromatischen Disulfinsäuren zu überlassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1595 [1876]; vergl. auch R. Otto und Casanova, Journ. für prakt. Chem. [2], 36, 449.