

148. F. Raschig:
Die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfit-Verbindungen.
(Vorläufige Mitteilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. März 1926;
eingegangen am 16. März 1926.)

Bis vor etwa einem Vierteljahrhundert faßte man ziemlich allgemein die Bisulfit-Verbindungen der Aldehyde als Salze der Oxy-sulfonsäuren eines Kohlenwasserstoffes auf. Formaldehyd-Bisulfit, der einfachste Körper dieser Klasse, war also $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$. Da wies im Jahre 1902 Glimm¹⁾ darauf hin, daß schon im Jahre 1873 Max Müller²⁾ eine derartige Sulfonsäure, erhalten durch Sulfurieren von Methylalkohol, beschrieben habe. Diese sei ein durchaus beständiger Körper und grundverschieden von dem leicht durch Säuren und Alkalien wieder in seine Bestandteile zerfallenden Formaldehyd-Bisulfit. Glimm stellte die Substanz von Max Müller erneut her und fand in der Tat, daß sie mit Formaldehyd-Bisulfit nicht die entfernteste Ähnlichkeit besaß.

Unter diesen Umständen lag Anlaß vor, eine andere Konstitutionsformel für die Aldehyd-Bisulfite aufzustellen, und am meisten Anklang hat wohl die Formulierung von Knövenagel³⁾ gefunden, welche auf eine direkte Bindung des Schwefels an den Kohlenstoff verzichtete: $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{Na}$. In jener Zeit gewann das Formaldehyd-Bisulfit hervorragendes technisches Interesse; ein Reduktionsprodukt davon, das Formaldehyd-Sulfoxylat, genannt Rongalit, erwies sich als vorzüglich geeignet, gewisse Farbstoffe, so auch Indigo, auf der Faser in löslichen Zustand zu bringen. Drei Chemiker der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik — Reinking, Dehnel und Labhardt⁴⁾ — untersuchten die ganzen chemischen Verhältnisse ausgiebig; sie stellten die oxymethan-sulfonsauren Salze von Glimm erneut her und bestätigten seine Angaben. Sie bauten daher auf der Konstitution des Formaldehyd-Bisulfits nach Knövenagel weiter und gaben dem Rongalit die Formel $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SONa}$.

Aber diese Formulierungen hatten von jeher gewisse Bedenken. Schon der Umstand, daß Rongalit stets nach Methylmercaptan, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SH}$, riecht, also bei der freiwilligen Zersetzung einen Körper liefert, der zweifellos Schwefel direkt an Kohlenstoff gebunden hält, erscheint verdächtig. Auch muß es merkwürdig erscheinen, daß eine Substanz von der Formel eines Schwefligsäure-esters sich nicht mit Leichtigkeit zum entsprechenden Schwefelsäure-ester oxydieren läßt. $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ ist aber gegen Oxydationsmittel wie Jod absolut beständig und geht nicht in $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ über, was man erwarten sollte, nachdem ein Körper $\text{H}_2\text{C}(\text{H})\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ in Gestalt der Methylschwefelsäure ganz genau bekannt ist. Im Gegenteil verliert Formaldehyd-Bisulfit leicht ein Sauerstoffatom und liefert den genannten Rongalit, eine Eigenschaft, die bei der als Analogon erscheinenden Methylschwefelsäure nicht zu beobachten ist. Und schließlich liefert Formaldehyd-Bisulfit mit Phenol in ganz glatter Reaktion ein Kondensationsprodukt $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{OH}$, eine sog. ω -Sulfonsäure, die zweifellos eine echte Sulfonsäure darstellt und Schwefel direkt an Kohlenstoff gebunden enthält.

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Freiburg i. Br. 1902.

²⁾ B. 6, 1031 [1873]. ³⁾ B. 37, 4060 [1904]. ⁴⁾ B. 38, 1069 [1905].

Knövenagels Formulierung kann diese Bildung der ω -Sulfonsäuren nicht erklären.

