

## 373. A. Binz und Th. Marx: Rongalit und Aminsalze.

(7. Mitteilung über Hydrosulfit.)

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

Das starke Reduktionsvermögen der Sulfoxylate, insbesondere des Hydrosulfits und des Rongalits (formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SO Na}$ ), kann nicht ihre charakteristische Eigenschaft genannt werden, denn sie ist vielen Verbindungen eigen. Theoretisch merkwürdiger sind folgende Erscheinungen:

1. Die Festigkeit der Sauerstoffbrücke, wie sie zurzeit im Molekül des Hydrosulfits und des Rongalits angenommen wird<sup>1)</sup>.

2. Der spontane Übergang des Sulfoxylschwefels in Sulfonschwefel<sup>2)</sup>.

3. Die Bildung unlöslicher Verbindungen mit salzsauren Aminen<sup>3)</sup>.

4. Die Beschleunigung der Reduktionswirkung des Rongalits durch scheinbar indifferente Zusätze<sup>4)</sup>.

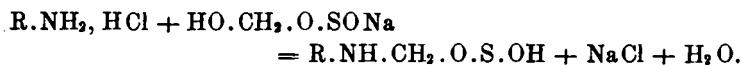
Die vorliegende Arbeit und die darauf folgende haben Reaktionen 3 und 4 zum Gegenstand.

Die Eigentümlichkeit des Rongalits, mit Salmiak, Anilinchlorhydrat und anderen derartigen Salzen Niederschläge zu geben, welche den Sulfoxylschwefel als solchen enthalten, war ursprünglich nur bei Gegenwart von Formaldehyd hervorgetreten (s. die vorletzte Mitteilung), wodurch eine Aufklärung der Reaktion erschwert wurde. Inzwischen haben wir gefunden, daß Rongalit mit den Chlorhydraten von *o*-Toluidin und Anthranilsäure auch ohne Formaldehyd-Zusatz zu kristallinen Verbindungen zusammentritt.

Ihr Entstehen läßt sich so erklären, daß zunächst die gleiche Kondensation erfolgt wie beim Erwärmen von Rongalit mit freien Basen<sup>5)</sup>:



nur daß die Reaktion nach unserer Ausführung mit den Salzen der Basen schon in der Kälte stattfindet:



<sup>1)</sup> Reinking, Dehnel und Labhardt, diese Berichte 38, 1069 [1905]. A. Binz, diese Berichte 37, 3549 [1904]; 42, 381 [1909].

<sup>2)</sup> Binz a. a. O.; diese Berichte 41, 3382 [1908], zusammen mit E. Isaac. Fromm und Palma, diese Berichte 39, 3318 [1906].

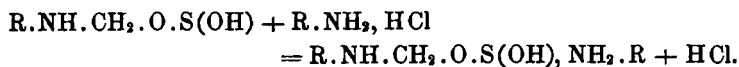
<sup>3)</sup> Binz und Isaac, diese Berichte 41, 3382 [1908].

<sup>4)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 184381 [1906].

<sup>5)</sup> Reinking, Dehnel und Labhardt a. a. O.

Im Falle des Ammoniumchlorids (s. Binz und Isaac) und des Hydroxylaminsalzes (s. unten) ließ sich die intermediäre Entstehung dieser Zwischenprodukte nachweisen.

In der zweiten Phase reagieren die so entstandenen stickstoffhaltigen Derivate der Formaldehydsulfoxylsäure mit einem weiteren Molekül Aminchlorhydrat unter Ausscheidung von Krystallen nach vielleicht folgender Gleichung:



Somit würde die Ausscheidung einfach darauf beruhen, daß die substituierte Rongalitsäure mit aromatischen Basen schwer lösliche Salze bildet. Dem entspricht es, daß durch kalte, verdünnte Natronlauge ungefähr die Hälfte der angewandten Basen abgespalten wird. Ob indessen nicht doch noch kompliziertere Molekülbildungen eintreten, konnten wir nicht entscheiden, weil die betreffenden Substanzen nicht die zur Molekulargewichtsbestimmung notwendige Beständigkeit haben.

Die von uns gefundenen Rongalit-Reaktionen sind nicht nur für die Formaldehydsulfoxylsäure charakteristisch; sie erscheinen vielmehr als spezifische Eigentümlichkeit des Sulfoxylschwefels, indem auch Natriumhydrosulfit mit Toluidinchlorhydrat und anderen Aminsalzen kristallinische Niederschläge gibt<sup>1)</sup>. Diese sind aber äußerst oxydabel und zersetzlich und für die quantitative Untersuchung nicht geeignet.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Salzsäures *o*-Toluidin und Rongalit.

