

es die leichte Isolierung zweier wertvoller Substanzen, des Kreatinins und der Fleischmilchsäure, neben der Inosinsäure ermöglicht. Ein Ersatz des absoluten Alkohols bei der Erschöpfung des Fleischextraktes gegen 95-prozentigen, den Levene und Jacobs empfehlen, ist geradezu schädlich. Denn es dauert länger, bis der Fleischextrakt bröckelig wird, und es gehen nicht unerhebliche Mengen des inosinsauren Kaliums durch die Löslichkeit in verdünntem Spiritus verloren.

**542. A. Binz und E. Isaac:
Rongalitsäure, Basen und Formaldehyd.**

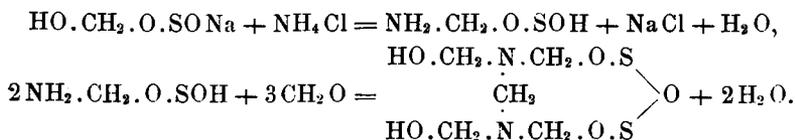
[5. Mitteilung über Hydrosulfit¹⁾ aus dem Chem. Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908; vorgetragen in der Sitzung am 12. Oktober von Hrn. A. Binz.)

Rongalit nennt die Badische Anilin- und Sodafabrik das formaldehydsulfoxylsaure Natrium, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2$; dieser Handelsname (rongeage = Ätze im Zeugdruck) ist sehr bezeichnend und soll hier der Kürze halber nebst dem entsprechenden für die freie Säure angewandt werden.

Reinking, Dehnel und Labhardt²⁾ erhielten aus Rongalit und Toluidin ein Kondensationsprodukt der Formel $\text{C}_7\text{H}_9 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SONa}$ und ähnliche Körper mit Hilfe von Anilin und Ammoniak. Ganz andere Produkte entstehen, wenn man an Stelle der freien Basen ihre Chlorhydrate anwendet und gleichzeitig Formaldehyd zusetzt. Das Natrium tritt mit dem Chlor aus, es bildet sich also primär eine Verbindung der Rongalitsäure und der betreffenden Base. Diese reagiert mit dem Formaldehyd unter Bildung eines Niederschlages.

Der mit Salmiak entstehende reduziert in der Wärme Indigocarmin und ist eine luftbeständige Sulfoxyilverbindung $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2$. Beim Erhitzen mit wäßrigem Alkohol tritt Autoxydation und Ausscheidung der krystallinischen, aminomethylschwefligen Säure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$, ein, die Reinking, Dehnel und Labhardt beschrieben haben. Danach kann man folgende Reaktionen annehmen:



Der Ringschluß ist allerdings hypothetisch, auch läßt sich die Molekulargröße leider nicht feststellen, da die Substanz in keinem Solvens ohne

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3855 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1077 [1905].

Zersetzung löslich ist. Ringbildung wie bei dem aus Salmiak und Formaldehyd entstehenden Hexamethylenetetramin kommt nicht in Betracht, denn letzteres reagiert mit Rongalitsäure nicht.

Mit Anilinsalz, Rongalit und Formaldehyd erhält man momentan eine derartige Ausscheidung, daß das wäßrige Reaktionsgemisch erstarrt. Die Analysen deuten auf die Formel $C_{25}H_{28}N_4S_2O_4$, indessen ist die Einheitlichkeit hier zweifelhaft, da primär aus Anilinsalz und Formaldehyd Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol entsteht, der bekanntlich zur Bildung komplizierterer Körper Veranlassung geben kann.

Mit den Salzen anderer primärer und sekundärer Basen ergab sich die Schwierigkeit, daß Formaldehyd auch ohne Rongalit Niederschläge liefert. Trotzdem sind auch dann die Reaktionen für Rongalitsäure sehr charakteristisch, indem letztere in ganz unlöslicher Form in die Niederschläge eintritt, was die anderen Säuren des Schwefels unter analogen Umständen nicht tun. Ob sich dabei, wie oben angenommen, eine Neigung zu anhydrischen Ringschlüssen geltend macht, wird vielleicht die weitere Untersuchung lehren.

