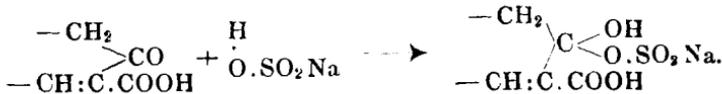


458. H. Bucherer und A. Schwalbe:
Ueber Aldehyd-Bisulfite und Hydrosulfite.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 18. Juli 1906.)

Von den oben genannten Substanzen sind in letzter Zeit die beständigen Verbindungen der Hydrosulfite mit den Aldehyden und Ketonen für die Technik von Wichtigkeit geworden, haben andererseits aber auch zu neuen Erwägungen über die Natur der Aldehyd-Bisulfite, sowie der Bisulfite und Hydrosulfite Anregung gegeben. Schon vor mehreren Jahren war H. Bucherer¹⁾, auf Grund seiner Untersuchungen über die von ihm entdeckten Schwefligsäure-Ester aromatischer Phenole²⁾, dazu gelangt, das Verhalten der Bisulfite in einer Reihe von Fällen durch die Annahme der hypothetischen Formel HO.SO₂Na zu erklären und die Einwirkung von Bisulfit auf einen ketonartigen Körper, die β -Oxy-naphtoesäure, zurückzuführen auf die intermediäre Bildung eines Schwefligsäureesters, gemäss der Formulierung:



Ueber die Constitution der Hydrosulfite sind die Ansichten jedoch noch sehr getheilt. Während z. B. die Moskauer Chemiker Baumann, Thesmar und Frossard, sowie M. Prud'homme der Meinung sind, dass das Hydrosulfit, Na₂S₂O₄, überhaupt keine einheitliche Verbindung, sondern nur ein durch hydrolytische Dissociation entstandenes Gemisch aus NaHSO₃ und NaHSO₂ sei, macht Bernthsen³⁾ mit Recht darauf aufmerksam, dass ein NaHSO₃-haltiges Gemisch in der bekannten Weise mit Zinkstaub reducierbar und durch Alkali neutralisierbar sein müsse, was jedoch thatsächlich nicht zutrifft. Aber selbst wenn man die Existenzfähigkeit der Verbindung Na₂S₂O₄ anerkennt, so herrschen doch noch Meinungsverschiedenheiten bezüglich ihrer Constitution. Bernthsen³⁾ und mit ihm Bazlen⁴⁾ fassen die Hydrosulfite als Salze eines gemischten Anhydrids der schwefligen und der hypothetischen Sulfoxylsäure auf: NaOS.O.SO₂Na, während wir

¹⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Ind. 1, 479 [1902].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 69, 49—91 [1901]; 70, 345—364 [1904]; 71, 433—451 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 1048—1056 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 1057—1068 [1905].

in einer vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchung¹⁾ geneigt sind, eine symmetrische Configuration und eine directe Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen des Hydrosulfits anzunehmen, entsprechend

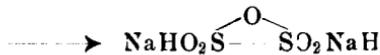
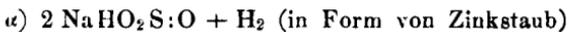
den Formeln $\text{NaO}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ oder $\text{NaHO}_2\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{SO}_2\text{NaH \end{array}$.

Wir möchten an dieser Stelle in aller Kürze nur einige der Gründe anführen, die uns für unsere und gegen die von Bernthsen und Bazlen vertretene Ansicht zu sprechen scheinen:

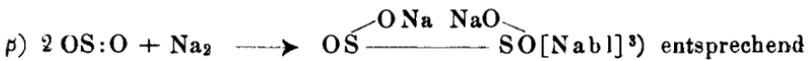
1. Die Entstehung von Anhydrid-artigen Verbindungen unter solchen Reactionsbedingungen, wie sie zur Bildung von Hydrosulfiten führen (also z. B. Behandlung von Bisulfiten mit Zinkstaub in wässriger Lösung), besitzt nur einen sehr geringen Grad von Wahrscheinlichkeit.

