

188. Karl Reinking, Erich Dehnel und Hans Labhardt:
Zur Constitution der aldehydschwefligsauren Salze und der
hydroschwefligen Säure.

(Eingegangen am 6. Februar 1905.)

Ueber die Constitution der Aldehyd-Bisulfidverbindungen, hat u. W. zuerst Schiff¹⁾ bestimmte Anschauungen geäußert. Trotz mancher Bedenken entschied er sich, die Aldehyd-Bisulfite nicht als Ester der schwefligen Säure $R \cdot CH_2 < \overset{OH}{O} \cdot SO_2 Me$, sondern als Oxy-sulfonsäuren $R \cdot CH_2 < \overset{OH}{SO_3} Me$ zu betrachten.

Die Bisulfidverbindung des Formaldehyds hat Schiff damals noch nicht in Händen gehabt, denn ihre Darstellung gelang erst Grossmann²⁾ einige Jahre später. Die »oxymethansulfonsauren Salze« wurden (für photographische Zwecke)³⁾ alsbald Gegenstand des Handels. Später wurde die für das Formaldehyd-Bisulfit ohne weiteres angenommene Constitution durch die Arbeiten Eibner's⁴⁾ bekräftigt.

Bei der Bezeichnung der formaldehyd-schwefligen Säure als Oxymethansulfonsäure hatte man aber nicht beachtet, dass schon eine andere Oxymethansulfonsäure bekannt war, über deren Constitution in Folge ihrer Entstehungsweise kein Zweifel herrschen konnte. Im Jahre 1873 hatte M. Müller⁵⁾ durch Behandlung von Methylschwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid die fragliche Säure dargestellt. Hatte die formaldehyd-schweflige Säure wirklich die ihr zugeschriebene Constitution, so musste sie mit der Müller'schen Säure identisch sein, eine Schlussfolgerung, die Müller nicht durch das Experiment auf ihre Richtigkeit prüfen konnte, da ihm die Darstellung des damals noch unbekanntes Formaldehyd-Bisulfits misslang⁶⁾. Diese Identität wird z. B. in dem Lehrbuche von Meyer-Jacobson⁷⁾ ohne weiteres angenommen. Längere Zeit ist es unbeachtet geblieben, dass die von Müller beschriebenen Eigenschaften der Oxymethansulfonsäure und ihrer Salze mit denen der formaldehyd-schwefligsauren Salze nicht in Einklang zu bringen sind. Erst in jüngerer Zeit hat E. Glimm⁸⁾ durch experimentelle Nachprüfung festgestellt, dass keine Identität, sondern Isomerie vorliegt. Auf Grund der Glimm'schen

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 123.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 95.

³⁾ D. R.-P. 23527.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 316, 89.

⁵⁾ Diese Berichte 6, 1031 [1873].

⁶⁾ Diese Berichte 6, 1441 [1873].

⁷⁾ Meyer-Jacobson I., 577 [1893].

⁸⁾ Inaugural-Dissertation Freiburg i. Br., 1902.

Ergebnisse nimmt Knoevenagel¹⁾ für die Aldehyd-Bisulfite die Constitution $R.CH \begin{cases} OH \\ O.SO_2Me \end{cases}$ als nabeliegend an.

Nachdem uns die herrschende Auffassung der formaldehyd-schwefligsauren Säure als Sulfonsäure im Verlaufe unserer Untersuchungen zu unhaltbaren anderweitigen Anschauungen geführt hatte, sahen wir uns, mit der Arbeit Glimm's unbekannt und vor dem Erscheinen der Knoevenagel'schen Publication, genöthigt, den Widerspruch in den Angaben der Literatur aufzuklären, und wir gelangten dabei zu den gleichen Anschauungen.

Die Auffassung der Aldehyd-Bisulfite als Ester findet eine weitere Stütze in den Ergebnissen, die bei der Behandlung dieser Körper mit Metallen in saurer Lösung erzielt werden.

Die Reduction des formaldehyd-schwefligsauren Natriums ist schon vor längerer Zeit von O. Loew²⁾ versucht worden. Bei der Einwirkung von Platinmohr und kohlen-saurem Natrium auf die wässrige Lösung entstand unter gleichzeitigem Auftreten eines lauchartigen Geruches $[(CH_2S)_3?]$ Schwefelnatrium.