7.7 g technischer Rongalit in 15 ccm Wasser wurden in der Kälte mit 10.8 g reinem *o*-Toluidin und 12.5 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 in 25 ccm Wasser versetzt. Nach fünf Minuten trat geringe Abscheidung ein, von der abfiltriert wurde, weil sie unrein aussah. Nach weiteren 25 Minuten hatte sich ein weißer Krystallbrei ausgeschieden, der nach dem Trocknen im Vakuum 3 g wog und allmählich schwach gelb wurde. Schmp. 101—104°. Läßt man das Reaktionsgemisch länger stehen, so steigt die Ausbeute auf das 3-fache. Die Substanz ist dann aber weniger rein. Indigcarmin wird in der Wärme reduziert, eine Eigenschaft, die auch beim längeren Aufbewahren der Substanz nicht verloren geht. Der Reduktionsgrad ließ

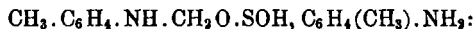
<sup>1)</sup> Lumière und Seyewetz, Chem. Zentralbl. 1905, I, 439.

sich nur unvollkommen durch Titrieren mit Jod feststellen, da die Substanz sich in warmem Wasser zusammenballt und dabei zum Teil schon zersetzt wird.

0.1222 g Sbst.: 0.2756 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O. — 0.1247 g Sbst.: 0.2806 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O. — 0.1613 g Sbst.: 13 ccm N (15°, 768 mm).

Bei einer zweiten Darstellung ergaben die Analysen:

0.1224 g Sbst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1529 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 746 mm). — 0.1444 g Sbst. (mit Soda-Salpeter verschmolzen): 0.1152 g BaSO<sub>4</sub>.



C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. C 61.44, H 7.22, N 9.58, S 10.94.

Gef. » 61.51, » 6.63, » 9.54, » — .

» » 61.32, » 6.89, » — » — .

» » 60.82, » 7.06, » 9.42, » 10.95.

Bei dieser Darstellungsmethode kommen 0.2 g Gramm-Mol. Toluidinchlorhydrat auf nicht ganz 0.1 Gramm-Mol. Formaldehydnatriumsulfoxylat, wobei den Verunreinigungen im technischen Rongalit Rechnung getragen ist. Nimmt man dagegen Rongalit im Überschuß, so erhält man zwar ebenfalls schöne, krystallinische Ausscheidungen, die Zusammensetzung ist aber eine schwankende. Wir beschränken uns auf Wiedergabe der Prozentzahlen:

Je 5.4 g *o*-Toluidin wurden als Chlorhydrat in kaltem Wasser gelöst zusammen mit:

1. 7 g technischem Rongalit. Die abgesaugten Krystalle wurden ohne Auswaschen auf Ton getrocknet. Aschefrei.

Gef. C 55.93, 55.89, H 5.84, 5.3, N 8.86, S 13.76.

2. 8 g umkrystallisiertem Rongalit. Die Krystalle wurden ausgewaschen, wodurch die krystallinische Struktur verschwindet.

Gef. C 60.06, 59.94, H 6.80, 6.69, S 11.61.

3. 8 g umkrystallisiertem Rongalit. Schmelzpunkt der Krystalle 105–107°. Nicht ausgewaschen.

Gef. C 55.41, H 6.36, N 8.80, N 12.60.

Steigert man die Rongalitmenge auf 9 g umkrystallisierter Substanz, so erhält man eine schmierige, nicht krystallisierende Ausscheidung.

Ein Überschuß von Rongalit verursacht also Zersetzung und schafft darum Gemische von Substanzen. Diese Reaktion findet ihre Erklärung darin, daß Soda dieselbe Wirkung ausübt. Noch rascher tritt der Zerfall mit Natronlauge ein.

25 g krystallinischer Substanz, die ohne Rongalit-Überschuß dargestellt worden war, wurden im Scheidetrichter mit Natronlauge und dann mit Äther durchgeschüttelt. Nach Verjagen des letzteren hinterblieben 9 g eines unreinen Öles, welches nach dem Lösen in Salzsäure, Filtrieren und Alkalisieren 7 g Toluidin ergab. Die Theorie erfordert 9.1 g. Die restierenden 2 g fanden sich in Form einer gelben, schmierigen Substanz, die sich nicht in reinem Zustande isolieren ließ. Sie entsteht wahrscheinlich dadurch, daß ein Teil der

Sulfoxyilverbindung sich oxydiert und Formaldehyd abspaltet, und daß dieser auf die Base einwirkt. Diese Auffassung läßt sich durch einen entsprechenden Versuch (ausgeführt von Dr. K. Schädel) in der Naphthalin-Reihe stützen, bei dem es gelang, die betreffende Substanz zu isolieren.