Unter diesen Umständen bot mir die Feststellung, daß schweflige Säure, die in der Regel nach der Konstitution $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ reagiert, unter

Umständen auch der tautomeren Form $\begin{array}{c} \text{H}-\text{S}-\text{O} \\ \diagup \quad \parallel \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ folgt, erwünschten Anlaß,

eine neue Formulierung von Formaldehyd-Bisulfit vorzuschlagen, bei der nun Schwefel wieder in direkte Verbindung mit Kohlenstoff gebracht wurde und die doch von der ersten Auffassung als Oxy-methan-sulfonsäure verschieden war. Ich⁵⁾ nahm an, daß bei der Vereinigung von Formaldehyd und schwefliger Säure die Säure in dieser tautomeren Form beide an Schwefel gebundenen Wasserstoffatome zusammen mit dem Sauerstoffatom des Aldehyds als Wasser austreten läßt, daß also Formaldehyd-Schweflige-Säure Schwefel zweiwertig an Kohlenstoff gebunden enthält und so aussieht:

$\text{H}_2\text{C}:\text{S} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array}$. Beweis für diese Auffassung schien der Umstand zu sein, daß

eine Verbindung von 1 Mol. Aceton mit 1 Mol. Schwefeldioxyd, demnach als $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 > \text{C} : \text{S} \begin{array}{l} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array} \end{array}$ aufzufassen, längst bekannt ist. Seitdem habe ich

mich gemeinschaftlich mit Hrn. Prahl bemüht, weitere Beweise für diese Auffassung beizubringen. Das Ergebnis war allerdings mehr als negativ; die Untersuchung lieferte den Beweis, daß meine Auffassung nicht richtig war.

Zunächst stellte sich heraus, daß die Verbindung von 1 Mol. Aceton mit 1 Mol. Schwefeldioxyd mit der Säure des Aceton-Bisulfits nichts zu tun hat. Denn diese Verbindung, in Wasser gelöst, weist bei sofortigem Titrieren mit Jod ihren ganzen Schwefeldioxyd-Gehalt aus. Aber nach kurzer Zeit nimmt die Jodzahl ab und verschwindet nach ca. 2 Stdn. bis auf den im Gleichgewicht mit Aceton stehenden Rest; erst jetzt nach dieser Zeit ist also eine Verbindung von Aceton und schwefliger Säure entstanden, die dem Aceton-Bisulfit, das ebenfalls gegen Jod beständig ist, entspricht. Vorher bestand also offenbar nur eine einfache Molekularverbindung ohne Änderung des chemischen Charakters der Bestandteile; und eine solche Molekularverbindung kann nicht zur Aufklärung der Konstitution des Aceton-Bisulfits, in dem sich die Natur der Bestandteile geändert erweist, herangezogen werden.

Weitere Versuche, die Natur des Formaldehyd-Bisulfits aufzuklären, scheiterten zunächst an dem Umstand, daß sowohl Säuren wie Alkalien den Körper leicht zerlegen, daß man also weder in saurer noch in alkalischer Lösung irgend welche Reagenzien auf ihn einwirken lassen kann. Erst als man zu den Ammoniak-Abkömmlingen überging, ließen sich Fortschritte erzielen. Formaldehyd-Bisulfit verbindet sich nämlich außerordentlich leicht und glatt mit Ammoniak (wie auch mit primären und sekundären Aminen), und der so entstandene Körper konnte, wenn meine Auffassung des Form-

⁵⁾ Dr. F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924, S. 242.

aldehyd-Bisulfits richtig war, nur als $\text{H}_2\text{C}:\overset{\text{O}}{\underset{\text{HO}}{\text{S}}}-\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{H}_2$ angesehen werden. Ich

mußte also annehmen, daß er Stickstoff an Schwefel gebunden enthielt. Als man ihn aber mit Essigsäure-anhydrid kochte, entwich Schwefeldioxyd, und es blieb eine Substanz zurück, die noch den gesamten Stickstoff-Gehalt — offenbar an Kohlenstoff gebunden — aufwies. Es war das Amino-methanol $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{OH}$, in der Aminogruppe acetyliert, also $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$. Die Zusammensetzung der Substanz, die in großen, schönen Krystallen erhalten wurde, weist auf 2 Mol. noch 1 Mol. Krystallwasser auf; da sie aber beim Trocknen 3 Mol. Wasser verliert, so ist anzunehmen, daß in ihr 2 Mol. Acetylamino-methanol unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einem Anhydrid zusammengetreten sind und daß dieses Anhydrid mit 3 Mol. Wasser krystallisiert.