Zu anderen Ergebnissen gelangten Schwarz, Baumann, Sünder, Thesmar³⁾, als sie Lösungen des formaldehyd-schwefligsauren Natriums mit Zinkstaub und Säuren behandelten. Sie erhielten nämlich ein Product, dessen Lösung in der Kälte gegen Indigosulfosäure, Indigo etc. indifferent ist, sich aber in der Siedehitze gegenüber diesen Substanzen als starkes Reductionsmittel erweist.

Dasselbe Product war schon vorher durch Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit dargestellt worden⁴⁾. Es entsteht durch Vereinigung von 2 Molekülen Formaldehyd mit einem Molekül Hydrosulfit und hat demnach, abgesehen vom Krystallwasser, die Zusammensetzung $2CH_2O + Na_2S_2O_4$.

Bei der Reduction des Formaldehyd-Bisulfits zeigte es sich nun, dass man den Reductionsverlauf auch in anderer Weise leiten kann. Verwendet man nämlich statt derjenigen Menge Zinkstaub, welche zur Ueberführung der im Formaldehyd-Bisulfit enthaltenen schwefligen Säure in Hydrosulfit erforderlich ist (1 Atom Zn und die entspre-

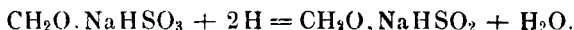
¹⁾ Diese Berichte 37, 4059 [1904].

²⁾ Diese Berichte 23, 3125 [1890].

³⁾ Diese Reactionen haben ihre Vorläufer in der Verwendung von Formaldehyd zum Haltbarmachen von Hydrosulfitätzfarben (vergl. die Broschüre der Höchster Farbwerke »Kurzer Rathgeber etc.«, November 1901, 2. Aufl., 159) und der Herstellung von haltbaren Aetzdruckfarben, die als wirksames Princip Keton- bzw. Aldehyd-Bisulfite und Zinkstaub enthalten (vergl. A. Pelliza, Bull. de la soc. ind. de Mulh. 73, 182.

⁴⁾ Bull. soc. chim. 78, 183; Engl. Pat. 5867 [1903].

chende Säuremenge auf 2 Moleküle CH_2O , NaHSO_3), die doppelte Menge Reductionsmittel, so erhält man ein Product, das im Vergleich zum vorbesprochenen, ein annähernd doppelt so grosses Reductionsvermögen aufweist. Die Reduction verläuft nach dem Schema:



In Consequenz der allgemeinen Anschauungen über die Constitution des Formaldehydbisulfites als Oxymethansulfonsäure sprachen wir diese neue Verbindung zunächst als Sulfinsäure an.

Bei den Versuchen, durch directe Reduction von anderen, als Sulfosäuren beschriebenen Verbindungen zu derartigen Reductionsproducten zu gelangen, ergab sich, dass die einen durch Metall und Säuren nicht verändert, die anderen aber zu Körpern von den erwähnten charakteristischen Eigenschaften reducirt werden. Zu der ersteren Gruppe gehören Aethansulfosäure, Methantrisulfosäure, Oxymethansulfosäure (Müller), Oxymethandisulfosäure, Isäthionsäure, Benzolsulfosäure etc., Körper, bei denen der Schwefel zweifellos direct an Kohlenstoff gebunden ist. Zu der anderen Gruppe gehören die Aethandisulfosäure¹⁾, Amidomethandisulfosäure²⁾ und alle sogen. ω -Sulfosäuren, die Condensationsproducte des Formaldehyd-Bisulfits mit Anilin. *p*- und *o*-Toluidin etc.

Um auch einige Glieder der ersten Gruppe von Sulfosäuren in die entsprechenden Sulfinsäuren überzuführen und diese auf ihr Verhalten als Reductionsmittel prüfen zu können, haben wir Aethansulfosäure, Benzolsulfosäure, *p*-Toluolsulfosäure als Sulfo-Chloride reducirt. Wir überzeugten uns, dass die entstehenden wahren Sulfinsäuren gegenüber Indigocarmin kein Reductionsvermögen besitzen. In Folge dessen konnten die Reductionsproducte der zweiten Gruppe keine Sulfinsäuren sein. Jedenfalls hat uns die Verschiedenheit im Verhalten der unzweifelhaften Sulfon- und Sulfin-Säuren und der Körper der zweiten Gruppe und ihrer Reductionsproducte veranlasst, die Identität des oxymethansulfonsauren Natriums mit dem Formaldehyd-Bisulfit der Nachprüfung zu unterziehen, welche zu dem oben erwähnten Resultat führte, dass in Formaldehyd-Bisulfit keine Sulfosäure, sondern ein Ester der schwefligen Säure vorliegt. Demgemäss wurde es uns auch wahrscheinlich, dass die Aethandisulfosäure etc. überhaupt keine wahren Sulfosäuren, sondern ebenfalls die isomeren Ester sind. War diese Anschauung richtig, so mussten die bekannten, unzweifelhaften Ester der schwefligen Säure bei dem Erwärmen mit Zinkstaub und Säure Reductionsmittel von dem gesuchten Charakter