2. Die Existenzfähigkeit von Anhydrid-artigen Verbindungen der Formel $\text{NaOS} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ in stark alkalischen Lösungen findet u. E. keine Analogie in den bisher bekannten Thatsachen, sondern steht vielmehr im Widerspruch mit denselben. Es sei in dieser Beziehung übrigens an Bernthsen's²⁾ eigene Feststellungen erinnert, dass »das krystallisirte Natriumhydrosulfit aus seinen Lösungen auch durch Natronlauge ausgesalzen wird und nach den Ermittlungen von M. Bazlen dann in seiner Zusammensetzung nach wie vor der Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.« Man vergleiche dazu auch die Angaben der D. R. P. No. 171362 und 171363, wonach die Darstellung krystallwasserfreier Hydrosulfite durch die Einwirkung hochprocentiger Alkalilauge oder festen Alkalis sogar bei höherer Temperatur erfolgt.

3. Demgegenüber lässt sich die Entstehung von Verbindungen der Constitution $\text{NaO}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ bzw. $\text{NaHO}_2\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{SO}_2\text{NaH \end{array}$ leicht nach folgenden Gleichungen erklären:



gemäss dem bekannten Reducionsvorgang:



¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 17, 1447—1451 [1904].

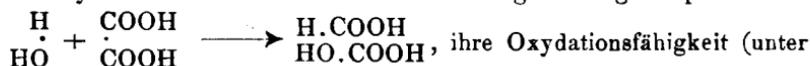
²⁾ loc. cit.

³⁾ Monatsh. für Chem. 1899, 679 ff.

γ) $2 \text{NaO}_2\text{S.OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2\text{S.SO}_2\text{Na}$, analog der Würtz'schen Reaction: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_5\text{C}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ [+ 2 HCl.]

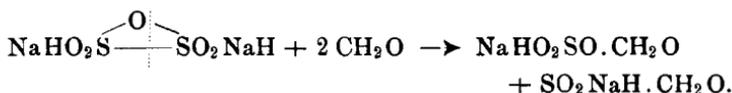
δ) $\text{NaH} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2\text{SH}$ (hypothetisches Sulfoxylat) und $2 \text{NaO}_2\text{SH} \longrightarrow \text{NaO}_2\text{S.SO}_2\text{Na} + \text{H}_2$ ¹⁾ entsprechend $\text{NaH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NaO}_2\text{CH}$ (Natriumformiat) und $2 \text{NaO}_2\text{CH} \longrightarrow \text{NaO}_2\text{C.CO}_2\text{Na}$ (Natriumoxalat) [+ H₂].

Der Parallelismus zwischen dem hypothetischen Sulfoxylat, das bisher noch nicht isolirt werden konnte, und dem Formiat lässt vermuthen, dass das Sulfoxylat eine leicht veränderliche Substanz darstellt, die schon bei niedrigen Temperaturen dieselbe Reaction erleidet, die aus Natriumformiat erst bei höheren Graden (ca. 400°) Oxalat, das Analogon des Hydrosulfits, entstehen lässt. Aber auch der Zerfall der symmetrischen Oxalsäure in 2 ungleichartige Spaltstücke:



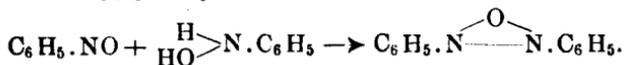
dem Einfluss des Lichtes) zu Kohlensäure, oder der Uebergang ihrer Salze in Carbonate (durch Verschmelzen bei höheren Temperaturen) lässt die weitgehende Analogie zwischen den Verbindungen Kohlensäure, HCO_2Na und $\text{NaO}_2\text{C.CO}_2\text{Na}$ einerseits, Schwefligsäure, HSO_2Na und $\text{NaO}_2\text{S.SO}_2\text{Na}$ anderseits erkennen.