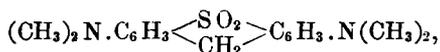
Weniger charakteristisch, aber immerhin erwähnenswert, ist die Reaktion, welche eintritt, wenn man Rongalit ohne Formaldehyd mit salzsaurem Anilin erwärmt. Es entsteht eine Base $C_{27}H_{32}N_4S_2O_3$, die kein Reduktionsvermögen mehr hat, und über die sich einstweilen nichts anderes sagen läßt, als daß sie durch Acetylieren in ein Diaminodiphenylmethan-Derivat übergeht.

In auffallendem Gegensatz zu Salmiak und Anilinsalz in ihrem Verhalten zu Rongalit und Formaldehyd steht salzsaures Dimethylanilin. Es liefert in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch eine prachtvoll krystallisierende Base $CH_2SO_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Das Reduktionsvermögen der Rongalitsäure ist verschwunden, was vorauszusehen war, da sie bei längerem Stehen ebenso wie beim Erwärmen stets zerfällt. Merkwürdig aber ist es, daß der Schwefel nicht etwa in einer der zu erwartenden Zerfallsformen, der formaldehydschwefligen Säure oder der Formaldehyd-thioschwefelsäure am Dimethylanilin gebunden erscheint. Vielmehr ist er unabsplattbar in die Base eingetreten, so daß letztere selbst nach zweitägigem Kochen mit rauchender Salzsäure sowohl wie mit alkoholischem Kali zu etwa 80 % unverändert regenerierbar ist. Die Base scheint demnach ein Sulfon zu sein. Es ist der dritte derartige Fall auf dem Hydrosulfitgebiet: Natriumhydrosulfit gibt mit Dimethylsulfat Dimethylsulfon, $(CH_3)_2SO_2$ ¹⁾, mit Benzylchlorid Benzylsulfon, $(C_7H_7)_2SO_2$ ²⁾.

¹⁾ A. Binz, diese Berichte **37**, 3549 [1904].

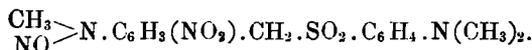
²⁾ E. Fromm und Palma, diese Berichte **39**, 3318 [1906].

Was die weitere Struktur der neuen Base angeht, so ist man versucht, zunächst an ein Derivat des Diphenylmethans zu denken. Ein Sulfon dieser Art ist bekannt. Es ist das aus Tetramethyldiamino-diphenylmethan und rauchender Schwefelsäure entstehende¹⁾ Tetramethyldiamino-diphenylmethansulfon,



welches sich nur um 2 Wasserstoffatome von unserer Substanz unterscheidet, ihr im übrigen in der Beständigkeit gleich und sogar im Schmelzpunkt nahe kommt. Indessen muß unsere Base anders gebaut sein. Denn einmal läßt sie sich aus salzsaurem Tetramethyldiamino-diphenylmethan und Rongalit nicht gewinnen. Zweitens waren alle Versuche, durch Oxydation zu Carbinolderivaten und weiter zu gefärbten Diphenylmethanderivaten zu kommen, erfolglos. Demnach kann kein Abkömmling des Diphenylmethans vorliegen, wir möchten vielmehr einstweilen die Formel eines Tetramethyldiamino-benzylphenylsulfons, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, aufstellen.

Eine aus der Base mit Nitrit entstehende gelbe Nitro-nitrosoverbindung läßt sich demnach so formulieren:



Die Stellung der Nitrogruppe ist willkürlich gewählt.

Sollte es gelingen, die mitgeteilten Reaktionen in ihren Einzelheiten aufzuklären, so dürfte damit neues Material zur Strukturfrage des Hydrosulfits und seiner Derivate gewonnen sein.

Experimentelles.