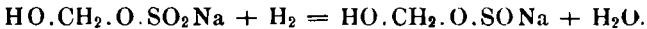
¹⁾ Aus Aethylenbromid und Natriumsulfit, Beilst. Erg., Bd. I, 137.

²⁾ Aus Cyankalium und Kaliumbisulfit, Beilst. Erg., Bd. I, 654.

liefern. Das methylschweflige saure Natrium z. B. liefert bei der Reduction Lösungen, die in der Kälte auf Indigosulfosaure nicht einwirken, sie in der Siedehitze jedoch rasch reduciren. Dies trifft nicht nur bei aliphatischen, sondern auch bei aromatischen Körpern zu. Während das 1.8-naphtylaminsulfonsaure Natrium von Zinkstaub und Essigsäure nicht verändert wird, gewinnt die Lösung des isomeren 1.8-Amidonaphtolschwefligsäureesters durch die Reduction die Fähigkeit, Indigo-carmin in der Hitze zu reduciren.

Der nächstliegende Schluss auf die Constitution der so gewonnenen, um 1 Atom Sauerstoff ärmeren Reducionsproducte ist, dass diese Körper dem Ausgangsmaterial analog gebaut sind, und dass es sich bei den Reducionsproducten ebenfalls um Ester handelt. In der That stehen ihre Eigenschaften mit dieser Annahme durchaus im Einklang.

Wir sind geneigt, die Reduction des formaldehyd-schwefligsauren Natriums zum formaldehyd-sulfoxylsauren Natriums folgendermaassen zu formuliren:



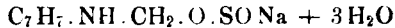
Bei dieser Annahme würde die Oxymethylgruppe unverändert bleiben und lediglich der Rest der schwefligen Säure $\text{HO.SO}_2\text{H}$ in den Rest: HO.SOH übergeführt werden.

Diese Auffassung macht die Annahme einer neuen Säure, H_2SO_2 , nothwendig, die wir als »Sulfoxylsäure« (das Reducionsproduct der Formaldehydschwefligsäure empirisch als »Formaldehydsulfoxylsäure«, ihre Salze als »Formaldehydsulfoxylate«) bezeichnen.

Zu dem durch Reduction von formaldehydschwefligsaurem Natrium entstehenden formaldehyd-sulfoxylsauren Natrium, kann man auch auf andere Weise gelangen. Bei der Untersuchung des Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf Hydrosulfit, zeigte sich, dass dieses Product einer weiteren Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und damit einer annähernden Verdoppelung seines Reducionsvermögens zugänglich war. Diese Erscheinung fand ihre Erklärung dadurch, dass das Formaldehydhydrosulfit durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, Extraction oder Ausfällung mit Alkoholen in zwei verschiedene Substanzen gespalten werden kann und demnach eine Verbindung oder ein molekulares Gemenge dieser beiden Substanzen darstellt. Die eine Componente besitzt kein Reducionsvermögen und ist formaldehyd-schwefligsaures Natrium, die andere hat das gesammte Reducionsvermögen des zur Darstellung angewandten Hydrosulfits in sich vereinigt und ist formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium. Die Zerlegung des Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf Hydrosulfit in die beiden Bestandtheile haben bereits Baumann, Thesmar,

Frossard¹⁾ vor kurzem veröffentlicht. Wir sind auf unsere eigenen Untersuchungen, die unabhängig davon bereits vor längerer Zeit²⁾ zu den gleichen Resultaten geführt haben, nur deshalb nochmals eingegangen, weil die Kenntniss dieser Verhältnisse zum Verständniss unserer Ausführungen erforderlich ist.

