

Rest in Lösung geht. Dieser erweist sich als β -Methyl-cumarin, das seine Entstehung offenbar der labilen Form der *o*-Methoxy- β -methylzimsäure verdankt, welche zu einem sehr geringen Teil entmethyliert worden ist, so daß Ringschluß stattfinden kann. Da das β -Methylcumarin nicht unlöslich in Wasser ist, so wird die ganze Flüssigkeit einige Male ausgeäthert. Auf diese Weise werden annähernd 2 g rohes β -Methylcumarin erhalten, das aus wenig Ligroin in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 80—82° krystallisiert.

Die Sodalösung wird vorsichtig gesäuert. Man erhält ca. 10.5 g der stabilen Säure, welche zur gänzlichen Reinigung aus sehr wenig Ligroin umkrystallisiert wird. Zusammengewachsene derbe Tafeln und Prismen. Schmp. 95°.

Aus diesen wenigen Beispielen läßt sich noch nicht mit Sicherheit erkennen, welche Umstände die Wasserabspaltung aus den Hydracrylsäureestern verhindern oder begünstigen. Ein im Phenylkern in *para*-Stellung befindlicher Substituent führt jedenfalls je nach seiner Natur teilweise (CH₃) oder völlige (OCH₃) Wasserabspaltung herbei, während der gleiche Substituent (OCH₃) in *ortho*-Stellung diese verhindert.

Chem. Laborat. d. Verf., Witten (Ruhr).

176. A. Binz: Über Diformaldehyd-sulfoxylsäure. [10. Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Sulfoxyl-Verbindungen.]

[Aus dem Chem. Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juli 1917.)

Die Diformaldehyd-sulfoxylsäure, SO₂H₂, 2CH₂O, entsteht aus formaldehydsulfoxylsaurem Natrium, Formaldehyd und Salzsäure:



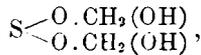
Die Reaktion setzt die Sulfoxylsäure in Gegensatz zur schwefeligen Säure. Letztere verbindet sich nur mit einem Molekül Formaldehyd und auch das nur, wenn die Säure als saures Natriumsalz vorliegt; die freie formaldehyd-schweflige Säure ist ganz unbeständig²⁾. Die Sulfoxylsäure dagegen hält 2 Mol. Formaldehyd fest, und die betreffende Verbindung ist nicht nur in wäßriger, alkoholischer und ätherischer Lösung beständig, sondern die Lösungen lassen sich auch im Gegensatz zu denen der formaldehyd-schwefligen Säure ohne Verflüchtigung der gelösten Substanz unter vermindertem Druck ein-

¹⁾ Die 9. Mitteilung s. B. 48, 1069 [1915].

²⁾ Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1069 [1905].

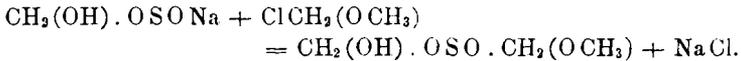
engen. Allerdings tritt bei restloser Vertreibung der Lösungsmittel Zersetzung ein.

Die Bezeichnung Diformaldehyd-sulfoxylsäure entspricht der Entstehung der Substanz und der Schreibweise $\text{SO}_2\text{H}_2, 2\text{CH}_2\text{O}$. Im übrigen liegt keine Säure vor, sondern ein Oxyester der Sulfoxylsäure, den man als Dioxy-dimethylen-sulfoxylat,



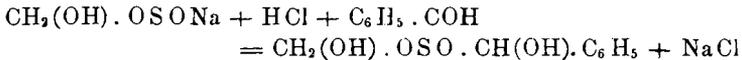
bezeichnen kann.

Homologe entstehen durch Umsetzung der Monochloräther mit Formaldehyd-sulfoxylat, z. B.:



Die Ausbeuten sind aber sehr gering, und die Isolierung ist schwierig. Nur in einem Fall ergab sich eine faßbare Menge.

Ähnlich der Diformaldehyd-sulfoxylsäure läßt sich die Formaldehyd-benzaldehyd-sulfoxylsäure nach der Gleichung:

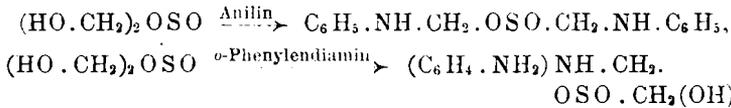


darstellen. Es gelang indessen nicht, diese Substanz frei von Benzaldehyd zu erhalten, wohl aber konnte sie durch ihre Abkömmlinge einwandfrei nachgewiesen werden.

Abkömmlinge der Diformaldehyd-sulfoxylsäure.