14.3 g  $\beta$ -Naphthylamin wurden in 200 ccm heißem, wäßrigem Alkohol mit 15 g konzentrierter Salzsäure gelöst und mit 35.4 g Rongalit in 75 ccm heißem Wasser versetzt. Reichliche, braune, teilweise harzige Ausscheidung, die in Aceton gelöst und mit alkoholischer Mercurichloridlösung gefällt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde mit Schwefelammonium zersetzt und mit Methylalkohol extrahiert, wobei 2 g schöne, gelbe Krystalle erhalten wurden. Dieselben erwiesen sich als Naphthacridin<sup>1)</sup>. Schmp. 216°.

Ber. N 5.0. Gef. N 4.7.

Die Substanz wurde weiter durch Reduktion zu Naphthacridin vom Schmp. 236° charakterisiert.

## 2. Anthranilsäure-chlorhydrat und Rongalit.

6.8 g Anthranilsäure ( $\frac{1}{10}$  Gramm-Mol. puriss. Kahlbaum) wurden in 5.6 ccm 27.7-prozentiger Salzsäure und 60 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 8.8 g technischem Rongalit ( $\frac{1}{10}$  Gramm-Mol. ber. auf reine Substanz) in 35 ccm Wasser versetzt. Nach einigen Minuten schieden sich geringe Mengen eines unrein aussehenden, gelblichen Niederschlages ab, von dem abfiltriert wurde. Nach weiteren 3 Stunden hatten sich reichliche Mengen weißer Krystalle gebildet, die mit wenig Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden (Analysen s. unten bei I). Unter dem Mikroskop einheitliche Nadeln. Schmp. 143° unter Zersetzung.

Da Anthranilsäure ungefähr bei der gleichen Temperatur schmilzt, so wurde die Substanz mit Äther gewaschen, wobei aber keine Anthranilsäure in Lösung ging. Auch sank der Schmelzpunkt um 8°, als reine Anthranilsäure und die neue Substanz gemischt wurden. Um aber mit Sicherheit etwa vorhandene Anthranilsäure unzusetzen, wurde die Substanz 5 Mal (dazu gehörig die Analysen II—VI) mit der doppelten Menge Rongalit dargestellt, was indessen den Schmelzpunkt nicht änderte. Auch erwies es sich als gleichgültig, ob technischer oder umkrystallisierter Rongalit angewandt wurde. Formaldehydbisulfid, welches in geringen Mengen im technischen Rongalit sein könnte, gibt mit Anthranilsäurechlorhydrat bei der hier angewandten Konzentration keinen Niederschlag.

Die Analysen ergaben:

I. 0.1374 g Sbst.: 0.2580 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1234 g Sbst. (nicht umkrystallisiert, Schmp. 142°): 8.6 ccm N (18°, 768 mm).

<sup>1)</sup> G. Th. Morgan, Journ. Chem. Soc. 73, 548 [1898]. Möhlau und Haase, diese Berichte 35, 4164 [1902].

II. 0.1034 g Sbst. (umkrystallisiert, Schmp. 143°): 0.1914 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O. — 0.1036 g Sbst.: in der Wärme titriert, verbrauchten 10.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. — 0.1523 g Sbst. (mit Soda-Salpeter verschmolzen): 0.0978 g BaSO<sub>4</sub>.

III. 0.1411 g Sbst. (nicht umkrystallisiert, Schmp. 141°): 0.2634 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O. — 0.1116 g Sbst. brauchten 11.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

IV. 0.1332 g Sbst. (umkrystallisiert, Schmp. 144°): 0.2444 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — 0.1156 g Sbst.: 0.2100 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst. verbrauchten 10.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. — 14.22 g Sbst.: 9.22 ccm N (14°, 772 mm).

V. 0.1264 g Sbst. (umkrystallisiert): 0.2334 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O.

VI. 0.1188 g Sbst. (umkrystallisiert, Schmp. 144°): 0.2186 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.1934 g Sbst. (nicht umkrystallisiert): 0.3620 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O.



C<sub>15</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>6</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 51.14, H 4.58, N 7.96, S 9.11.

