

ratur vollzieht, oder daß der Schmelzpunkt solcher Krystalle immer ein scharfer ist, lehrt, daß die gebildeten Krystalle wahrscheinlich nur aus einer Molekülart bestehen, denn würden sich Mischkrystalle in jenem Sinne bilden, so wäre zu erwarten, daß hin und wieder die Bildung der Polymolekel aus der normalen Flüssigkeit langsam verläuft, was die Auffindung eines intervallartigen Schmelzpunktes zur Folge hätte.

Bei assoziierten Flüssigkeiten ist die Molekulargewichtsbestimmung der Krystallarten auf die der Flüssigkeiten zurückgeführt und findet zugleich mit der Frage nach der Molekularzusammensetzung assoziierter Flüssigkeiten, deren Stand anfangs geschildert wurde, ihre Lösung. Denn wenn außer den Molekulargewichten noch der Wärmehalt oder das Volumen der Molekülarten einer assoziierten Flüssigkeit bekannt ist, so kann man auch die Krystallart, deren Zustandsfeld bei tieferen Temperaturen resp. höheren Drucken liegt, bezeichnen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

#### 484. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntnis der Aminosulfone und verwandter Verbindungen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November 1911.)

Die Ähnlichkeit zwischen Ketonen und Sulfonen, die auch in der Bezeichnung zum Ausdruck kommt, veranlaßte uns, zu prüfen, ob gewisse Reaktionen, die an Amino-ketonen beobachtet worden sind, sich auch bei Amino-sulfonen wiederfinden.

Besonders die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminoketone,



zeigen ja in dem Maße die Tendenz, intramolekular Wasser abzuspalten und in Pyrroline resp. Tetrahydropyridine überzugehen, daß Reaktionen, welche zu den genannten Ketonen führen sollten, an ihrer Stelle die erwähnten heterocyclischen Basen ergeben<sup>1)</sup>.

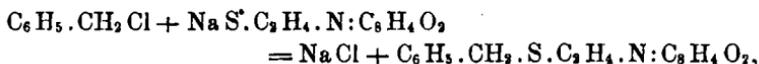
Vielleicht konnten also auch Aminosulfone bei geeignetem Abstand zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_2$  in ähnlicher Weise reagieren.

Wir wollen vorausschicken, daß sich eine solche Kondensation mit dem vorliegenden Material noch nicht hat durchführen lassen,

<sup>1)</sup> A. Lipp, A. **289**, 199 [1896]; R. Hielscher, B. **31**, 277 [1898]; S. Gabriel, teilweise mit J. Colman, B. **41**, 513, 2010 [1908]; **42**, 1240, 1242 ff., 4059 [1909].

und geben im Folgenden eine Beschreibung der Verfahren bezw. Verbindungen, welche zur Gewinnung der fraglichen Amine führen sollten resp. geführt haben.

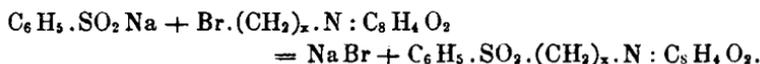
Sieht man ab von der Darstellung des Methyl-sulfonäthyl-amins  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ <sup>1)</sup> aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$  und Ammoniak, so sind alle übrigen Aminosulfone in der Weise erhalten worden, daß man zuerst die entsprechenden Sulfide in Form ihrer Phthalyl-Derivate,  $\text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ , bereitete, diese alsdann zu Sulfonen,  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ , oxydierte und durch Hydrolyse von der Phthalsäure befreite. Zur Gewinnung der genannten Sulfide setzt man entweder nach W. Michels<sup>2)</sup> Alkylhalogenid mit Phthalimido-mercaptan-natrium um, z. B.:



oder läßt, wie es W. Schneider<sup>3)</sup> gelegentlich der interessanten Synthese des Cheirolins (Goldlacksamen-Öls) getan hat, Natrium-Alkylmercaptan mit Bromalkyl-phthalimid,

$\text{R} \cdot \text{SNa} + \text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 = \text{NaBr} + \text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ ,  
reagieren.