Ferner wird aus dieser Analogie ohne weiteres klar, wie ein symmetrischer Körper, $\text{NaO}_2\text{S.SO}_2\text{Na}$ oder $\text{NaHO}_2\text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2\text{NaH} \end{array}$, bei der Hydrolyse, die hier z. B. unter der Einwirkung des Formalddehyds erfolgt, in 2 ungleichartige Spaltstücke zerfallen kann, wie dies die folgende Gleichung zeigt:



Auch die Entstehung des Hydrosulfits aus Sulfoxylat (+ CH₂O) und Bisulfit gemäss der bekannten Gleichung:

$\text{NaHSO}_3.\text{CH}_2\text{O} + 2 \text{NaHSO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (+ H₂O + CH₂O.NaHSO₃) findet ein Analogon in der Bildung von Azoxybenzol aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin:



Auch hier die Vereinigung zweier ungleichartiger Componenten, von denen die eine die nächst höhere Oxydationsstufe der anderen darstellt, zu einem symmetrischen Condensationsproduct.

¹⁾ Moissan, Compt. rend. 135, 647 ff. [1902].

Experimenteller Theil.

1. Formaldehyd und Formaldehydbisulfit.

Um den Reactionsverlauf des Formaldehydbisulfits mit Aminen¹⁾ quantitativ verfolgen zu können, mussten zunächst die Ausgangskörper, Formaldehyd und Bisulfit, quantitativ bestimmt werden. Bei Bisulfit wurde nach den bekannten Methoden gearbeitet. Zur Bestimmung des Formaldehyds lag die Methode von Blank und Finkenberger²⁾ vor. Als Mittel von drei Bestimmungen wurde ein Gehalt von 36.69 pCt. Formaldehyd gefunden. Da sich Formaldehyd sofort quantitativ mit Bisulfit umsetzt, und die freie formaldehydschweflige Säure auf Congopapier dauernde Blaufärbung hervorruft, sowie in der Kochhitze ziemlich beständig ist, so wird dadurch eine bequeme Titration ermöglicht, die nur auf eine Natriumbestimmung durch *n*-Schwefelsäure hinausläuft: Man titrirt zuerst das Bisulfit mit *n*-Schwefelsäure und kennt nun den Natriumgehalt des Bisulfits; hierbei ist es gleichgültig, ob auch neutrales Sulfit oder freie schweflige Säure vorhanden ist. Nur muss nach einem orientirenden Versuch so viel überschüssiges Bisulfit zu der abgemessenen Menge Formaldehyd gegeben werden, dass letzterer durch den Geruch nicht mehr nachweisbar ist und die Lösung schwach sauer reagirt. Sodann titrirt man mit so viel *n*-Schwefelsäure zurück, bis Congopapier blau gefärbt bleibt. Die störende schweflige Säure kann man eventuell durch Kochen entfernen. Diese Formaldehydbestimmung beruht also im wesentlichen auf folgenden Thatsachen:

1. Formaldehyd + Bisulfit giebt neutral reagirendes Formaldehydbisulfit; 2. Formaldehyd erzeugt mit neutralem Sulfit alkalische Reaction auf Phenolphthaleinpapier, die also zu vermeiden ist (s. o.); 3. Formaldehydbisulfit + eine Spur Schwefelsäure reagirt bleibend sauer auf Congopapier; 4. enthält das Bisulfit überschüssige Schwefligsäure, so ist zu beachten, dass Formaldehyd + Schwefligsäure die auf Congopapier sauer reagirende formaldehydschweflige Säure liefert.

Umgekehrt können diese Beobachtungen zur Beurtheilung einer Bisulfitlauge dienen. Wird diese nämlich mit überschüssigem Formaldehyd versetzt, so wird bei Gegenwart von überschüssiger schwefliger Säure Congopapier blau, bei Anwesenheit von neutralem Sulfit hingegen Phenolphthalein roth gefärbt. Ist das molekulare Verhältniss von Natronlauge zu Schwefligsäure aber genau 1:1, so wird die Reaction durch überschüssigen Formaldehyd gerade genau neutral.

Unsere Titration gestaltete sich folgendermaassen:

¹⁾ s. die voranstehende Abhandlung. ²⁾ Diese Berichte 31, 2979 [1898].