Wir untersuchten ferner, wie sich die durch Condensation der formaldehyd-schwefligsauren Salze mit Basen entstehenden sogen. *o*-Sulfosäuren verhalten würden. Waren diese Verbindungen, z. B. das aus Formaldehyd-Bisulfit mit Anilin entstehende Salz des *o*-Sulfomethylanilins, keine wirklichen Sulfosäuren, sondern Schwefligsäureester, so durfte man erwarten, dass dieselben durch directe Reduction Körper von ähnlicher Natur wie die oben besprochenen liefern würden. In der That erhält man aus ihnen — soweit wir sie untersucht haben, ausnahmslos — durch Behandlung mit Metall und Säure Reductionsmittel von dem geschilderten eigenthümlichen Charakter. Ebenso wie in den formaldehyd-schwefligsauren Salzen die Hydroxylgruppe durch Behandlung mit aromatischen Basen gegen die betr. Amidogruppe ausgetauscht werden kann, tritt auch zwischen formaldehyd-sulfoxylsauren Salzen und aromatischen Aminen Reaction ein. Die durch Einwirkung von Anilin u. s. w. auf formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium entstehenden Körper sind in trockner Form ausserordentlich luftempfindlich. Es gelang aber durch Condensation mit *o*-Toluidin ein Product zu erhalten, dessen Analyse auf die empirische Formel:



stimmende Werthe lieferte.

Wahrscheinlich trägt auch die hier wiedergegebene rationelle Schreibweise der wirklichen Natur der Verbindung Rechnung.

Mit aliphatischen Basen condensirt sich das Formaldehyd-Bisulfit ebenfalls; die entstehenden Verbindungen liefern Reductionsproducte von dem Charakter des formaldehyd-sulfoxylsauren Natriums. Auch mit Ammoniak vermag sich das formaldehyd-schwefligsaure Natrium umzusetzen. Während aber die Condensation des formaldehyd-schwefligsauren Natriums mit aromatischen Basen annähernd quantitativ verläuft, zersplittert die Reaction mit Ammoniak, sodass die Ausbeute an amidomethylschwefligsaurem Salz nicht quantitativ ist. Das entsprechende Reductionsproduct ist noch nicht analysenrein erhalten worden. Bei Versuchen, die Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium zu gewinnen, kommt man zu einem Product, das einen für das erwartete amido-

¹⁾ Rev. gen. des mat. col. 8, 353 ff.

²⁾ Im Frühjahr 1904 vergl. Pat. Anm. B.36998/99 der B. A. S. F. vom 20. 4. 04 (noch nicht ausgelegt), u. a.

methyl-sulfoxylsaure Natrium viel zu geringen Stickstoffgehalt aufweist. Die Analysen stimmen vielmehr annähernd auf die Bruttoformel $C_3H_{10}NS_3O_8Na_3$.

Möglicherweise entspricht die Constitution des Körpers der Formel:

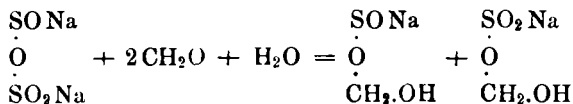
$$N(CH_2.O.SO Na)_3 + 2H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Hydrosulfit in Gegenwart von Ammoniak, wobei man — analog der Reaction zwischen Formaldehyd und Hydrosulfit — die Bildung von amidomethylschwefligsaurem Natrium neben amidomethylsulfoxylsaurem Natrium erwarten sollte, erhält man nach Abscheidung des amidomethylschwefligsauren Natriums einen Körper, der obiger Bruttoformel entspricht.

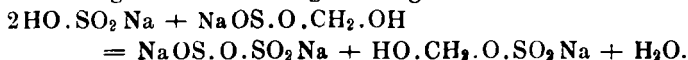
Lässt man Basen auf Formaldehyd-Hydrosulfit einwirken, so erhält man ein Gemenge der entsprechenden Condensationsproducte. Da das Condensationsproduct von formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium im Gegensatz zu dem mit Formaldehyd-Bisulfit mit Cyankalium kein Nitril zu liefern vermag, so erklären sich die geringen Ausbeuten, die Bucherer¹⁾ bei dieser Reaction erhielt.

Auch in die Natur der hydroschwefligen Säure gestatten die vorstehend beschriebenen Thatsachen einen gewissen Einblick. Unter der Einwirkung von 2 Molekülen Formaldehyd zerfällt das hydroschwefligsaure Natrium in eine Verbindung oder ein molekulares Gemenge von oxymethylschwefligsaurem und formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium.