Wir haben uns teils dieser Verfahren bedient, teils um die lästige Oxydation der Sulfide zu den Sulfonen zu umgehen, die wenigstens in der aromatischen Reihe leicht zugänglichen Sulfinsäuren als Natriumsalze mit Halogenalkyl-phthalimiden umgesetzt, z. B.:



Ein anderer Weg zu denselben Körpern schien durch die Beobachtungen in der Reihe der Aminoketone vorgezeichnet: wie man die Phthalylverbindungen der letzteren z. B. aus Phthalyl-glycylchlorid,  $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ , und Benzol (+  $\text{AlCl}_3$ ), gewinnt, sollte sich Phthalyl-taurylchlorid,  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ , ebenfalls mit Benzol umsetzen lassen: dies war aber nicht zu erreichen.

Nachstehend die experimentellen Einzelheiten und zwar zunächst die Darstellung von

Phthalyl-taurylchlorid,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ .

2.8 g Phthalyl-taurin,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , und 5.2 g Pentachlorphosphor werden im Fraktionierkölbchen gemischt und gelinde erwärmt, bis sich das Ganze unter Salzsäureabgabe verflüssigt hat.

<sup>1)</sup> G. Walter, B. 27, 3047 [1894].    <sup>2)</sup> B. 25, 3050 [1892].

<sup>3)</sup> Habilitationsschrift Jena 1910; s. auch Max Müller, Über Abkömmlinge des  $\beta$ -Amino-äthylmethylsulfids, Inaug.-Diss. (Jena), Weida i. Thür. 1910.

Dann destilliert man im Vakuum bei 100° das Phosphoroxychlorid ab, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrt. Aus siedendem Benzol schießt die Substanz in oblongen Platten an, welche bei 160° schmelzen.

0.1602 g Sbst.: 0.1379 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1604 g Sbst.: 0.0845 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>SOCl. Ber. Cl 12.98, S 11.69.

Gef. » 13.03, » 11.84.

Das Chlorid ist im Vakuum unzersetzt destillierbar und selbst gegen heißes Wasser sehr beständig.

Beim Erwärmen oder Stehenlassen seiner benzolischen Lösung mit Chloraluminium ließ sich eine Bildung des weiter unten beschriebenen Sulfons, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.SO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.N:C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, nicht feststellen. Ebenso war kein krystallinisches Produkt zu erzielen, als Anisol statt des Benzols verwendet wurde.

Dagegen reagiert das Chlorid (1.2 g), wenn man es mit 16 ccm Holzgeist, welcher 0.12 g Natrium gelöst enthält, 2 Stdn. schüttelt: Der scheinbar unveränderte Brei liefert nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Holzgeist silberglänzende, bei 103—104° schmelzende, halogenfreie Blättchen von

Phthalyl-aurin-methyläther, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>.

0.1490 g Sbst.: 0.1345 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>3</sub>. Ber. S 11.90. Gef. S 12.42.

Benzoyl-aurin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.NH.C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>3</sub>H.

In der Hoffnung, aus der genannten Verbindung ein reaktionsfähigeres Chlorid zu gewinnen, wurde sie, die bisher als Sirup<sup>1)</sup> beschrieben ist, mit überschüssigem Pentachlorphosphor erwärmt, dann bei 100° vom Phosphoroxychlorid befreit und der verbliebene Sirup mit Eiswasser unter Kühlung verrieben, wobei er schließlich in ein Krystallpulver zerfällt. Dies ist offenbar eine Chlorverbindung, doch wird sie nach dem Absaugen auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure schmierig und zerfließt zuletzt zu einem Sirup. Nach längerem Stehen erstarrt er zu einer radialfaserigen Masse, die aus Essigester allmählich in rhombischen Tafeln vom Schmp. 165—166.5° anschießt, sich leicht in Alkohol und Wasser löst, halogenfrei ist und aus Benzoylaurin besteht:

0.1226 g Sbst.: 0.1250 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>4</sub>. Ber. S 13.97. Gef. S 14.03.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Ph. Heymann, B. 23, 160 [1890].

$\beta$ -Aminoäthyl-phenyl-sulfon,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

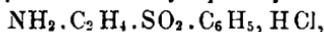
1.4 g Benzolsulfinsäure werden mit 16 ccm 90-proz. Alkohol, der 0.23 g Natrium enthält, gelöst, mit 2.5 g Bromäthyl-phthalimid versetzt und im Druckrohr 5 Stdn. lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres fällt ein Krystallpulver (0.6 g) aus, das aus 6 ccm Eisessig oder viel Alkohol in derben Nadeln und Blättern vom Schmp.  $185\text{--}185.5^\circ$  anschießt. Sie bestehen aus

Phthalimidoäthyl-phenyl-sulfon,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

0.0731 g Sbst.: 0.0523 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NSO}_4$ . Ber. S 10.16. Gef. S 9.84.