3 ccm Formaldehydlösung wurden mit 8 ccm Bisulfit versetzt, die mit 40.15 ccm *n*-Schwefelsäure titriert waren. Zurücktitriert wurde mit I. 3.45, II. 3.35, III. 3.45 ccm *n*-Schwefelsäure. Das entspricht einem Gehalt von I. 36.70, II. 36.60, III. 36.70 pCt. Formaldehyd, im Durchschnitt 36.66 pCt.

Verglichen wurden diese Resultate mit den nach der Kleber'schen¹⁾ Methode erhaltenen Zahlen.

Der Procentgehalt an Formaldehyd wurde zu 36.78 und 36.66, im Mittel 36.72 bestimmt. Auf demselben Princip wie die Kleber'sche Methode beruht übrigens die Bestimmung von Aldehyden nach S. S. Stadler²⁾.

2. Verhalten des Formaldehyd-bisulfits gegen Diazolösung, Alkalien, Jodlösung und verdünnte Säuren.

Um zu untersuchen, ob eine Bestimmung der in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten ω -Sulfonsäuren mittels Diazolösung bei Gegenwart von Formaldehydbisulfit möglich wäre, wurden 5 ccm einer mit Essigsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ -*n*-Lösung von Formaldehydbisulfit mit $\frac{n}{10}$ -Diazolösung titriert, von der 6.6 und 6.4 ccm verbraucht wurden. Bei der Titration in salzsaurer Lösung wurden 6.6 und 6.6 ccm verbraucht. Es verläuft also die Reaction in einer nicht näher untersuchten Richtung. Die Vermuthung, dass sich Hydrazone bilden, konnte bisher nicht bewiesen werden. Aus den Versuchen aber geht so viel hervor, dass es unmöglich ist, bei Gegenwart von Formaldehydbisulfit ω -Sulfonsäuren mittels Diazolösungen zu titriren. Gegen Jodlösung ist eine mit Essig- oder Mineral-Säure versetzte Lösung von Formaldehydbisulfit beständig; erst nach ca. 5 Minuten langem Stehen verschwindet die Blaufärbung, die jedoch beim nächsten Tropfen Jodlösung wieder auftritt.

In der Kälte scheint Formaldehydbisulfit gegen verdünnte Natronlauge beständig zu sein. Versetzt man nämlich 10 ccm einer $\frac{n}{10}$ -Formaldehydbisulfitlösung mit 10 ccm *n*-Natronlauge und säuert darauf an, so tritt schon beim ersten Tropfen Jodlösung Blaufärbung ein. Allerdings lässt dieser Versuch den Einwand zu, dass auf Zusatz von Säure sich das vorher gespaltene Formaldehydbisulfit wieder zurückgebildet hat, ebenso wie die angebliche quantitative Entstehung des Formaldehydbisulfits aus Formaldehyd und neutralem Sulfit, unter Bildung von Natronlauge, trotz der scheinbar dafür sprechenden titrimetrischen Ergebnisse (Stadler, l. c.) nicht mit Sicherheit für die Beständigkeit gegen Alkali in's Feld geführt werden kann.

Beim Kochen mit Natronlauge wird das Formaldehydbisulfit aufgespalten, wobei der Formaldehyd entweicht, sodass sich also hier kein Gleichgewicht herstellen kann.

10 ccm $\frac{n}{10}$ -Formaldehydbisulfitlösung wurden mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge bis zur Siedehitze erwärmt und verbrauchten nach dem Ansäuern 13.4 ccm, nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen 17.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

Die Wirkung der Concentration der zugesetzten Natronlauge geht aus folgendem Versuch hervor:

¹⁾ Centralblatt 1904, I, 1108.

²⁾ Centralblatt 1904, I, 1169.