Diformaldehyd-sulfoxylsäure kondensiert sich mit Aminen, wobei zwei Fälle zu unterscheiden sind:

1. In ätherischer Lösung geben primäre Amine Sulfoxylverbindungen. Die Kondensation erfolgt teils einseitig, teils zweiseitig, z. B.:



2. In salzsaurer, wäßriger Lösung geben primäre Amine zwar ebenfalls Sulfoxylverbindungen, diese lagern sich aber leicht zu Sulfonen um. Unveränderten Sulfoxyl-Charakter hatten die Verbindungen, die auf diesem Wege aus Formaldehyd-sulfoxylat einerseits, Salmiak, Anilinsalz, salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Harnstoff andererseits erhalten und in der fünften¹⁾ und siebenten²⁾ Mitteilung

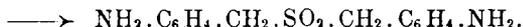
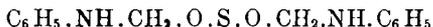
¹⁾ Binz und Isaac, B. 41, 3381 [1908].

²⁾ Binz und Th. Marx, B. 43, 2344 [1910].

kurz beschrieben wurden. Über ihre Konstitution konnten damals nur Vermutungen ausgesprochen werden, da die zugrunde liegende Diformaldehyd-sulfoxyssäure noch nicht aufgefunden war. Auch sind die auf diesem Wege erhaltenen Sulfoxyverbindungen im Gegensatz zu den in ätherischer Lösung gewonnenen nicht rein, da ein Teil des Formaldehyds mit den Aminsalzen Nebenreaktionen eingeht, und da außerdem diese Sulfoxykörper sich nicht ohne Zersetzung umkristallisieren lassen. Nur das aus Salmiak, Formaldehyd-sulfoxyolat und Formaldehyd dargestellte Produkt, das bei der Analyse die Formel $C_5H_{12}O_5N_2S_2$ aufwies, dürfte einheitlich gewesen und aus primär gebildeter Diformaldehyd-sulfoxyssäure nach der Gleichung:



entstanden sein. Vollkommen einheitliche und kristallinische Substanzen bekommt man indessen, wenn man die aus der wäßrigen, salzsauren Lösung der Komponenten ausgeschiedenen Sulfoxykörper in demselben Reaktionsgemisch erwärmt. Es findet dann eine Art Benzidin-Umlagerung statt, als deren Ergebnis aus dem stark reduzierenden Sulfoxyolat ein nicht reduzierendes Sulfon wird, z. B.:



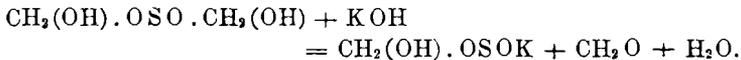
Auf diese Weise wurden die in der neunten Mitteilung¹⁾ beschriebenen Sulfone erhalten, ohne daß es damals möglich war, den Reaktionsverlauf voll aufzuklären, da auch hierzu wiederum die Kenntnis der Diformaldehyd-sulfoxyssäure mangelte. In der betreffenden Mitteilung sind auch die mit Hilfe tertiärer Basen dargestellten Sulfone aufgeführt. Ob auch in diesen Fällen Sulfoxyverbindungen als Zwischenprodukte auftreten, ist unentschieden. Man kann gegen die Formulierung der hier als Sulfone aufgeführten Substanzen einen Einwand aus dem Umstande herleiten, daß sie beim Verkochen mit Aminen und Phenolen sofort Schwefeldioxyd abspalten und Derivate des Diphenylmethans geben, während man erwarten sollte, der an zwei Kohlenstoffatomen haftende Schwefel sei fest gebunden. Es wäre darum die Sulfoxyformel zu erwägen, indessen kommt diese kaum in Betracht, weil den betreffenden Substanzen die Reduzierbarkeit der Sulfoxyde fehlt. Sie verhalten sich darin ganz wie Sulfone.

¹⁾ Binz, Limpach und Janssen, B. 48, 1069 [1915]. Die dort auf S. 1075 beschriebenen Sulfone wurden als p_2 -Diamino-di-*o*-tolylsulfon und p_2 -Diamino-dianisylsulfon bezeichnet. Diese Namen sind in p_2 -Diamino- m_2 -dimethyl-dibenzylsulfon resp. p_2 -Diamino- m_2 -dimethoxyl-dibenzylsulfon umzuändern.

Unter den Amininen, die in wäßriger Lösung mit Diformaldehyd-sulfoxylsäure in Reaktion gesetzt wurden, befanden sich auch Fuchsin, Bismarckbraun, Safranin und Rhodamin 6 G, welche ebenfalls Niederschläge geben. Sie haben tiefere Färbung als die Ausgangsprodukte und sind wahrscheinlich Sulfoxylate von der oben genannten Art. Prud'homme dürfte eine derartige Substanz in Händen gehabt haben, als er Fuchsin mit Formaldehyd angesäuerter Hydrosulfitlösung versetzte¹⁾, denn auch hierbei muß sich zunächst Diformaldehyd-sulfoxylsäure bilden.

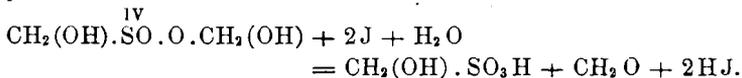
Die Konstitution der Diformaldehyd-sulfoxylsäure und der Sulfoxylsäure.