Zur Abspaltung des Phthalyl-Rests wurde die Verbindung durch Lösen mit warmer Kalilauge und etwas Alkohol und Fällen mit Salzsäure zunächst in die zugehörige krystallinische Amidsäure verwandelt und diese mit 10-proz. Salzsäure gekocht; dabei bildete sich aber das ursprüngliche Phthalimidoäthyl-phenyl-sulfon zurück. Letzteres (2.5 g) wurde daher mit je 12.5 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Rohr auf  $140^\circ$  erhitzt; die nach dem Verdünnen mit Wasser filtrierte Lösung gab eingedampft eine Krystallmasse (1.5 g), die, aus 3 ccm Alkohol umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln des Chlorhydrats von  $\beta$ -Aminoäthyl-phenyl-sulfon,



darstellte. Schmp.  $155\text{--}155.5^\circ$ .

0.1404 g Sbst.: 0.1482 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NSO}_2\text{Cl}$ . Ber. S 14.44. Gef. S 14.52.

 $\gamma$ -Aminopropyl-phenyl-sulfon,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

1.4 g Benzolsulfinsäure in 16 ccm 90-proz. Alkohol, der 0.2 g Natrium enthielt, wurde mit 3.1 g Jodpropyl-phthalimid 6 Stunden gekocht, die schwach gelbliche Lösung mit etwas Schwefligsäure entfärbt, mit Wasser gefällt und die Fällung aus 10 ccm 90-proz. Alkohol in rhombischen Blättern und Nadeln (2 g) vom Schmp.  $126^\circ$  (Sinterung von ca.  $115^\circ$  ab) gewonnen. Das vorliegende  $\gamma$ -Phthalimidopropyl-phenyl-sulfon,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ergab:

0.1398 g Sbst.: 0.0994 g S.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NSO}_4$ . Ber. S 9.72. Gef. S 9.77.

Die Abspaltung des Säure-Restes wurde ebenso wie bei der vorherbeschriebenen Äthylverbindung vorgenommen und lieferte das salzsaure  $\gamma$ -Aminopropyl-phenyl-sulfon,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$ , in rhombischen Plättchen vom Schmp.  $222^\circ$ .

0.1404 g Sbst.: 0.1402 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1441 g Sbst.: 0.0880 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NSO}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 15.08, S 13.58.

Gef. » 15.10, » 13.74.

Die Lösung des Chlorhydrats gibt mit Chlorplatin eine kristallinische Fällung und läßt auf Zusatz von starker Kalilauge das freie Amin als Öl ausfallen. Letzteres mischt sich mit Wasser, reagiert stark alkalisch, zerfällt unter Schwärzung beim Erhitzen über freier Flamme unter gewöhnlichem Druck, ist aber im Vakuum unzersetzt destillierbar; mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

$\beta$ -Aminoäthyl-phenyl-sulfid,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Die zugehörige Phthalyl-Verbindung,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , wird erhalten, wenn man 1.1 g Phenylmercaptan in 15 ccm Alkohol und 4.5 ccm 2,3-fachnormaler alkoholischer Kalilauge mit 2.5 g Bromäthyl-phthalimid  $\frac{1}{2}$  Stunde kocht und dann mit Dampf den Alkohol verjagt. Das verbleibende Öl (A) erstarrt, wird auf Ton gestrichen und gibt aus Petroläther lange, gestreifte Nadelchen vom Schmp. 59—60°.

0.1273 g Sbst.: 0.1050 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$ . Ber. S 11.31. Gef. S 11.34.

Zur Abspaltung des Säurerestes wird das Rohprodukt (A) mit Kalilauge unter Erwärmen gelöst, daraus mit Salzsäure die entstandene Amidsäure kristallinisch gefällt, gewaschen und mit 10 Tln. 10-proz. Salzsäure bis zur Lösung 1 Stunde gekocht. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Lösung liefert eingedampft das Chlorhydrat des  $\beta$ -Aminoäthyl-phenyl-sulfids,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{HCl}$  (1.4 g), das aus 5 ccm Aceton in quadratischen Plättchen anschießt, von ca. 110—120° zu sintern beginnt und bei 160—161° schmilzt.