10 ccm $\frac{1}{10}$ -Formaldehydbisulfitlösung, mit 10 ccm *n*-Natronlauge lösung versetzt, verbrauchten nach kurzem Aufkochen 13.8 ccm, mit 20 ccm *n*-Natronlauge lösung 17.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Es fehlten also noch 30 bzw. 15 pCt. der angewandten Schwefligsäure. Jedoch auch nach längerem Kochen und beim Arbeiten mit concentrirten Natronlauge n konnte nicht alle Schwefligsäure titrirt werden. Es muss bei dieser Operation entweder die schweflige Säure oxydirt werden oder nicht aller Formaldehyd entwichen sein, sodass eine nachträgliche Wiedervereinigung der Spaltstücke möglich war (vergl. hierzu die Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard ¹⁾, sowie von Ruff und Jerock ²⁾). Dass der zu geringe Befund an Schwefligsäure hauptsächlich auf das Arbeiten an der Luft zurückzuführen sei, war schon vermuthet und deshalb Bisulfit für sich allein mit Natronlauge gekocht und titrirt worden.

10 ccm einer Bisulfitlösung, entsprechend 47.30 und 47.25 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, wurden mit 20 ccm *n*-Natronlauge 1 Stunde gekocht und verbrauchten darnach I. 43.7, II. 43.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, also waren hier ca. 8 pCt. der Schwefligsäure durch Jodlösung nicht mehr nachweisbar.

Ferner wurden 10 ccm obiger Bisulfitlösung mit einem Ueberschuss von Calciumhydroxyd versetzt und $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, in der Erwartung, dass ein unlösliches, schwefligsaures Salz weniger leicht oxydirt würde. Jedoch wurden auch hier (in 2 Versuchen) nur 43.0 und 41.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verbraucht. Wie jedoch aus dem folgenden Versuch hervorgeht, scheint ausser der Luft auch der Formaldehyd am Verschwinden der Schwefligsäure theiligt zu sein:

5 ccm Bisulfitlösung (= 24.9 und 25.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung) wurden mit einem Ueberschuss von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und sodann mit mehr als der theoretischen Menge Formaldehyd versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht und titrirt: I. 16.2, II. 18.6 ccm $\frac{1}{10}$ Jodlösung.

3. Benzaldehyd-Bisulfit.

26.5 g Benzaldehyd wurden mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Bisulfitlösung zusammengemischt. Die Reaction der Masse war jedoch nach einiger Zeit auf Lackmuspapier noch stark sauer; auch liess sich durch den Geruch schweflige Säure deutlich wahrnehmen: diese wurde nun mit Jodlösung titrirt. Anwesendes Benzaldehyd-Bisulfit stört nicht, indem nämlich die Blaufärbung erst nach einigen Secunden verschwindet. Ist somit Benzaldehyd-Bisulfit auch nicht so beständig wie Formaldehyd-Bisulfit, so wird es doch nur äusserst langsam durch Jodlösung oxydirt.

Es wurde bei zwei Versuchen ermittelt, dass 7.9 und 8.0 pCt. des angewandten Bisulfits nicht in Reaction getreten waren. Andererseits war aber der Benzaldehyd vollkommen verschwunden. Diese Feststellung liess vermuthen, dass der Benzaldehyd zu ca. 8 pCt. durch Benzoësäure verunreinigt sei. Dies wurde in der That durch folgende Versuche bestätigt:

¹⁾ Bulletin de la Soc ind. de Muhlhouse 74, 348 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 409 [1905].

Zuerst wurde $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Benzaldehyd + 2.12 g (= 8 pCt. Ueberschuss) mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, mit Wasser ausgewaschen und mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Bisulfitlösung versetzt. Hierbei trat alles Bisulfit in Reaction, und das Endproduct reagirte neutral. Dasselbe Resultat wurde bei einem zweiten Versuche erzielt, bei dem zur Bisulfitlösung, vor der Zugabe von $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1.7 g NaHCO_3 = 8 pCt. von $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. hinzugefügt wurde. Auf Grund dieser Beobachtungen lässt sich der Procentgehalt von Benzaldehyd bestimmen, wenn ein Gemisch von Benzaldehyd, Benzoëssäure und Benzylalkohol vorliegt: Man mischt ungefähr molekulare Mengen Benzaldehyd und Bisulfitlösung von bekanntem Gehalt und titirt die nicht gebundene schweflige Säure mit Jod zurück. 1 Molekül gebundene schweflige Säure entspricht alsdann 1 Molekül Benzaldehyd. Natronlauge zersetzt Benzaldehyd-Bisulfit schon in der Kälte unter Abscheidung von Benzaldehyd. Die freie Säure ist nicht beständig. Die Bindung zwischen Benzaldehyd und Bisulfit ist also viel schwächer als die zwischen Formaldehyd und Bisulfit. Das Baryumsalz der Bisulfitverbindung ist schwer löslich.