Der leichte Zerfall des Natriumhydrosulfitmoleküls bei der Einwirkung von Formaldehyd und die Natur der dabei entstehenden Verbindungen haben uns eine directe Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen des Hydrosulfitmoleküls unwahrscheinlich gemacht. Durch die nachstehende Gleichung findet diese Reaction ihren einfachsten Ausdruck:



Umgekehrt wird aus dem formaldehyd-sulfoxylsauren Natrium²⁾ durch Zusatz von Bisulfit glatt Natriumhydrosulfit zurückgebildet, was sich durch folgende Formulirung wiedergeben lässt:



Mit anderen Worten: wir gelangen zu der Vorstellung, dass die hydroschweflige Säure $H_2S_2O_4$ eine unsymmetrische Zusammensetzung

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1904, 1447.

²⁾ Vergl. Engl. Pat. 5867/03 und die Arbeit von M. Bazzen, S. 1057.

hat und ein gemischtes Anhydrid der Sulfoxylsäure H_2SO_3 und der schwefligen Säure H_2SO_4 vorstellt. Zu der gleichen Anschauung ist Binz¹⁾ inzwischen auf ganz anderem Wege gelangt.

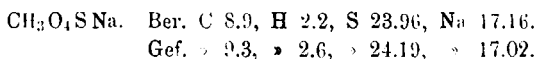
Diese Auffassung von der Constitution der hydroschwefligen Säure steht, nach dem jetzigen Stand der Kenntnisse, mit dem Verhalten der Hydrosulfite im besten Einklange.

Experimenteller Theil.

Oxy-methansulfonsäure, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Oxymethansulfonsäure wird nach Müller²⁾ erhalten durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf eine Lösung von Methylschwefelsäure in Monohydrat. Um die heftige Reaction, die das Einleiten von Schwefelsäureanhydrid hervorruft, zu vermeiden, ist es zweckmässiger, ein Oleum von ca. 50 pCt. Anhydridgehalt — auf je 1 Molekül Methylalkohol 1 Molekül Schwefelsäureanhydrid — langsam und unter Kühlung in ein Gemenge von Methylalkohol und Monohydrat einzutragen. Unter diesen Bedingungen werden auch Oxydationsreactionen und Bildung von höheren Sulfonsäuren vermieden. Im übrigen wurde nach den Vorschriften von Müller verfahren, dessen Angaben über die freie Oxymethansulfonsäure sich bestätigten.

Neu dargestellt wurde das oxymethansulfonsaure Natrium zum Zwecke eines genauen Vergleichs mit dem Formaldehyd-Natriumbisulfit. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser; beim Trocknen verlor eine Probe davon 11.08 pCt. Wasser. berechnet: 11.8 pCt. Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:



Schon durch seine Krystallform unterscheidet es sich auf den ersten Blick vom formaldehyd-schwefligsauren Natrium; während Letzteres aus seinen wässrigen Lösungen meist in Form sechseckiger Täfelchen erhalten wird, krystallisirt die neue Verbindung in sternförmig gruppirten Nadeln. Im Gegensatz zum Formaldehyd-Natriumbisulfit lässt es sich ohne Veränderung mit Säuren und Alkalien kochen; ebensowenig wird es durch Behandlung mit Zinkstaub und Säure angegriffen.

Auch beim Vergleich der Oxymethansulfonsäure und der freien formaldehyd-schwefligen Säure zeigt sich sofort, dass diese Körper nicht identisch sein können. Oxymethansulfonsäure lässt sich aus ihren wässrigen Lösungen durch Eindampfen — selbst bei höherer Temperatur — in Form feiner Nadelchen gewinnen. Beim Versuch,

¹⁾ Diese Berichte 37, 3549 [1904].

²⁾ Diese Berichte 6, 1031 [1878].

aus Formaldehyd-Bisulfit durch Zusatz einer Mineralsäure die freie, formaldehyd-schweflige Säure zu gewinnen, findet stets Zersetzung statt; selbst wenn die Lösung in der Kälte im Vacuum eingeeengt wird, gehen Formaldehyd und Schwefeldioxyd getrennt weg. Um dem Einwand zu begegnen, dass diese Zersetzung vielleicht durch die zugesetzte Mineralsäure hervorgerufen werde, versuchten wir die formaldehyd-schweflige Säure direct aus Formaldehydlösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd darzustellen. Dass hierbei eine chemische Vereinigung stattfindet, geht wohl daraus hervor, dass Formaldehydlösung das Mehrfache an schwefliger Säure aufnimmt wie Wasser und dass hierbei eine sehr starke Temperaturerhöhung stattfindet, wie folgende vergleichende Tabelle zeigt:

g SO ₂	Temperaturen beim Lösen von	
	in 800 g Wasser	in 500 g Formaldehyd (35-proc.) + 300g Wasser
0	23°	23°
38	—	41°
50	29°	—
56	29°	—
60	27° nahezu gesättigt	—
70	—	53.5°
134	—	72°
155	—	74°