0.1442 g Sbst.: 0.1096 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1026 g Sbst.: 0.1238 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NSCl}$ . Ber. Cl 18.73, S 16.89.

Gef. » 18.79, » 16.60.

$\beta$ -Aminoäthyl-methyl-sulfid,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ .

Die zugehörige Phthalyl-Verbindung,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ , vom Schmp. 90° konnte durch einstündiges Kochen von 2 g Mercaptophthalimid in 26 ccm Holzgeist, 0.23 g Natrium enthaltend, mit 1.5 g Jodmethyl erhalten werden und zeigte die von Max Müller<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Desgleichen das daraus bereitete Aminoäthyl-methyl-sulfid.

#### Anhang.

Verhalten des Mercapto-phthalimids gegen Salpetersäure.

Während das genannte Mercaptan durch alkoholische Jodlösung nahezu quantitativ in das zugehörige Disulfid [ $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}$ ]

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. (Jena), Werda i. Thür., 1910.

übergeführt wird<sup>1)</sup>, das sich durch Salpetersäure leicht zu Phthalyltaurin,  $C_8H_4O_2:N.C_7H_4.SO_3H$ , oxydieren läßt<sup>2)</sup>, gewinnt man durch direkte Einwirkung der Säure auf das Mercaptan unter folgenden Bedingungen ein anderes Produkt.

2 g Phthalimido-mercaptan werden mit 8 ccm Salpetersäure ( $d = 1.2$ ) auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt; unter Gasentwicklung und Schmelzen entsteht ein vorübergehend rötliches, dann allmählich farbloses Gerinnsel, welches nach Zusatz von 4 ccm stärkerer Salpetersäure ( $d = 1.4$ ) durch schnelles Erwärmen über der Flamme in Lösung gebracht wird. Diese erstarrt beim Erkalten, meist unter vorangehender öligem Trübung, zu einem Krystallbrei (0.8 g), den man absaugt und durch Umkrystallisieren aus 50-proz. kochender Essigsäure in silberglänzenden, oft rechtwinkligen Blättchen vom Schmp. 155—156° gewinnt (0.5 g). Den Analysen zufolge liegt

Phthalimidoäthyl-disulfoxyd,  $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4)_2S_2O_2$ , vor.

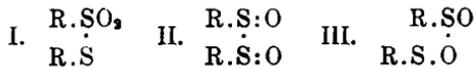
0.1512 g Sbst.: 0.3019 g  $CO_2$ , 0.0514 g  $H_2O$ . — 0.1609 g Sbst.: 0.1693 g  $BaSO_4$ . — 0.1611 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O_6S_2$ . Ber. C 54.05, H 3.60, S 14.41, N 6.31.

Gef. » 54.45, » 3.77, » 14.47, » 6.01.

Dies Disulfoxyd ist also analog dem Phenyl-disulfoxyd  $(C_6H_5)_2S_2O_2$ , entstanden, das in geringer Menge bei der Behandlung von Phenyl-mercaptan mit Salpetersäure auftritt. (Otto, Pauly.)

Für die Konstitution dieser Körperklasse<sup>3)</sup> kommen die Formeln



in Betracht, von denen I (Thiolsulfonester) die geringste Wahrscheinlichkeit hat, da unter anderem die Synthese des Phenyl-disulfoxyds aus Benzolsulfochlorid und Thiophenolblei gemäß der Gleichung



nicht gelang<sup>3)</sup>.

Ebenso wenig vermochten wir, Phthalyl-taurylchlorid mit Natrium-mercaptophtalimid zu obigem Phthalimidoäthyl-disulfoxyd umzusetzen.

<sup>1)</sup> B. 24, 1122 [1891].    <sup>2)</sup> B. 24, 1116 [1891].

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu die Arbeiten von O. Hinsberg, B. 36, 109 [1903], 41, 2837, 4294 [1908]; Fromm und de Seixas Palma, B. 39, 3308 [1906]. Siehe auch Tb. P. Hilditch, C. 1911, I, 642; II, 671.