I. Gef. > 51.21, > 4.80, > 8.09, > —.

II. > > 49.00, > 5.10, > 7.76, > 8.03, 8.80.

III. > > 50.90, > 4.29, > —, > 7.88.

IV. > > 50.00, > 4.89, > 7.73, > 7.71.

V. > > 50.35, > 5.22, > —, > —.

VI. > > 50.18, > 5.33, > —, > —.

> > 50.81, > 5.02, > —, > —.

Bei den Titrationen mit Jod bleibt der Schwefelgehalt hinter der Theorie zurück, was auf geringfügige Oxydation schließen läßt, wie man sie selbst bei den beständigsten Sulfoxylkörpern immer beobachtet. Der Kohlenstoffgehalt ist bei denjenigen Darstellungen, bei denen zur vollkommenen Umsetzung der Anthranilsäure ein Rongalit-Überschuß angewandt wurde, stellenweise etwas zu niedrig. Ob das von geringfügiger Zersetzung oder von der Schwerverbrennlichkeit der Substanz herrührt, läßt sich nicht entscheiden.

Zur weiteren Untersuchung der Substanz wurde sie in dreifacher Weise abgebaut:

1. 1.1 g Substanz wurden mit Soda gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure feinflockig wieder ausgefällt und nach Zugabe von 0.6 g Natriumnitrit erwärmt. Geringer brauner Rückstand einer unbekanntes Substanz (Schmp. 205—210°). Das Übrige ging in Lösung und gab beim Ausäthern 0.5 g unreiner Salicylsäure.

2. 6 g Substanz wurden mit 350 ccm 3-proz. Wasserstoffsperoxyd einige Stunden stehen gelassen, dann unter Zusatz von Ammoniak gelöst und nach viertelstündigem Kochen auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50-proz. Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, nochmals eingedampft und mit Äther extrahiert. Es resultierten 2.5 g Anthranilsäure vom Schmp. 141°. Schwefelfrei. Mit Kupfersalz hellgrüner Niederschlag.

3. 1 g Substanz wurde in Natronlauge gelöst und  $3\frac{1}{2}$  Stunden mit 3 g Natriumthiosulfat auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurden beim Ausäthern 0.75 g Anthranilsäure erhalten.

Ber. N 10.24. Gef. N 10.18.

Alle drei Versuche zeigen, daß die Hälfte der im Molekül vorhandenen Anthranilsäure durch Diazotieren (Versuch 1) oder durch Oxydieren (Versuch 2 und 3)<sup>1)</sup> daraus abspaltbar, also wahrscheinlich salzartig gebunden ist.

### 3. Salzsaurer Hydroxylamin und Rongalit.

14 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 20 ccm Wasser wurden tropfenweise mit 34 g Rongalit in 30 ccm Wasser versetzt. Es erwies sich als zweckmäßig, außerdem 20 ccm Formaldehydlösung hinzuzufügen. Starke Selbsterwärmung. Bei raschem Mischen der Lösungen explosionsartige Reaktion. Ein Niederschlag erscheint nicht, dagegen scheiden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle der noch unbekannt oxamidomethylschwefligen Säure,  $\text{HO.NH.CH}_2\text{.O.SO}_2\text{H}$ , aus. Ausbeute 7 g. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser  $191^\circ$ .

0.1406 g Sbst.: 0.0559 g  $\text{CO}_2$ , 0.0574 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1296 g Sbst.: 14.4 ccm N ( $17^\circ$ , 752 mm). -- 0.1186 g Sbst. mit Soda-Salpeter verschmolzen: 0.2532 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{CH}_5\text{SNO}_4$ . Ber. C 10.81, H 5.40, N 12.61, S 28.82.

Gef.  $\bullet$  10.84,  $\triangleright$  5.47,  $\triangleright$  12.75,  $\bullet$  29.31.

Die Substanz reduziert Indigcarmin nicht. Das Hydroxylamin hat also oxydierend gewirkt, was es bekanntlich auch bei manchen anderen Reaktionen tut. Dadurch schwindet die Möglichkeit, ein Sulfoxylderivat zu erhalten.

In gleicher Weise entstehen Niederschläge mit salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Harnstoff. Da aber hierbei Formaldehyd nötig ist und dieser auch ohne Rongalit Niederschläge verursacht, so haben wir keine Garantie für die Reinheit der erhaltenen Substanzen. Es genüge darum die Bemerkung, daß es echte Sulfoxyverbindungen sind, wie die quantitativen Bestimmungen des Gesamtschwefels im Vergleich mit der Jodaufnahme ergeben haben.

<sup>1)</sup> Über die Oxydation des Sulfoxy Schwefels mit Thiosulfat s. A. Binz und W. Sondag, diese Berichte 38, 3832 [1905].