1. Rongalit, Formaldehyd und Salmiak.

5.4 g Salmiak in 15 ccm Wasser geben mit 17 g Rongalit in 10 ccm Wasser und 10ccm technischer Formaldehyd-Lösung nach einigen Minuten unter Selbsterwärmung eine weiße, pulverige Substanz. Die Ausbeuten schwanken nach dem Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen auf Ton zwischen 5 und 10 g. Zwischen 135° und 140° erfolgt Zersetzung. Indigcarmin wird beim Erwärmen reduziert. Das Reduktionsvermögen geht an der Luft nicht verloren; mitunter aber wird die vollkommen trockne Substanz durch Selbstzerersetzung gallertartig und stößt Schwefeldioxyd aus, was manchmal bereits einige Stunden nach der Darstellung, manchmal aber erst Tage und Wochen

¹⁾ Farbwerke Meister, Lucius & Brüning, diese Berichte 24, Ref. 379 [1891]. Vergl. F. Sachs, diese Berichte 33, 965 [1900].

später, und zwar auch im geschlossenen Gefäß, eintritt. Es scheint eine ähnliche Autoxydation zu sein, wie sie Hydrosulfit in wäßriger Lösung erleidet.

Die Substanz löst sich leicht in warmem Wasser, wird dabei aber vollkommen zersetzt; auch aus anderen Lösungsmitteln läßt sie sich nicht umkrystallisieren. Die Analyse ergab:

Aschengehalt 0.7%. — 0.2383 g Sbst.: 0.2194 g CO₂, 0.1022 g H₂O. — 0.2613 g Sbst.: 0.2414 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.2577 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 769 mm). — 0.2277 g Sbst. mit Jodlösung oxydiert und mit BaCl₂ gefällt: 0.4392 g BaSO₄. — 0.1903 g Sbst. mit rauchender Salpetersäure erwärmt: 0.3690 g BaSO₄.

C₅H₁₂O₅N₂S₂. Ber. C 24.56, H 4.95, N 11.49, S 26.25.

Gef. » 25.20, 25.11, » 4.97, 4.79, » 11.17, » 26.48, 26.62.

Eine Schwefelbestimmung durch Verschmelzen mit Soda und Salpeter gab nur 23.3%, da sich, wie der Geruch auch zeigte, offenbar etwas Substanz verflüchtigt hatte. Daß der Schwefel als Sulfoxylat-Schwefel vorhanden ist, ergab die Titration mit Jod in salzsaurer Lösung: 0.2149 g Sbst.: 61.66 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, entsprechend 23.00% Sulfoxylat-Schwefel. Die berechnete Menge ist 26.2%, was auf geringfügige Oxydation schließen läßt.

Dampft man die Substanz mit Wasser ein, so hinterbleibt ein schwach gelbes Öl, das nach 2—3 Tagen krystallinisch erstarrt ist und einstweilen nicht untersucht wurde.

5 g der Substanz wurden in 150 ccm siedendem Alkohol suspendiert und dann mit 15 ccm Wasser versetzt, wobei sich die Substanz löste. Beim Erkalten krystallisierten 1.5 g aminomethylschweflige Säure aus. Schmp. 193°.

0.1303 g Sbst.: 0.0527 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1400 g mit Soda-Salpeter geschmolzen: 0.2989 g BaSO₄.

CH₅NSO₃. Ber. C 10.80, H 4.54, N 12.64, S 28.86.

Gef. » 11.03, » 4.57, » 13.29, » 29.32.

2. Rongalit, Formaldehyd und Anilinsalz.

Versetzt man 25 g Rongalit in 30 ccm Wasser mit 11 ccm Formaldehydlösung und 19 g salzsaurem Anilin in 30 ccm Wasser, so erstarrt das Gemisch fast momentan unter Selbsterwärmung zu einer weißen Masse. Der Niederschlag, dessen Menge 28 g beträgt, färbt sich indes bald gelb, auch wenn man ihn abfiltriert und trocknet. Nur wenn man ihn sehr schnell scharf absaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther wäscht, sofort auf Ton und dann in einen dunkeln Exsiccator bringt, gelingt es, ihn einigermaßen weiß zu erhalten. Da die Substanz mit allen Lösungsmitteln verschmiert, war ein Umkrystallisieren nicht möglich. Schmp. 138—142°.

0.1137 g Sbst.: 0.2458 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1330 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 756 mm). — 0.1553 g Sbst.: 0.1421 g BaSO₄.

C₂₅H₂₈N₄S₂O₄. Ber. C 58.54, H 5.50, N 10.96, S 12.51.
Gef. » 58.96, 59.03, » 5.75, 5.63, » 10.10, 9.90, » 12.60.