<sup>4)</sup> Pauly und Otto, B. 10, 2183 [1877].

Zur Abspaltung der Phthalsäure wurde 1 g Disulfoxyd mit 3 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig 2 Stunden auf 140° erhitzt. Die von der abgeschiedenen Phthalsäure abfiltrierte Lösung gab nach dem Eindampfen auf Zusatz von Natriumpikrat-Lösung eine krystallinische Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 204° schmolz und sich durch die Analysen

0.1546 g Sbst.: 0.1225 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1652 g Sbst.: 0.1925 g CO<sub>2</sub>,  
0.0418 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 31.48, H 2.95, S 10.49.

Gef. » 31.78, » 2.81, » 10.90,

als Diaminodiäthyl-disulfid-Pikrat, [NH<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S—]<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, ergab, das nach V. Coblenz<sup>1)</sup> bei 198—200° schmelzen soll.

Aus dem Disulfoxyd ist also unter dem Einfluß der Salzsäure Disulfid (neben anderen Produkten, denn die Ausbeute war nur gering) entstanden. Ebenfalls zum (Phenyl)-Disulfid führt bekanntlich die Einwirkung des Alkalis auf Benzoldisulfoxyd, wobei außerdem benzolsulfinsaures Alkali sich bildet. Die freie Sulfinsäure ist aber gegen heiße Säuren unbeständig. Dasselbe gilt von der nunmehr zu beschreibenden

Phthalimidoäthyl-sulfinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>H.

Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigt das Disulfoxyd in benzolischer Lösung gegen Aluminiumchlorid:

2 g Phthalimido-disulfoxyd in 200 ccm heißem trockenem Benzol werden mit 2 g Chloraluminium (pulverig) 20 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann fügt man unter Schütteln etwas Wasser hinzu und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab. Die im Kolben verbliebene wäßrige Lösung wird vom Harz abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit etwas Salzsäure versetzt, worauf sich eine zarte Krystallmasse abscheidet (0.25 g). Der Körper bildet silberglänzende Blättchen aus heißem Wasser, schmilzt bei 149—149.5° unter Aufschäumen und hat die Zusammensetzung einer Phthalimido-äthyl-sulfinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>:N.(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>H.

0.1823 g Sbst.: 0.1746 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1080 g Sbst.: 0.1052 g BaSO<sub>4</sub>. —  
0.1634 g Sbst.: 0.3001 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O. — 0.1236 g Sbst.: 6 ccm N  
(16°, 747 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>S. Ber. C 50.20, H 3.76, N 5.85, S 13.39.

Gef. » 50.07, » 3.90, » 5.58, » 13.40, 13.17.

Die Substanz löst sich leicht in Ammoniak und fällt daraus durch Säuren wieder aus. Selbst in kaltem Wasser ist sie ziemlich löslich.

<sup>1)</sup> B. 24, 2133 [1891].

## Andere Darstellungen der Sulfinsäure.

1. Aus *Disulfoxyd und Zinkstaub*. Im Hinblick auf die Beobachtung von C. Pauly und R. Otto<sup>1)</sup>, nach der Benzoldisulfoxyd in Alkohol durch Zinkstaub gemäß der Gleichung

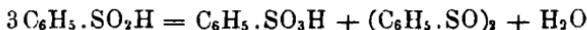


in Benzolsulfinsäure und Phenylmercaptan gespalten wird, kochten wir fein verteiltes Phthalimido-disulfoxyd (8 g) mit 700 ccm 96-proz. Alkohol und Zinkstaub am Rückflußkühler, wobei das Gemisch nach ca. 10 Minuten breiig wurde. Nach ca.  $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen wurde das Ganze abgekühlt und abgesogen, das Ungelöste (A) mit ca.  $\frac{1}{2}$  l Wasser aufgeköcht und heiß filtriert, das heiße Filtrat mit Schwefelwasserstoff entzinkt und im Vakuum bei 50° eingedampft. Der krystallinische Rückstand lieferte, aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiert, ca. 2 g der erwarteten Phthalimidoäthyl-sulfinsäure vom Schmp. 149—149.5°.

