

wandelt. Die Destillation desselben, sowie die Verarbeitung des Destillates erfolgte in analoger Weise, wie es oben bei der Darstellung von Veratrol angegeben wurde. Da bei den geringen Mengen eine völlige Reinigung des gebildeten Veratrumsäureesters durch fractionirte Destillation ausgeschlossen war, wurde die Fraction von 285—293° durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zur Säure verseift. Dabei resultirte in einer Ausbeute von ca. 30 pCt. der Theorie ein Product, das in seinem Schmp. 179—180° und seinen Eigenschaften mit der Veratrumsäure übereinstimmte.

0.1218 g Subst. (im Vacuum getrocknet): 0.2642 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.16, » 5.40.

Unterwirft man das Bleisalz des Resorcinmonomethyläthers der trocknen Destillation, so enthält das Destillat geringe Mengen von Resorcindimethyläther. Derselbe wurde durch Verwandeln in das Dibromid charakterisirt, das bei 141° schmolz und sich identisch mit dem von Tiemann und Parisius<sup>1)</sup> erhaltenen Dibromresorcin-dimethyläther erwies.

### 323. Arthur Rosenheim und Ludwig Singer: Die Darstellung von Alkylsulfinsäuren.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

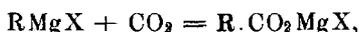
Im Verlaufe einer Untersuchung über die Derivate der schwefligen Säure, die der Eine von uns in Fortsetzung einer früheren Arbeit von Rosenheim und Liebknecht<sup>2)</sup> ausführt und über die demnächst berichtet werden soll, war es wünschenswerth, auch die Alkylsulfinsäuren und vor allem einige noch unbekanntere Derivate derselben in Bezug auf die Umlagerungen, die sie erleiden, zu untersuchen.

Die bisher gebräuchlichen Darstellungsweisen der Sulfinsäuren, die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkalkyle, oder die allgemeiner anwendbare Behandlung der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub, sind sowohl in Bezug auf das Ausgangsmaterial, wie wegen mangelhafter Ausbeuten wenig angenehm. Es war von vornherein zu erwarten, dass, wie in so vielen anderen Fällen, auch hier mit Hülfe der Grignard'schen Reaction eine bequemere Darstellungsweise sich würde finden lassen. Analog der zuerst von Grignard<sup>3)</sup> selbst be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 2365 [1880].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 405 [1898].

<sup>3)</sup> Ann. de l'Univers. Lyon, nouv. sér. Heft 6, 1.

obachteten Bildungsweise von Monocarbonsäuren durch Einleiten von Kohlendioxyd in Alkylmagnesiumhalogenide:



die dann weiterhin von Houben und Kesselkaul<sup>1)</sup>, sowie von Zelinsky<sup>2)</sup> studirt ist, mussten bei analoger Anwendung von Schwefeldioxyd Sulfinsäuren entstehen<sup>3)</sup>. Diese Erwartung erfüllte sich ohne weiteres.

Leitet man in die ätherische Lösung von Alkylmagnesiumhalogenverbindungen trocknes Schwefeldioxyd ein, so wird das Gas unter so starker Wärmeentwicklung absorbtirt, dass äussere Kühlung der Gefässe nothwendig ist. Nach der Sättigung mit schwefliger Säure erhält man weisse, krystallinische Massen, die aus Wasser umkrystallisirt, sofort die reinen Magnesiumsalze der betreffenden Sulfinsäuren ergeben. Die Ausbeuten schwankten zwischen 50–60 pCt. der theoretischen Werthe, da durch Nebenreactionen leicht Reductionsproducte und Umlagerungsproducte der Sulfinsäuren gebildet werden. Nach diesem Verfahren lassen sich aus allen denjenigen Alkylhalogeniden Sulfinsäuren darstellen, die nach der Grignard'schen Reaction Magnesiumalkylhalogenide bilden.

Es wurden vorläufig die folgenden Verbindungen dargestellt.

#### Aethyl-sulfinsäure.

Das aus Wasser wiederholt umkrystallisirte Magnesiumsalz krystallisirt in glänzenden, weissen Schuppen.

$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Mg 9.94, S 25.98, C 19.11, H 5.68.

Gef. » 9.67, » 25.68, » 18.88, » 5.94.

#### Propyl-sulfinsäure.

Das durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Normalpropylmagnesiumchlorid erhaltene Salz krystallisirt in weissen Blättchen.

$\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Mg 8.76. Gef. Mg 8.89.

#### Benzol-sulfinsäure.

Durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylmagnesiumbromid erhält man neben einem gelben Oel ein mikrokrystallinisches

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2519, 3695 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2687, 2692 [1902].

<sup>3)</sup> Houben und Kesselkaul haben zum Schlusse ihrer ersten am 2. Juli 1902 veröffentlichten Mittheilung die Untersuchung der Einwirkung von Schwefligsäure auf Alkylmagnesiumverbindungen angekündigt. Da sie bisher jedoch derartige Versuche nicht beschrieben haben, glauben wir unsere Ergebnisse kurz mittheilen zu dürfen.

**Magnesiumsalz.** Dasselbe ist ein saures Salz der Benzolsulfinsäure der Zusammensetzung  $2\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2, \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{H} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Mg}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_5\text{O}_{16}$ . Ber. Mg 5.68, S 18.55, C 41.72, H 4.40.  
Gef. » 5.62, 5.60, » 18.47, 18.27, » 41.50, » 5.02.

Durch Behandlung des Magnesiumsalzes mit Soda erhält man nach Abfiltriren des Magnesiumcarbonates das normale Natriumsalz in weissen Blättchen.

$\text{NaC}_6\text{H}_5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 11.50. Gef. Na 11.50

Durch Umsetzung mit Silbernitrat wurde hieraus das Silbersalz in glänzenden, weissen Nadeln erhalten.

$\text{AgC}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ . Ber. Ag 43.39. Gef. Ag 43.97.

Die freie Benzolsulfinsäure wurde aus der salzsauren Lösung des Magnesiumsalzes durch Ausäthern in quantitativer Ausbeute erhalten. Weisse, sternförmig vereinigte Prismen. Schmp.  $84^\circ$ .

Das bei der Darstellung des Magnesiumsalzes erhaltene gelbe Oel krystallisirt aus Ligroin in schönen, weissen Prismen. Schmp.  $70^\circ$ . Es erwies sich als Diphenylsulfoxyd.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ . Ber. C 71.29, H 4.95, S 15.84.  
Gef. » 71.49, » 5.05, » 15.89.

Durch Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze der Sulfinsäuren erhält man in quantitativer Ausbeute die Ester — im Gegensatz zur Einwirkung auf die Natriumsalze, die zu gemischten Sulfonen führen. Aus den Estern scheinen nach der Methode von E. Fischer und A. Dilthey<sup>1)</sup> durch flüssiges Ammoniak die bisher noch unbekannteren Sulfinsäureamide darstellbar zu sein. Diese Reaction soll noch weiter verfolgt werden.

Zur weiteren Prüfung der Darstellungsmethode der Sulfinsäuren wurden noch die *o*-Toluolsulfinsäure aus *o*-Tolylmagnesiumbromid und die Naphthalin- $\alpha$ -sulfinsäure dargestellt und beide in guter Ausbeute erhalten.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Berlin N., 23. Mai 1904.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 844 [1902].