Formaldehyd-Hydrosulfit.

Die hier zu beschreibenden Versuche, die nur über die Möglichkeit einer Condensation des Formaldehyd-Hydrosulfits mit Aminen Aufschluss geben sollten, waren bereits abgeschlossen ¹⁾, als die Veröffentlichungen von Baumann, Thesmar und Frossard ²⁾, sowie Bernthsen, Bazlen, Reinking, Dehnel und Labhardt ³⁾ erschienen, die nähere Angaben über die Anlagerung von Formaldehyd an Hydrosulfit euthalten. Nach deren Untersuchungen stellt Hydrosulfit N. F. keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch zweier Verbindungen vor. Die Ergebnisse der Titration des Hydrosulfits N. F. mit Jod in saurer oder neutraler Lösung und die nicht über 57 pCt. der Theorie steigende Ausbeute an Nitril würden damit übereinstimmen, da die Chemiker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik fanden, dass zwar die Formaldehyd-Sulfoxylate sich mit aromatischen Aminen umsetzen, nicht aber die entstandenen Condensationsproducte weiter mit Cyankalium.

4. Titration des Hydrosulfits N. F. mit Schwefelsäure und Jodlösung.

Da die formaldehydschweflige Säure gegen verdünnte Mineralsäuren beständig ist und gegen Congo sauer reagirt, so könnte neben dieser Säure das Natriumsalz einer unbeständigen und gegen Congo neutralen Säure durch Schwefelsäure titirt werden. Es zeigte sich jedoch, dass schon der zehnte

¹⁾ Vergl. H. Bucherer und A. Schwalbe, Zeitschr. für angew. Chem. 17, 1447 [1904].

²⁾ Revue générale des mat. col. 8, 353 [1904].

³⁾ Diese Berichte 38, 1048 ff. [1905].

Theil ¹⁾ der dem (durch Analyse festgestellten) Natrium entsprechenden Schwefelsäure genügte, um auf Congopapier Blaufärbung hervorzurufen, dass also die frei werdende Säure, wenn auch vielleicht erst in einer gewissen Concentration, stark saure Eigenschaften zeigt und beständig ist, da auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit (auf Congo) sauer blieb.

Zur Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung wurde eine Lösung von 27.86 g Hydrosulfit N. F. in 100 ccm Wasser verwendet; davon verbrauchten:

10 ccm a) 29.25 und b) 29.40 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung;

10 ccm, mit Natriumacetat versetzt,

a) 29.00 und b) 29.25 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung;

10 ccm + 10 ccm *n*-HCl

a) 29.80 und b) 29.45 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung;

10 ccm + 20 ccm *n*-CH₃.COOH

a) 29.75 und b) 29.65 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

Da Formaldehyd-Bisulfit in saurer oder neutraler Lösung durch Jod nicht oxydirt wird (s. o.), so würde von dem im Hydrosulfit N. F. vorliegenden Gemisch nur das formaldehyd-sulfoxylsaure Natrium oxydirt werden und zwar gemäss den Feststellungen der Moskauer Chemiker unter den oben angegebenen Bedingungen zu Sulfat. Somit sollte 1 Molekül Hydrosulfit N. F. 4 Atome Jod, also die bei den einzelnen Versuchen angewandte Menge von ca. $\frac{1}{1000}$ Molekül etwa 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verbrauchen. Thatsächlich wurden aber nur ca. 30 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verbraucht, das ist nur $\frac{3}{4}$ der Theorie. Man könnte daraus schliessen, dass die Zusammensetzung des Hydrosulfits N. F. nicht dem molekularen Verhältniss 1 NaHSO₂.CH₂O + 1 NaHSO₃.CH₂O (= 4 + 4), sondern dem Verhältniss 3 (NaHSO₂.CH₂O) + 5 (NaHSO₃.CH₂O) entspricht, was mit den weiter unten mitgetheilten Versuchsergebnissen sich wohl vereinbaren liesse.