Bei 74° blieb die Temperatur der Formaldehydlösung einige Zeit constant, um dann langsam wieder zu fallen. Als die Anfangstemperatur wieder erreicht war, betrug das Gewicht des absorbirten Schwefeldioxyds ca. 400 g, d. h. etwas mehr, als ein Molekül auf ein Molekül Formaldehyd. Aber auch diese Flüssigkeit, welche doch sicher etwas anderes ist als eine rein physikalische Lösung von schwefliger Säure in wässrigem Formaldehyd, entliess beim Eindunsten in der Kälte im Vacuum zuerst das Schwefeldioxyd und dann den Formaldehyd, sodass, abgesehen von einer Spur Trioxymethylen, kein Rückstand hinterblieb. Die freie, formaldehyd-schweflige Säure scheint also nur in verdünnter, wässriger Lösung existenzfähig zu sein, während die isomere Oxymethansulfonsäure krystallisirt erhalten werden kann.

Formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium,
HO.CH₂.O.SONa + 2 H₂O.

Da eine vollständige Analyse dieses Körpers in den bisherigen Veröffentlichungen noch nicht vorliegt, geben wir nachstehend einige Zahlen. Dieselben wurden mit einer Verbindung erhalten, die aus Formaldehyd-Hydro-sulfitlösung durch fractionirte Krystallisation dargestellt war.

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Krystallwasser 23.4, S 20.77, Na 14.8.
Gef. » 24.9, » 20.64, » 14.9.

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (krystallwasserfrei). Ber. C 10.17, H 2.5, S 27.2, Na 19.5.
Gef. » 9.67, » 2.3, » 26.4, » 19.9.

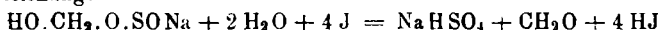
Darstellung des formaldehyd-sulfoxylsauren Natriums aus formaldehyd-schwefligsaurem Natrium.

Diese Darstellungsmethode verläuft bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure glatt und ohne Nebenreactionen, nach dem Schema:



500 g Natriumbisulfatlösung (40° Bé.) wurden mit 180 g einer 35-procentigen Formaldehydlösung versetzt. Das Gemisch wurde mit 100 g Zinkstaub und der erforderlichen Menge Essigsäure während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Zur Isolirung des Reactionsproducts wird aus der Reductionsflüssigkeit das Zink durch Soda gefällt, abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum etwas eingengt. Man lässt dann langsam verdunsten und saugt von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Krystalle ab. Zuerst krystallisirt das Natriumacetat aus, in die Mutterlaugen reichert sich das Reductionsproduct immer mehr an, bis dasselbe schliesslich in langen Nadeln fast rein ausfällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist es analysenrein.

0.1028 g entsprachen 26.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, daraus berechnet sich nach der Gleichung:



das Molekulargewicht zu 156.8 statt 154.

Diese mit Jod oxydirte Lösung, mit BaCl_2 gefällt, ergab 0.1538 g BaSO_4 .



Die Eigenschaften des auf diesem Wege hergestellten formaldehyd-sulfoxylsauren Natriums stimmen mit denen des aus Formaldehyd-Hydrosulfit durch Extraction mit Methylalkohol oder durch fractionirte Krystallisation gewonnenen überein und sind bereits in der Literatur beschrieben¹⁾.

Amidomethyl-schwefligsäure.

In eine Mischung von 2.5 kg Bisulfit, 40° Bé. (26 pCt. SO_2) und 0.775 kg Formaldehyd, 40 pCt., trägt man bei etwa 70–75° unter Rühren 0.750 kg Ammoniak 23 pCt. ein. Man lässt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur stehen, lässt erkalten und fällt unter Kühlung mit Schwefelsäure von 25° Bé. Die amidomethylschweflige Säure fällt in schönen, weissen Krystallen aus, die mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den Körper rein.