Mit Alkali zerfällt Diformaldehyd-sulfoxylsäure schon in der Kälte sofort in Formaldehyd-sulfoxylat und Formaldehyd:



Daraus folgt, daß jedenfalls die eine Formaldehydgruppe durch Vermittlung des Sauerstoffs am Schwefel gebunden ist. Die Formel eines Sulfons, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, mit sechswertigem, beiderseits an Kohlenstoff gebundenem Schwefel scheidet darum aus, denn eine derartig leichte Lockerung zwischen Schwefel und Kohlenstoff ist nicht gut denkbar.

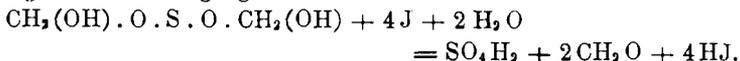
Beim Titrieren mit Jodlösung zerfällt die Substanz unter Aufnahme von 4 Atomen Jod auf 1 Atom Schwefel in Formaldehyd und Schwefelsäure. Das spricht sowohl gegen die Formulierung als Sulfon, da dieses gar kein Jod beanspruchen dürfte, als auch gegen ein Sulfoxyd, denn letzteres müßte sich durch 2 Atome Jod zu der bekannten, durch Jod nicht weiter angreifbaren Oxymethansulfosäure oxydieren lassen:



Demnach bleibt nur die Formel



mit zweiwertigem Schwefel übrig; nur sie entspricht dem experimentell gefundenen Vorgang:

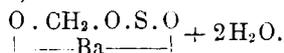


Auch der abgespaltene Formaldehyd läßt sich mit aller Schärfe nachweisen, indem man nach erfolgter Schwefelsäurebildung die Titration unter Zugabe von Alkali fortsetzt, wobei ameisensaures Salz entsteht.

¹⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textilind. 3, 297^o [1904].

Aus dem Gesagten folgt, daß die Sulfoxylsäure nicht die Formel $H \cdot SO_2 \cdot H$, noch die zweite mögliche $H \cdot SOOH$ hat, sondern daß sie ein Dioxy-schwefelwasserstoff, $S(OH)_2$, ist. Hieraus ergeben sich die Formulierungen $CH_2(OH) \cdot O \cdot S \cdot O \cdot Na$ und $NaO \cdot S \cdot O \cdot SO_2 \cdot Na$ für Formaldehydsulfoxylat und Hydrosulfit. Allerdings ist ein Einwand zu erwägen: Bazlen hat gefunden¹⁾, daß die Formaldehydsulfoxylsäure unter gewissen Umständen, insbesondere in ihrem Bariumsalz, zweibasisch erscheint.

Er führt das auf das Bestehen einer *o*-Sulfoxylsäure $H \cdot S(OH)_3$ zurück, die sich mit Formaldehyd zu $H \cdot S(OH)_2 \cdot O \cdot CH_2(OH)$ verbindet. Es würde das der wasserärmeren Formel $H \cdot SOOH$ mit vierwertigem Schwefel für die Sulfoxylsäure entsprechen. Ein Ausweg, um die von Bazlen und die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten experimentellen Tatsachen in einer Deutung zu vereinen, besteht in der Annahme, daß das alkoholische Wasserstoffatom in den Aldehydsulfoxylaten wegen der Nähe der Sulfoxygruppe schwach saure Eigenschaft hat. Bazlens Bariumsalz, für das er die Zusammensetzung $BaSCO_4 \cdot H_4 + H_2O$ fand, wäre demnach



In der von mir bevorzugten Formel der Sulfoxylsäure kommt eine Haupteigentümlichkeit dieser Säure nicht zum Ausdruck, welche darin besteht, daß sie zwar symmetrisch 2 Mol. Formaldehyd bindet, daß aber das eine Molekül des Aldehyds mit größter Leichtigkeit durch Alkali, ebenso wie in den Derivaten durch Cyankalium abgespalten wird (s. u.), während das zweite Molekül Formaldehyd durchaus festhaftet. Erst wenn der Sulfoxy Schwefel zu Sulfatschwefel oxydiert ist, zerfällt die Diformaldehyd-sulfoxylsäure ganz. Es ist denkbar, daß eine stereochemische Betrachtung, wie sie Hinsberg bei anderen Verbindungen des Schwefels angestellt hat²⁾, auch auf dem Sulfoxygebiet eudgültige Aufklärung bringen wird.

Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Dr. R. Hueter und Dipl.-Ing. E. Goldenzweig³⁾.)

I. Diformaldehyd-sulfoxylsäure, $SO_2 \cdot H_2 \cdot 2CH_2O$.

Lösungen von formaldehyd-sulfoxylsaurem Natrium zerfallen, wie qualitativ bekannt, durch Zusatz von Mineralsäure. Zur quantitativen

¹⁾ B. 38, 1065 [1905].

²⁾ J. pr. [2] 93, 302 [1916].

³⁾ Hr. Goldenzweig beabsichtigt, seinen Anteil an dieser Arbeit zusammen mit anderen, hier nicht veröffentlichten Versuchsergebnissen als Dissertation zu verwenden. Die Einreichung der Dissertation war bislang wegen der Kriegsverhältnisse nicht möglich.