Im übrigen ist die Annahme der Moskauer Chemiker, dass das Formaldehyd-Sulfoxylat bis zu Schwefelsäure oxydirt wird, unter Bedingungen, unter denen Formaldehyd-Bisulfit, das doch bei der Oxydation vermuthlich die Zwischenstufe bilden wird, unverändert bleibt, nicht so ganz selbstverständlich.

5. Einwirkung von aromatischen Aminen auf Hydrosulfit N. F.

Als Molekulargewicht für das Hydrosulfit N. F. wurde zunächst die aus der Formel Na₂S₂O₄ + 2 CH₂O berechnete Zahl 234 angenommen. In Folge der Anwesenheit von 2 Molekülen CH₂O im Molekül Hydrosulfit N. F. müssten 2 Moleküle Amin in Reaction treten. Die Bestimmung des nicht mit Hydrosulfit N. F. condensirten Amins wurde in der schon von uns beschriebenen Weise ausgeführt. 46.8 g Hydrosulfit N. F. = $\frac{234}{5}$, in 150 ccm Wasser gelöst, wurden mit $37.2 = \frac{2 \cdot 93}{5}$ g Anilin bei Zimmertemperatur durchgerührt. Nach 28 Stunden wurden noch 6.33 g Anilin bestimmt, woraus sich für Hydrosulfit

¹⁾ Unsere frühere Annahme (l. c.) beruht, wie wir nachträglich bemerkten auf einer falschen Auswerthung unserer Analysenzahlen.

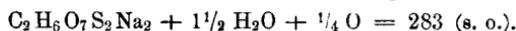
N. F. das Molekulargewicht 282 berechnet. [Hierauf wurden noch 10.2 g Hydrosulfit N. F. zugegeben. Nach 22 Stunden wurden 4.23 g Anilin bestimmt; eine weitere Abnahme konnte aus unbekanntem Gründen auch nach ca. 2 Monaten nicht festgestellt werden. Das Molekulargewicht würde auf Grund der letzten Zahl 321 betragen.]

Ein zweiter Ansatz mit 46.8 g Hydrosulfit N. F. und 37.2 g Anilin wurde mit 100ccm Wasser bei 45° durchgerührt. Nach 18 Stunden wurden noch 6.44 g Anilin gefunden; nach dieser Zahl würde das Molekulargewicht 283 betragen. Die Werthe 282 und 283 für das Hydrosulfit N. F. würden auch mit den durch die Analyse gefundenen Werthen gut übereinstimmen. Nimmt man an, dass das molekulare Verhältniss nicht 4:4 (= 1:1), sondern 3:5 ist (s. o.), so wäre auf 4 Moleküle Hydrosulfit N. F. 1 Atom Sauerstoff und auf 1 Molekül Hydrosulfit N. F. $\frac{1}{4}$ Atom Sauerstoff aufgenommen worden. Die Zahlen 282 und 283 lassen also zurückschliessen auf die Zahl 283 (oder 282) — 4 = 279, d. h. das durch Eindampfen in vacuo erhaltene Hydrosulfit N. F. hatte etwa die Zusammensetzung:



was sinngemäss in obiger Weise zu deuten ist.

0.2300 g Sbst.: 0.071 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.2648 g Sbst.: 0.0835 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.2719 g Sbst.: 0.0835 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.289 g Sbst.: 0.1502 g Na₂SO₄. — 0.299 g Sbst.: 0.1561 g Na₂SO₄.



Ber. C 8.48, H 3.18, Na 16.25.

Gef. » 8.42, 8.60, 8.37, » 3.57, 3.71, 3.62, » 16.85, 16.92.