2. Aus *Phthalyl-taurylchlorid und Zinkstaub*. 1 g feingepulvertes Chlorid wird mit ca. 5 g Zinkstaub und 40 ccm 96-proz. kaltem Alkohol geschüttelt und dann unter Schütteln auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten gekocht, wobei ein Brei entsteht. Die nach dem Erkalten abgesogene Masse liefert, wenn man sie ebenso, wie das Produkt (A) des vorigen Versuches behandelt, gleichfalls Phthalimidoäthyl-sulfinsäure. — Daß die

## Spaltung der Phthalimidoäthyl-sulfinsäure

mit Salzsäure zu der noch unbekanntem Aminoäthyl-sulfinsäure,  $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{H}$ , führen würde, war nicht wahrscheinlich, da die Benzolsulfinsäure durch Wasser und noch schneller durch Salzsäure nach Pauly und Otto (l. c.) gemäß der Gleichung



in Benzolsulfosäure und Benzoldisulfoxyd zerlegt wird. Im vorliegenden Fall hatte man also Phthalyl-taurin,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$  (bezw. Taurin selber) und Phthalimido-disulfoxyd zu erwarten.

Als man nun 1.4 g Sulfinsäure in 10 ccm heißer, 20-proz. Salzsäure im Ölbad eine Stunde kochte, schied sich schon in der Hitze ein Öl ab. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der etwas zähe Rückstand mit kaltem Wasser angerührt und nach einigen Stunden vom Ungelösten (A) abfiltriert (Filtrat = B). A gab an kaltes Ammoniak Phthalsäure ab; es blieb ein Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure Blättchen

<sup>1)</sup> B. 10, 2183 [1877].

vom Schmp. 145—148° lieferte, die mit Phthalimidoäthyl-disulfoxyd (Schmp. 155°) gemischt bei 145—155° schmolz, also offenbar nicht ganz reines Disulfoxyd darstellt. B wurde völlig eingedampft, die dabei verbliebene Masse mit Essigester anhaltend innig verrieben und auf Ton gebracht; das äußerst wasserlösliche Produkt lieferte, nachdem eine in ihm als Chlorhydrat enthaltene Base mit Pikrinsäure gefällt und der Überschuß dieser Säure mit Äther ausgeschüttelt war, beim freiwilligen Verdunsten die charakteristischen Prismen des Taurins.

Die Phthalimidoäthyl-sulfinsäure folgt demnach in ihrem Verhalten gegen Salzsäure der Benzolsulfinsäure.

Den Mitteilungen des Hrn. Prof. Dr. med. A. Loewy hierselbst über die physiologischen Wirkungen der weiter oben genannten Schwefelverbindungen entnehmen wir Folgendes:

Salzsaures Aminopropyl-phenyl-sulfon ist erheblich giftiger als Aminoäthyl-phenyl-sulfon sowohl bei Fröschen wie bei Meerschweinchen. Ähnliche Unterschiede zeigen sich bei den Sulfiden: Aminoäthylmethyl-sulfid-Chlorhydrat rief bei einigen Fröschen (untere Grenze der Giftigkeit = 0.1 g) lähmungsartige Schwäche hervor, während Aminoäthyl-phenyl-sulfid-Chlorhydrat sich für Meerschweinchen als Krampfgift, für Frösche als Nerven- und Herzgift erwies. Hr. Prof. Loewy wird darüber an anderer Stelle ausführlicher berichten.

#### 485. Fr. Fichter und Theodor Beck: Die elektrolytische Reduktion nitrierter Rhodan-benzole.

(Eingegangen am 6. Dezember 1911.)

Hermann A. Müller<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium das *o*-Nitro-rhodan-benzol, das *p*-Nitro-rhodan-benzol und das 2.4-Dinitro-rhodan-benzol nach verschiedenen Methoden reduziert. Alkoholisches Schwefelammonium greift sofort die Rhodangruppe an, spaltet sie und liefert aus *p*-Nitro-rhodan-benzol 4.4'-Dinitro-diphenyl-disulfid, aus 2.4-Dinitro-rhodan-benzol 4.4'-Diamino-2.2'-dinitro-diphenyl-disulfid. Salzsaure Stannochlorid-Lösung dagegen reduziert vor allem die Nitrogruppen; befindet sich eine der entstehenden Aminogruppen in *ortho*-Stellung zur Rhodangruppe, so tritt Ringschluß zu einem Thiazol-Derivat ein, in-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Farben-Industrie 5, 357 [1906]; Diss., Basel 1905.