Verfolgung dieses Vorganges wurden das technische Salz (Rongalit C der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) und Chlorwasserstoff in äquimolekularen Mengen in Wasser gelöst und von Zeit zu Zeit mit Jod titriert. Setzt man die von einer bestimmten Menge 20-proz. wäßriger angesäuertes Rongalitleösung aufgenommene Jodmenge = 100, so ergibt sich das Abklingen der Jodaufnahme, also die Zersetzungsgeschwindigkeit beim Stehen in der Kälte aus folgenden Zahlen:

	Jodwert
Frisch angesetzte u. angesäuerte Rongalitleösung	100
nach $\frac{1}{2}$ Stde.	100
» 1 »	96.6
» 19 Stdn.	63.4
» 24 »	55.8
» 43 »	48.7
» 790 »	6.0

Setzt man dagegen zu einer in derselben Weise dargestellten sauren Rongalitleösung 1 Mol. Formaldehyd, so ist die Haltbarkeit eine wesentlich größere:

	Jodwert
Frisch angesetzte Lösung	100
nach 17 Stdn.	100
» 741 »	65.5
» 857 »	60.4

Man erkennt daraus und aus dem Verschwinden des Formaldehyd-Geruches die Bildung der Diformaldehyd-sulfoxylsäure.

Ein bequemes Darstellungsverfahren von Lösungen der Diformaldehyd-sulfoxylsäure, das zum Arbeiten mit dieser Substanz und insbesondere zur Gewinnung von Derivaten ausreicht, ist folgendes:

Man verrührt 16 g feingepulverten Rongalit mit 8 ccm technischer 40-prozentiger Formaldehydlösung und fügt dazu 3.4 g Chlorwasserstoff in 40 ccm Methylalkohol. Äthylalkohol kann auch genommen werden, ist aber wegen des geringeren Lösungsvermögens für Rongalit weniger vorteilhaft. Das Gemisch, welches sich etwas erwärmt, wird sofort gekühlt und in einer offenen Stöpselflasche einige Minuten digeriert, bis eine geringfügige Schwefeldioxyd-Entwicklung aufgehört hat. Sodann wird das Gefäß geschlossen und 1 Stunde lang geschüttelt. Man versetzt dann, ohne zu filtrieren, mit 200 ccm Äther und läßt mindestens 12 Stunden stehen. Während dieser Zeit scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der aus wasserfreiem, nicht in Reaktion gegangenen Formaldehyd-sulfoxylat besteht. Jetzt wird abfiltriert, und man hat nun eine Lösung von Diformaldehyd-sulfoxylsäure, neben etwas Schwefeldioxyd. Durch Einengen im Vakuum-

exsiccator ohne jegliche Wärmezufuhr, welche Zersetzung bewirken kann, erhält man eine reine Lösung von Diformaldehyd-sulfoxylsäure, deren Konzentration sich leicht bis auf 30 % steigern läßt. Die Titration mit Jod ergibt eine Ausbeute von etwa 45 % der Theorie. Indigcarminlösung wird in der Wärme reduziert.

Um die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens zu prüfen, wurden Präparate von sieben verschiedenen Darstellungen unter Variierung der Schütteldauer und der Salzsäuremenge in folgender Weise analysiert¹⁾. Nach Lösen der durch Einengen von Äther und der Hauptmenge des Alkohols möglichst befreiten Substanz in Wasser, wobei geringe Trübung stattfindet, wurde in einem aliquoten abpipettierten Teil nach der Titration mit Jod der Schwefel bestimmt. 1 Atom Sulfoxylschwefel erfordert 4 Atome Jod. Das Verhältnis von Schwefel zu Jod zeigt also an, ob eine reine Sulfoxylverbindung vorliegt. Etwaiger Sulfitschwefel ist durch weitere Titration mit Jod nach Zusatz von Bicarbonat kenntlich. Ein zweiter Teil der Lösung, der genau so groß ist wie der erste, wird mit einem mäßigen Überschuß von Jodlösung versetzt, der etwas mehr als das doppelte der zuerst verbrauchten Menge betragen muß. Dann wird Kalilauge bis zur Gelbfärbung zugegeben und dadurch der Formaldehyd zu Ameisensäure oxydiert. Man säuert ohne Verzug an und titriert mit Thiosulfat zurück. Auf diese Weise ergaben sich bei jeweiliger Verwendung von 1 Mol. Formaldehyd-sulfoxylat und 1 Mol. Formaldehyd unter Variierung der Acidität und der Dauer des Schüttelns:

Mol. HCl	Schütteldauer Stdn.	1. Titration ccm $\frac{1}{10}$ Jod	BaSO ₄ g	2. Titration (alkalisch) ccm $\frac{1}{10}$ Jod	Daraus ber. auf 1 Atom S Atome Jod	ber. auf 1 Mol. CH ₂ O
0.5	1	22.8	0.1332	19.4	4.0	1.7
0.5	1	30.0	0.1690	31.0	4.1	2.1
0.5	3	23.8	0.1445	23.6	3.8	1.9
0.5	3	27.9	0.1472	25.6	4.4	2.0
1	1	41.5	0.2408	43.5	4.0	2.1
1	1	42.5	0.2480	42.0	4.0	2.0
1	3	43.2	0.2502	45.6	4.0	2.1

Die gefundenen Zahlen stimmen gut mit der Theorie überein. Sulfitschwefel wurde entweder gar nicht oder nur in Spuren gefunden. Die Präparate erwiesen sich als frei von Chlorwasserstoff. Je größer beim Ansatz die Salzsäuremenge, um so weiter geht die Umsetzung des Rongalits, um so größer ist aber auch die Gefahr der Zersetzung. Es empfiehlt sich nicht, über 1 Molekül Chlorwasserstoff hinauszugehen, noch hat es Zweck, länger als eine Stunde zu schütteln.