$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$. Ber. C 10.8, H 4.5, N 12.6, S 28.9.

Gef. » 11.4, » 4.3, » 13.2, » 29.0.

¹⁾ Rev. g. d. mat. col. 8, 353.

Die freie Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; in Alkohol fast unlöslich. Beim Kochen mit Wasser entweicht schweflige Säure; Natronlauge spaltet Ammoniak ab; mit Chloroform und alkoholischem Kali erhält man die Isonitrilreaction. Der Zersetzungspunkt der freien Säure liegt bei 193°.

Reduction von amidomethyl-schwefliger Säure.

111 g Amidosäure werden in 250 g Wasser gelöst und mit 65 g Zinkstaub, der mit Wasser angeteigt ist, versetzt. Man hält die Lösung im Sieden und trägt in kleinen Portionen 200 g Essigsäure (30-proc.) ein, sodass die Reduction in ca. 20 Minuten beendet ist. Nach dem Filtriren kann man den grössten Theil des Zinkacetats mit Alkohol, dann mit Aceton ausfällen. Durch Eindampfen der Alkohol-Aceton-Lösung im Vacuum erhält man das Zinksalz der Amidomethylsulfoxylsäure in concentrirter Form und kann es durch nochmalige Wiederholung der Operation (Lösen in Wasser, Füllen mit Alkohol, Aceton etc.) ziemlich rein erhalten. Das so gewonnene Zinksalz bildet eine weisse, amorphe Masse, die ziemlich hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und verdünnten Säuren, fast unlöslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol ist.

Einwirkung von Aminen auf Hydrosulfit-Formaldehyd und formaldehyd-sulfoxylsaurer Natrium.

Erwärmt man eine concentrirte Lösung von Formaldehyd-Hydrosulfit mit einem aromatischen Amin, z. B. Anilin, so geht das Amin rasch in Lösung. Arbeitet man concentrirt genug, so fällt der ω -Schwefligsäureester fast vollständig aus. Durch Zusatz von Alkohol fällt die zugleich Sulfoxylsäureverbindung des Methylanilins theilweise mit aus, die Hauptmenge derselben befindet sich in der alkoholischen Lösung und kann durch Eindampfen in fester Form gewonnen werden. Nur das Schwefligsäurederivat (die ω -Sulfosäure der Literatur) giebt mit Cyankalium das ω -Cyanmethylanilin, das Sulfoxylsäurederivat setzt sich mit Cyankalium nicht um. Lässt man daher auf das Einwirkungsproduct von Formaldehyd und Hydrosulfit Anilin und Cyankalium einwirken, so gehen nur etwa 50 pCt. des Ausgangsmaterials in Nitril über.

Zu der Sulfoxylsäureverbindung des Methylanilins kann man auch durch directe Reduction der betreffenden Schwefligsäureverbindung gelangen, doch ist die Reinigung der Reductionsproducte schwierig wegen der Luftempfindlichkeit der entstandenen Körper in trockner Form. Durch Einwirkung von Anilin auf formaldehyd-sulfoxylsaurer

Natrium kommt man am leichtesten zu einer entsprechenden Verbindung.

Nicht nur Anilin, sondern auch andere aromatische Amine sind zu dieser Reaction befähigt, und das Condensationsproduct von *o*-Toluidin mit formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium konnte analysenrein erhalten werden.

$C_7H_7.NH.CH_2.O.SONa + 3H_2O$. Ber. C 36.7, H 6.1, N 5.4, S 12.3, Na 8.8.
Gef. » 36.0, » 5.5, » 5.3, » 12.4, » 8.8.

Die Condensationsproducte von Aminen mit formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium üben ihr Reduktionsvermögen gegenüber Indigosulfosäure erst beim Kochen aus, besonders leicht bei Anwesenheit von Mineralsäuren; bei einigen dieser Körper wird bei Zusatz von Säuren das Reduktionsvermögen sogar schon in der Kälte ausgelöst.

Sie sind in Lösung und in Paste recht beständig, in trockner Form dagegen sehr luftempfindlich und zersetzen sich rasch unter Gelb- bis Roth-Färbung, wobei sie ihre Reduktionskraft einbüßen.

Zu ihrer Darstellung löst man formaldehyd sulfoxylsaurer Natrium in dem gleichen Gewicht Wasser, fügt die molekulare Menge des Amins hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, bis das Amin gelöst ist. Nach dem Erkalten — event. wird etwas eingeengt — scheidet sich das Condensationsproduct krystallisirt aus.

Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd-Hydrosulfit und auf formaldehyd-sulfoxylsaurer Natrium.

2 kg Hydrosulfit fest (ca. 60 pCt. $Na_2S_2O_4$) werden mit 1.26 kg Ammoniak (20-proc.) verrührt und mit 1.2 kg Formaldehyd (40 proc.) versetzt. Die Temperatur steigt von 13° auf 55°. Wenn eine Probe des Reaktionsgemisches Indigosulfosäure in der Kälte nicht mehr reducirt, wird abfiltrirt und im Vacuum zur Trockne verdampft. Man erhält so eine weisse, amorphe Masse, die ein Gemisch von amidomethylschwefligsaurem Natrium mit sulfoxylsaurem Salz darstellt. Das amidomethylschwefligsaure Natrium kann mit Methylalkohol, die freie Säure durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden. Durch fractionirte Fällung mit Methylalkohol wird nach Abtrennung der amidomethylschwefligen Säure die Sulfoxylsäureverbindung rein erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser und fast unlöslich in Methylalkohol. Jed- und Permanganat-Lösungen werden von ihr entfärbt, Natronlauge spaltet kein Ammoniak ab, und beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali erhält man die Isonitritreaction nicht.

Gef. C 10.7, H 2.8, N 4.4, S 25.8, Na 17.7.

Anscheinend denselben Körper erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf formaldehyd-sulfoxylsaurer Salz.

50 g reines formaldehyd-sulfoxylsaurer Natrium werden in 50 ccm Ammoniak (23-proc.) gelöst, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt

und im Vacuum zur Trockne verdampft. Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

$C_3H_{10}NS_3O_8Na_3$. Ber. C 10.2, H 2.8, N 4.0, S 27.2, Na 19.5.
Gef. » 10.5, » 2.6, » 4.1, » 26.6, » 18.5.

Löst man den Körper in Wasser und fällt partiell mit Methylalkohol, so ist im Stickstoffgehalt der einzelnen Fractionen kein Unterschied zu constatiren.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Januar 1905.

189. R. F. Weinland und Hans Schmid:

Ueber Halogendoppelsalze des vierwerthigen Antimons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 21. Februar 1905; vorgetrag. i. d. Sitz. von Hrn. W. A. Roth.)

Vom vierwerthigen Antimon sind bis jetzt folgende Halogendoppelsalze in der Litteratur beschrieben worden: 1. das von Setterberg¹⁾ dargestellte Antimontetrachlorid-Cäsiumchlorid, $SbCl_4 \cdot 2CsCl$, 2. das von Bošek²⁾ erhaltene Kaliumsalz $2SbCl_4 \cdot 3KCl$, 3. das von Weinland und Feige³⁾ beobachtete Bromiddoppelsalz vom Rubidium, $SbBr_4 \cdot 2RbBr$.

Das Setterberg'sche Cäsiumchlorid-Antimontetrachlorid krystallisirt in Octaëdern, die im auffallenden Lichte schwarz sind. Es wurde von Wells und Metzger⁴⁾ aufs neue dargestellt, welche Autoren constatirten, dass es mit Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid isomorph ist; je nach dem Gehalt an Antimonsalz sind die isomorphen Mischungen hell- bis dunkel-grün. Wells und Metzger halten die Vierwerthigkeit des Antimons hierdurch für bewiesen und sie rechnen das Setterberg'sche Cäsiumsalz zu den bekannten Doppelsalzen der vierwerthigen Elemente vom Typus des Kaliumplatinchlorids. Setterberg hatte die Frage, ob das Antimon in seinem Salze vierwerthig ist, noch offen gelassen und es für möglich gehalten, dass es eine Doppelverbindung von drei- und fünfwerthigem Antimon ist. Für die Vierwerthigkeit des Antimons in diesem Salze spricht auch noch seine dunkelviolettblaue Farbe; die Doppelchloride des dreiverthigen Antimons sind bekanntlich farblos, die vom fünfwerthigen schwach grünlich gelb⁵⁾.

1) Oefversigt K. Vedtenskaps Akademiens Förhandlingar, 1882, 6, 27.

2) Journ. chem. Soc. 67, 516 [1895]. 3) Diese Berichte 36, 259 [1903].

4) Amer. chem. Journ. 26, 268 [1901]. 5) Diese Berichte 36, 247 [1903].