Beim letzten Ansatz schied sich das Condensationsproduct bald in Form von unregelmässig geformten, atlasglänzenden Blättchen ab, die abgesaugt und mit Aether nachgewaschen wurden. Die Krystalle sind gegen Luft sehr empfindlich und färben sich leicht gelb.

0.2203 g Sbst.: 0.0745 g Na₂SO₄. — 0.3906 g Sbst.: 21.2 ccm N (15°, 752 mm). — 0.1654 g Sbst.: 0.0679 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₅N₂S₂Na₂ + 2 H₂O. Ber. Na 10.50, N 6.39, H 4.56.

Gef. » 10.96, » 6.30, » 4.55.

Weiteres s. Reinking, Dehnel und Labhardt (l. c.).

Zur Ueberführung des gebildeten Reactionsproductes in das Nitril wurden, nach 10-stündigem Erwärmen von 48 g Hydrosulfit N. F. und 37.2 g Anilin in wässriger Lösung, 22 g Cyankalium, die 30.4 g Anilin entsprechen, zugegeben und die Temperatur während einer halben Stunde auf 80° gesteigert. Hierbei fand eine starke Ammoniakentwicklung statt, und weisse Krystalle fielen reichlich aus, während nur eine geringe Abscheidung des Nitriles (9 g) beobachtet werden konnte. Die Krystalle krystallisiren aus Benzol in über einander liegenden, zerklüfteten Tafeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 133—135° schmolzen. Sie entwickeln beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge lebhaft Ammoniak, lösen sich leicht in verdünnten Säuren und stellen so nach allen ihren Eigenschaften das Amid des Phenylglycins dar. Ausbeute an Amid 15 g.

Die Versuche, die starke Alkalität durch Zusatz von Magnesiumsulfat und Chlorammonium aufzuheben, führten bei letzterem zum Ziel, sodass die Nitrilausbeute auf 22 g = 49 pCt. stieg und nur ca. 10 g Amid gefunden wurden.

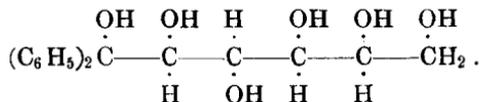
Ueber die Condensationsproducte aus *o*-Toluidin und Monomethylanilin siehe unsere Mittheilung in der Zeitschr. für angew. Chem. (l. c.), sowie Reinking, Dehnel und Labhardt (l. c.).

459. C. Paal und Franz Hörnstein: Synthetische Versuche mit *d*-Glykonsäure. II.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Acetyl-*d*-glykonsäurelacton, die zur Synthese eines 1.1-Diphenyl-hexits, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, führte. Wenn bei der Acetylierung der *d*-Glykonsäure und der nachfolgenden Einwirkung des Grignard'schen Reagens auf das entstandene Acetolacton keine sterische Umlagerung stattgefunden hatte, so musste der neue Hexit dieselbe räumliche Configuration besitzen, wie sie in der *d*-Glykonsäure bzw. der *d*-Glykose vorhanden ist. Die neue Verbindung ist dann, wie schon in der ersten Mittheilung angegeben, 1.1-Diphenyl-*d*-sorbit,



Wenn auch ein directer Beweis für diese Auffassung zur Zeit nicht gegeben werden kann, so spricht doch dafür die starke optische Activität, welche die des Traubenzuckers und der *d*-Glykonsäure erheblich übertrifft, und ferner die Thatsache, dass erfahrungsgemäss in der Reihe der einfachen Zuckerarten und ihrer Derivate, wie aus den glänzenden Untersuchungen E. Fischer's mit Sicherheit hervorgeht, bei chemischen Reactionen, die sich unter 100° vollziehen, die ursprünglich vorhandene, sterische Configuration erhalten bleibt, so weit nicht die asymmetrischen Carbinolgruppen durch die Reaction selbst betroffen werden. So bleibt z. B. bei der Oxydation der Aldosen zu den entsprechenden Mono- und Di-Carbonsäuren die geometrische Anordnung der asymmetrischen Gruppen unverändert, ebenso beim Ab-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1361 [1906].