Zur Herstellung eines möglichst konzentrierten und wasserfreien Präparats werden 25 g Rongalit mit 22 ccm einer Lösung von 6 g Formaldehydgas in absolutem Methylalkohol und dann portionenweise und unter Kühlung mit einer Lösung von 3.6 g Chlorwasserstoff in absolutem Methylalkohol versetzt. Nach einstündigem Schütteln und Zusatz von 300 ccm wasserfreiem Äther

¹⁾ s. Jellinek, Das Hydrosulfit, 2, 101, Stuttgart 1911.

wurde filtriert und unter vermindertem Druck bei 45° Außentemperatur im Wasserstoffstrom eingedampft. Die Diformaldehyd-sulfoxylsäure hinterblieb in Form von 7.8 g einer zähflüssigen Masse. Die Titration mit Jodlösung ergab 70.2 % Diformaldehyd-sulfoxylsäure. Bei einem zweiten Versuch wurden 8 g Rohausbeute mit 79 % Reingehalt gefunden. Die übrige analytische Aufarbeitung geschah wie oben angegeben und lieferte dieselben mit der Theorie übereinstimmenden Zahlen.

In bequemerer Weise als nach dem obigen Verfahren, wenn auch mit geringerer Ausbeute, lassen sich hochkonzentrierte Präparate von Diformaldehyd-sulfoxylsäure folgendermaßen gewinnen:

120 g Rongalit wurden mit 60 ccm techn. 40-prozentigem Formaldehyd und 66 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 kalt gemischt, wobei die Salzsäure sehr langsam und unter Kühlung zutropfte. Ohne diese Vorsichtsmaßregel kann Zersetzung erfolgen. Es wurde mit im ganzen 1 l Äther in 8 verschiedenen Portionen durchgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Schichten wurden mit 500 g wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Trocknen mit Chlorcalcium oder mit entwässerter Soda ist nicht zugänglich, da die Substanz dabei zersetzt wird. Im Vakuum eingedampft, ergab die ätherische Lösung 17.2 g sirupöser farbloser Substanz, die sich bei der Titration mit Jod als 61.1-prozentig erwies. Die Ausbeute ist deshalb gering, weil die Diformaldehyd-sulfoxylsäure in Wasser sehr leicht löslich ist und die Ausätherung darum unvollkommen bleibt.

Die Lösungen der Diformaldehyd-sulfoxylsäure sind nicht merklich luftempfindlich oder zersetzlich. Eine vor Licht geschützte, in lose verstopfter Flasche befindliche Probe verbrauchte für je 1 ccm: frisch dargestellt 38.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n Jodlösung, nach 4 Tagen 37.7, nach 14 Tagen 35.0, nach 4 Wochen 23.6 ccm. Auch die hochkonzentrierten Präparate halten sich manchmal wochenlang. Dann aber erfolgt plötzlich Selbstzersetzung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung einer festen, unlöslichen, weißen Masse. Die Analyse ergab in Prozenten: 23.5 C, 6.8 H, 13.9 S. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Schwefel und polymerem Formaldehyd vor.

Sirupöse, hochkonzentrierte Präparate von Diformaldehyd-sulfoxylsäure riechen schwach nach Diformaldehyd. Die Reaktion ist sauer, trotzdem kein Geruch von Schwefeldioxyd wahrzunehmen ist. Man kann die Acidität nach der oben vertretenen Anschauung dem Wasserstoff der einen Oxymethylen-gruppe zuschreiben.

Beider Spaltung der Diformaldehyd-sulfoxylsäure durch Alkali wird genau eine äquimolekulare Menge verbraucht: 0.637 g Diformaldehyd-sulfoxylsäure, die sich bei der Titration mit Jod als 61-prozentig erwiesen hatte, wurde mit $\frac{1}{10}$ KOH im Überschuß versetzt und mit Säure zurücktitriert. Indicator Helianthin. Die direkte Titration ist nicht möglich, da hierbei der Indicator bald entfärbt wird. Die verbrauchte Alkalimenge betrug 32.5 ccm. Es entspricht das 1.06 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Diformaldehyd-sulfoxylsäure. Daß der Alkaliverbrauch auf Spaltung der Substanz in formaldehyd-sulfoxylsaures Salz und Formaldehyd beruht, ergibt sich aus Folgendem:

6 g Diformaldehyd-sulfoxylsäure wurden mit einer Lösung von 0.6 g Kalium in 75 ccm Äthylalkohol übergossen. Unter geringer Selbsterwärmung schied sich zuerst eine kleine Menge einer klebrigen Masse aus, von der abgegossen wurde. Alsbald schieden sich schöne Krystallnadelchen aus, die sich nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum durch die Analyse und das Reduktionsvermögen gegenüber Indigcarmin als reines form-aldehyd-sulfoxylsaures Kalium erwiesen.