Andere, ebenso dargestellte Proben zeigten einen bedeutend geringeren Kohlenstoffgehalt, so daß wir wenig Wert auf diese Formel legen. Beim Titrieren mit Jod in saurer Lösung verbrauchten 0.1178 g Sbst.: 14.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Lösung und gaben darauf 0.1098 g Bariumsulfat, entsprechend 9.94 % Sulfoxylat-Schwefel und 12.8 % Gesamtschwefel. Auch hier also ist geringe Oxydation eingetreten. Die Substanz entfärbt in der Wärme Indigcarmin mit Leichtigkeit.

Aus den oben angegebenen Mengen Formaldehyd und Anilinsalz ohne Rongalit entsteht bekanntlich Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol, H₂C.C₆H₄.NH, der sich durch Alkali aus der Lösung ausfällen läßt.

Das Chlorhydrat dieser Substanz gibt schon in der Kälte mit Rongalit ebenfalls den Körper C₂₅H₂₈N₄S₂O₄, wonach jener Alkohol als Zwischenprodukt der Reaktion erscheint. Unsere Substanz löst sich in Salzsäure. Alkali fällt einen schwefelfreien Körper aus, dessen Reinigung uns noch nicht gelungen ist.

Formaldehyd und Rongalit geben auch mit den Chlorhydraten anderer Basen Niederschläge, die sich rasch verfärben, und zwar werden die aus den Toluidinen gelb, der aus Benzidin erhaltene braun, und der des β -Naphthylamins rot. Etwas haltbarer scheint das Produkt des Monomethyl-anilins zu sein.

3. Rongalit und Anilinsalz ohne Formaldehyd.

In konzentrierter Lösung entsteht ein amorpher, bald gelb werdender Niederschlag, den wir einstweilen nicht untersuchten. Anders verläuft die Reaktion, wenn man 25 g Rongalit und 19 g Anilinsalz in 60 ccm Wasser gelöst, ins siedende Wasserbad setzt: Plötzliche Trübung und schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd. Nach 2 Minuten filtriert man, um kleine Mengen eines schwarzen Öles zu entfernen; nach weiterem 20 Minuten langem Erwärmen des Filtrates weiße, pulverige Ausscheidung. Ausbeute nach dem Waschen mit wenig Wasser und Alkohol etwa 12 g. Wenn man rasch und gründlich trocknet, bleibt die Substanz weiß, anderenfalls färbt sie sich gelb. Indigcarmin wird auch beim Kochen nicht reduziert. Die Substanz ist zwar etwas in Wasser löslich, läßt sich aber nicht umkristallisieren. Schmp. 159–160°.

Aschefrei. — 0.1609 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0739 g H₂O. — 0.1956 g Sbst.: 0.4054 g CO₂, 0.0985 g H₂O. — 0.2562 g Sbst. mit Soda-Salpeter:

0.2043 g BaSO₄. — 0.2332 g Sbst.: 0.1845 g BaSO₄. — 0.1545 g Sbst.: 13.5 ccm N (22.5°, 775 mm). — 0.1498 g Sbst.: 12.5 ccm N (22.5°, 770 mm).

C₂₇H₃₂N₄S₂O₆. Ber. C 56.60, H 5.6, N 9.8, S 11.20.
Gef. » 56.75, 56.52, » 5.1, 5.6, » 10.0, 9.6, » 10.95, 10.86.

Beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure entsteht ein brauner Farbstoff. In heißem Anilin löst sich die Substanz unter Zersetzung. Beim Eindampfen mit Salzsäure hinterläßt sie eine rote, krystallinische Masse. Durch Erhitzen von kleinen Mengen — je etwa 0.3 g — der Substanz mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und 15 ccm Wasser entsteht Diacetyldiamino-diphenylmethan. Glänzende Krystallblättchen vom Schmp. 228°, denen trotz wiederholten Umkrystallisierens aus verdünntem Alkohol Schwefel anhaftet, aus welchem Grunde wohl der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde.

0.1612 g Sbst.: 0.4203 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₁₇H₁₈N₂O₂. Ber. C 72.29, H 6.42.

Gef. » 70.89, » 6.27.