0.1409 g Stbst. (nach der Oxydation mit Salpetersäure und Brom): 0.2399 g BaSO₄. — 0.2004 g Stbst.: 0.1300 g K₂SO₄. — 0.1280 g Stbst. verbrauchten 34.0 ccm $\frac{1}{10}$ Jod; nach Zugabe von weiteren 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, von Natronlauge bis zur Entfärbung, Ansäuern und Rücktitrieren mit Thiosulfat erwiesen sich weitere 18 ccm $\frac{1}{10}$ Jod als verbraucht.

CH₂(OH).OSOK. Ber. S 23.90, K 28.94, S:J:CH₂O = 1 : 4 : 1.

Gef. » 23.39, » 29.11, » = 1 : 3.6 : 0.95.

Zur Darstellung von Homologen der Diformaldehyd-sulfoxy-lsäure wurde in Verfolg des in der Einleitung ausgeführten Gedankenganges die Einwirkung verschiedener Monochloräther auf Rongalit versucht. Das Reduktionsvermögen des Formaldehyd-sulfoxy-lates geht dabei größtenteils verloren. Nur in folgendem Falle ergab sich in geringer Ausbeute das gewünschte Reaktionsprodukt.

20 g gepulverter Rongalit wurden mit 10 g Monochlormethyläther in 100 ccm Essigäther digeriert. Nach einiger Zeit Selbsterwärmung. Die Reaktion wurde durch $\frac{3}{4}$ -stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz von Ligroin ein Öl aus, das durch nochmaliges Lösen in Essigäther und Fällen mit Ligroin gereinigt und dann im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute etwa $\frac{3}{4}$ g. Löslich in Wasser. Reduziert Indigcarmin schon in der Kälte. In Anbetracht der Unmöglichkeit, die Substanz durch Destillation zu reinigen, stimmt die Analyse befriedigend auf ein Monomethyl-dioxy-dimethylen-sulfoxy-lat:

C₂H₈O₄S. Ber. C 25.69, H 5.75, S 22.88.

Gef. » 26.80, » 5.30, » 23.37, 21.93.

Die Substanz war frei von Chlor.

II. Kondensation der Diformaldehyd-sulfoxy-lsäure mit Aminen.

1. Kondensation mit Ammoniak.

Eine ätherische Lösung von Diformaldehyd-sulfoxy-lsäure wurde mit 9.6-prozentigem äthylalkoholischem Ammoniak versetzt. Es fiel langsam ein Öl aus, dessen Abscheidung durch Zusatz von etwas Wasser beschleunigt wurde. Die wäßrige Schicht schied mit Alkohol eine klebrige, farblose, Indigcarmin stark reduzierende Masse ab, die im Exsiccator nach Möglichkeit getrocknet wurde, aber nicht frei von Lösungsmitteln zu erhalten war. Die Analyse ergab darum nur das Atomverhältnis.

0.1355 g Subst. verbrauchten 27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und gaben 0.1552 g BaSO_4 . — 0.3072 g Subst.: 43.2 ccm N (20°, 760 mm).

Daraus berechnet sich das Verhältnis von Atomen Schwefel : Jod : Stickstoff = 1 : 4.06 : 2.38, entsprechend einem Diamino-dimethylen-sulfoxylat, $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{OSO}$.

2. Bis-[anilino-methylen]-sulfoxylat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OSO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

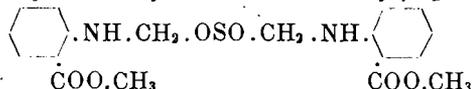
Zu einer ätherisch-methylalkoholischen Lösung von Diformaldehyd-sulfoxylsäure wurde Anilin gegeben. Nach einiger Zeit schieden sich in guter Ausbeute weiße Blättchen aus, die mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Schmp. 131° unter Zersetzung. An der Luft tritt Oxydation unter Gelbfärbung ein. Auf Umkrystallisieren wurde hier wie in allen anderen Fällen verzichtet, da dabei Autoxydation der Sulfoxylate zu erwarten ist. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und reduziert angesäuert Indigcarminlösung in der Hitze.

0.2386 g Subst.: 0.5325 g CO_2 , 0.1264 g H_2O . — 0.1688 g Subst.: 13.9 ccm N (21°, 762 mm). — 0.2183 g Subst.: 17.8 ccm N (21°, 764 mm). — 0.2158 g Subst.: 0.1884 g BaSO_4 (nach Dennstedt). — 0.1837 g Subst.: 0.1614 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 60.82, H 5.83, N 10.16, S 11.60. \blacksquare
Gef. » 60.87, » 5.93, » 9.59, 9.52, » 11.98, 12.06.

Jodlösung oxydiert die Substanz unter Abspaltung von Schwefelsäure, indessen verläuft die Reaktion nur zu Anfang glatt. Sie muß gegen Ende wegen der Unlöslichkeit der Substanz durch Erwärmen unterstützt werden, und dabei treten Zersetzungen auf, die die Genauigkeit des Resultats beeinflussen. Es wurden darum nur 3.5 Jod auf 1 Atom Schwefel gefunden, statt, wie die Theorie verlangt, 4 : 1.

3. Bis-[2-methylcarboxy-1-anilino-methylen]-sulfoxylat,



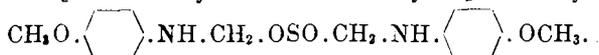
350 ccm methylalkoholisch-ätherischer Lösung von Diformaldehyd-sulfoxylsäure wurden mit 8 g Anthranilsäure-methylester versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich 5 g weißer Krystallnadeln aus. Schmp. 169—171°. Unlöslich in Wasser. Angesäuerte wäßrige Indigcarminlösung wird beim Erhitzen reduziert.

0.1934 g Subst.: 0.3916 g CO_2 , 0.0961 g H_2O . — 0.0906 g Subst.: 0.1840 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.2668 g Subst.: 16.6 ccm N (21°, 756 mm). — 0.1549 g Subst.: 9.7 ccm N (21°, 755 mm). — 0.2414 g Subst.: 0.1439 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Ber. C 55.06, H 5.12, N 7.16, S 8.17.
Gef. » 55.39, 55.22, » 6.10, 5.56, » 7.19, 7.22, » 8.18.

Bei der Titration mit Jod wurde aus dem gleichen Grunde wie bei der vorigen Substanz ein zu niedriger Jodwert gefunden (3.2 Atome Jod auf 1 Atom Schwefel).

4. Bis-[4-methoxy-1-anilinomethylen]-sulfoxylat,



Zu einer Lösung von etwa 8 g Diformaldehyd-sulfoxylsäure (durch Titration mit Jod ermittelt) in Äther-Methylalkohol wurde eine ätherische Lösung von 10 g *p*-Anisidin gegeben. Allmähliche Krystallabscheidung. 8.5 g Ausbeute. Schmp. 105°. Die Krystalle färben sich an der Luft etwas rötlich, ohne aber ihre Reduktionskraft gegenüber Indigcarmin zu verlieren.

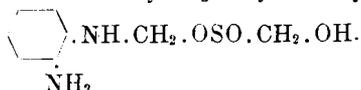
0.1772 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 12.0 ccm N (17.5°, 758 mm). — 0.3128 g verbrauchten in der Wärme 33.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und gaben 0.2112 g BaSO₄.

C₁₆H₂₀N₂O₄S. Ber. C 57.11, H 5.94, N 8.33, S 9.54.

Gef. » 57.10, » 5.93, » 8.87, » 9.31.

Atomverhältnis Schwefel : Jod ber. 1 : 4, gef. 1 : 3.68.

5. [2-Amino-1-anilinomethylen]-oxy-methylen-sulfoxylat,



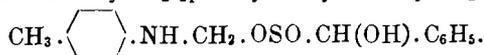
Eine ätherisch-alkoholische Lösung von Diformaldehyd-sulfoxylsäure wurde mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin in Äther versetzt. Krystallinischer Niederschlag. Schmp. 116°. Die Substanz ist farblos und färbt sich im Gegensatz zu den vorher beschriebenen beim Liegen an der Luft nicht. Reduziert auch nach längerem Aufbewahren Indigcarmin stark. Die Titration mit Jod verläuft unter Nebenreaktionen und ist darum nicht durchführbar.

0.1540 g Sbst.: 0.2497 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 24.4 ccm N (23°, 759 mm). — 0.1649 g Sbst.: 0.1830 BaSO₄ (nach Carius).

C₈H₁₂O₃N₂S. Ber. C 44.50, H 5.60, N 13.00, S 14.84.

Gef. » 44.22, » 5.20, » 13.20, » 15.24.

6. [*p*-Toluidino-methylen]-[phenyl-oxy-methylen]-sulfoxylat,



10 g gepulverter Rongalit, 33 ccm Methylalkohol, enthaltend 2.3 g Chlorwasserstoff, und 5 ccm Benzaldehyd wurden 4 Stunden geschüttelt und dann mit 100 ccm Äther versetzt. Nach 12 Stunden wurde

filtriert. Auf Zusatz einer ätherischen Lösung von *p*-Toluidin zum Filtrat schieden sich Krystalle aus. Schmp. 125—126°. An der Luft Rotfärbung, die auch beim Titrieren mit Jod eintrat und die Erkennung des Farbumschlages unmöglich machte.

0.2444 g Sbst.: 0.5387 g CO₂, 0.1408 g H₂O. — 0.2448 g Sbst.: 9.8 ccm N (17.5°, 756 mm). — 0.1475 g Sbst.: 0.1097 g BaSO₄.