Salzsaures *o*-Toluidin verhält sich beim Erwärmen mit Rongalit ganz ähnlich wie Anilinsalz, *p*-Toluidinsalz dagegen gibt Rotfärbung, und erst nach 12 Stunden eine Ausscheidung, die sich nicht acetylieren ließ.

4. Tetramethyldiamino-benzylphenylsulfon.

48.4 g Dimethylanilin werden in 42 ccm konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser gelöst und mit 35 g Rongalit in 16 ccm Formaldehydlösung und 50 ccm Wasser versetzt. Etwa ausgeschiedenes Dimethylanilin löst man durch geringen Salzsäure-Zusatz. Dann wird 25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei scheiden sich Krystalle aus. Zur Mutterlauge gibt man zweckmäßig noch einige ccm Formaldehyd und läßt sie zwei Tage stehen. Setzt man dann Soda zu, so zeigt sich kein Dimethylanilin mehr, sondern eine feste, weiße Base, die mit den zuerst erhaltenen Krystallen identisch ist und sich aus Alkohol oder Benzol umkrystallisieren läßt. Lange Nadeln, Schmp. 199°. Ausbeute 80 % der Theorie. Aschefrei. Reduziert Indigcarmin nicht, verbraucht in salzsaurer Lösung kein Jod. Dieselbe Base wurde erhalten, als an Stelle von technischem Rongalit reines, aus Wasser umkrystallisiertes Formaldehydsulfoxylat genommen wurde.

0.1494 g Sbst.: 0.3505 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 0.4691 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1440 g Sbst. mit Soda-Salpeter: 0.1046 g BaSO₄. — 0.1500 g Sbst.: 11.7 ccm N (17°, 767 mm).

C₁₇H₂₂N₂SO₂. Ber. C 64.24, H 6.96, N 8.82, S 10.05.

Gef. » 63.98, 64.13, » 6.51, 6.81, » 9.16, » 9.97.

Das Nitro-nitroso-derivat wurde in mehreren Portionen aus je 2 g Base in 50 ccm 10-prozentiger Salzsäure und 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter Eiskühlung dargestellt. Die alsbald bemerkbare Reaktion ist nach einstündigem Stehen beendet. Das ausgefallene gelbe Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert, ließ sich aber selbst bei wiederholtem Umlösen nicht in einwandfrei einheitlichen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 170°, und nach dem zu hohen Kohlenstoffgehalt der Analyse könnte es scheinen, als hafte der Substanz trotz der vorsichtigen Darstellung hartnäckig etwas unveränderte Base an.

0.1151 g Sbst.: 0.2192 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 0.0541 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 766 mm). — 0.1775 g Sbst. mit Soda-Salpeter: 0.1110 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈N₄SO₄. Ber. C 50.74, H 4.79, N 14.84, S 8.47.

Gef. » 51.94, » 5.27, » 14.68, » 8.59.

Die Neigung zur Salzbildung ist geringer als bei der ursprünglichen Base.

Der Badischen Anilin- & Sodafabrik sagen wir für die liberale Überlassung von Rongalit unseren verbindlichsten Dank.

543. S. P. L. Sørensen: Über Allyl-hippursäure, ein bequemes Material zur Darstellung von γ, δ -disubstituierten α -Amino-*n*-valeriansäuren.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1908.)

Anlässlich einer in dem letzten Hefte dieser Berichte (S. 2728) erschienenen Abhandlung von Emil Fischer und Adolf Krämer: »Versuche zur Darstellung der α -Amino- γ, δ -dioxy-valeriansäure«, halte ich es für richtig, über Versuche in ähnlicher Richtung gleich in aller Kürze zu berichten, da es mir voraussichtlich erst nach einigen Monaten möglich sein wird, diese schon seit einiger Zeit angestellten Versuche wieder aufzunehmen.

Am Schlusse meiner 1905 veröffentlichten, von E. Fischer und A. Krämer zitierten Abhandlung über die Darstellung von α -Amino- δ -oxy-valeriansäure habe ich die folgende Methode zur Darstellung von α -Amino- γ, δ -dioxy-valeriansäure skizziert¹⁾. Allyl-

¹⁾ Compt. rend. des trav. du lab. de Carlsberg 6, 192 [1905]; Ztschr. f. physiol. Chem. 44, 454 [1905].