C₁₅H₁₇NO₃S. Ber. C 60.10, H 5.84, N 4.62, S 10.70.
Gef. » 60.14, » 6.47, » 4.60, » 10.22.

7. [Anthranilidomethylen]-[phenyl-oxy-methylen]-

sulfoxylat, .NH.CH₂.OSO.CH(OH).C₆H₅.
COOH

32 g gepulverter Rongalit wurden mit 20 ccm Benzaldehyd in 40 ccm Methylalkohol und mit 6.8 g Chlorwasserstoff in 42 ccm Methylalkohol unter Kühlung gemischt und 1½ Stunde geschüttelt. Dazu kamen 780 ccm Äther. Nach 12 Stunden wurde filtriert. Auf Zusatz von 8 g Anthranilsäure in 200 ccm Äther trat allmählich ein weißer, krystallinischer Niederschlag auf, der rasch auf Ton getrocknet wurde. Reduziert stark Indigcarmin. Schmelzpunkt unter Zersetzung 168°. An der Luft allmählich Oxydation unter Gelbfärbung.

0.2540 g Sbst.: 9.16 ccm N (23°, 762 mm). — 0.2484 g Sbst. gaben mit Jodlösung oxydiert 0.1810 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅O₅NS. Ber. N 4.37, S 9.99.
Gef. » 4.17, » 10.01.

12 g der Substanz wurden mit 6 g Cyankalium in 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz löste sich unter Braunfärbung. Mit Salzsäure fiel das bekannte Nitril der Phenylglycin-carbonsäure aus, das durch Lösen in Soda und abermaliges Fällen gereinigt wurde. Schmp. 181°. Die Analyse ergab:

C₉H₈N₂O₂. Ber. C 61.35, H 4.59, N 15.94.
Gef. » 61.30, » 4.89, » 15.62.

Die Bildung des Nitrils dürfte auf einer ähnlichen Reaktion beruhen, wie sie oben bei der Spaltung der Diformaldehyd-sulfoxylsäure mit Alkali nachgewiesen wurde. Dasselbe Nitril wurde erhalten beim Darstellen von Benzaldehyd-sulfoxylat¹⁾ aus 36 g Natriumhydrosulfit, Schütteln mit 16 ccm technischer Formaldehydlösung und 6.8 g Chlorwasserstoff in 70 ccm Methylalkohol, Fällen des Sulfoxylats in Äther mit Anthranilsäure und Spalten mit Cyankalium. Die Identität der

¹⁾ Bazlen, B. 42, 4634 [1909].

Nitrile spricht für die Gleichheit der nach den beiden Verfahren erhaltenen Benzaldehyd-formaldehyd-sulfoxylsäuren und damit für die oben vertretene Strukturformel der Sulfoxylsäure. —

Bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit unterstützten mich in vortrefflicher Weise die HHrn. Dr. Bruck und Dr. F. Klaus. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danke ich für die liberale Überlassung von Rongalit.

177. F. W. Semmler und Futung Liao: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Mitteilungen über Elemol, $C_{15}H_{26}O$.)

(Eingegangen am 13. August 1917).

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir über den in der Natur vorkommenden monocyclischen Sesquiterpenalkohol Elemol, $C_{15}H_{26}O$, und über einige seiner Derivate berichtet. Zur Ermittlung seiner Konstitution haben wir den Weg der Oxydation mit Ozon eingeschlagen, der jedoch bei dem zum Elemol gehörigen monocyclischen Sesquiterpen Elemen keine klaren Ergebnisse zeitigte. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß die Oxydation infolge der drei Doppelbindungen, die wir im Molekül eines monocyclischen Sesquiterpens der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ annehmen müssen, so energisch verläuft, daß keine Spaltungsstücke zu fassen sind. Wohl aber mußte es gelingen, von einem zum Teil hydrierten Elemen, das nur noch eine Doppelbindung enthielt, also dem Tetrahydro-elemen, $C_{15}H_{28}$, zu Oxydationsprodukten zu kommen, die einen Schluß auf die Konstitution ziehen ließen. Wir haben deshalb zunächst das bereits in der vorigen Abhandlung erwähnte Tetrahydro-elemol, $C_{15}H_{30}O$, rein dargestellt, ihm Wasser entzogen und das so erhaltene Tetrahydro-elemen, $C_{15}H_{28}$, ozonisiert. Im Folgenden sind zunächst die Ergebnisse der völligen Hydrierung des Elemols, von dem wir einige Derivate beschreiben, mitgeteilt und weiter die Ergebnisse der Ozonisation.

Tetrahydro-elemol, $C_{15}H_{30}O$.

Das durch Reduktion des Rohelemols mit Platin und Wasserstoff erhaltene Tetrahydro-elemol lag offenbar noch nicht in reiner Form vor, weshalb wir auf die Angabe seiner Daten seinerzeit verzichteten: Um den Alkohol rein zu erhalten, schlugen wir den gleichen Weg

¹⁾ F. W. Semmler und Futung Liao, B. 49, 794 [1916].