Es ist ausgeschlossen, daß ein Formaldehyd-Bisulfit-Ammoniak oder, wie man es kürzer bezeichnet, ein Salz der aminomethyl-schwefligen Säure nach meiner Formulierung betrachtet, Schwefeldioxyd verliert und doch seinen Stickstoff-Gehalt behält; es muß in ihm vielmehr von Anfang an der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden enthalten sein. Damit fällt aber auch meine Annahme des zweiwertig gebundenen Schwefels und die aminomethyl-schweflige Säure muß, wenn man auf die direkte Bindung des Schwefels an den Kohlenstoff nicht verzichten will, $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ sein. Dann ist jedoch ihr Ausgangsmaterial, das Formaldehyd-Bisulfit, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ und damit identisch mit der ganz anders gearteten Methanol-sulfonsäure von Max Müller und Glimm.

Unter solchen Umständen erschien es angebracht, nach weiteren Anhaltspunkten für die Konstitution des Formaldehyd-Bisulfits zu suchen. Man fand sie auch schließlich in der Einwirkung von Acetessigester in ganz schwach alkalischer wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttelt man die beiden nämlich einige Zeit miteinander, so verbinden sie sich unter Wasseraustritt, und es entsteht die Sulfonsäure vom Carbonsäure-ester des Methyl-äthyl-ketons, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Und daß hier eine echte Sulfonsäure vorliegt, zeigt sich, wenn man diese Substanz alkalisch verseift. Denn da spaltet sich Essigsäure und Äthylalkohol ab und es entsteht $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, die β -Sulfo-propionsäure, mit allen ihren längst genau festgestellten charakteristischen Eigenschaften, eine Säure, deren Konstitution als zweifellos echte Sulfonsäure neben anderen Gründen durch ihre Entstehung⁶⁾ durch Oxydation der δ -Guanyl-thiohydracrylsäure, $\text{HN}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ bewiesen ist. Auf dem ähnlichen Wege der Kondensation von Aldehyd-Bisulfiten mit Malonsäure-Derivaten waren schon Behrend und ten Doornkaat Koolmann⁷⁾ einerseits, Nottbohm⁸⁾ andererseits zu augenscheinlich echten Sulfonsäuren gelangt. Es fehlt bei diesen Forschern aber der exakte Nachweis der Natur der erhaltenen Körper als echter Sulfonsäuren.

Verseift man ferner das Kondensationsprodukt aus Formaldehyd-Bisulfit und Acetessigester sauer, so spaltet sich die Carboxäthylgruppe ab und es

⁶⁾ Andreasch, M. 6, 837 (Beilstein, 4. Aufl., Bd. 4, S. 22).

⁷⁾ A. 394, 228.

⁸⁾ A. 412, 49.

entsteht Methyl-äthyl-keton-sulfonsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$. Es ergibt sich so ein einfaches, glattes, nasses Verfahren zur Gewinnung der sonst schwer zugänglichen Keton-sulfonsäuren, wie auch von Sulfofettsäuren.

Ein Einwand könnte diesem Konstitutionsnachweis gegenüber freilich geltend gemacht werden. Man könnte annehmen, daß in wäßriger Lösung, namentlich wenn diese schwach alkalisch gemacht wird, Formaldehyd-Bisulfit zum Teil in seine Bestandteile aufgespalten vorliegt, und daß sich nun zuerst Acetessigester und Formaldehyd zu dem längst bekannten Methylenacetessigester $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{:CH}_2)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ vereinigt, der sodann Bisulfit an der Doppelbindung aufnimmt und damit dieselbe Sulfonsäure $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ liefert wie oben. Die Nachprüfung ergab aber, daß diese Reaktionen zwar eintreten, aber ganz bedeutend langsamer verlaufen, selbst wenn die Bisulfit-Konzentration vielleicht hundertmal so groß ist, wie sie es im Falle der Anwendung von Formaldehyd-Bisulfit sein kann. Formaldehyd-Bisulfit wirkt daher auf Acetessigester nur als Ganzes und nicht in Form seiner Bestandteile. Nach allen diesen Feststellungen ist der Schluß nicht von der Hand zu weisen: ein Formaldehyd-Bisulfit nach der Knövenagelschen Auffassung $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{Na}$ kann niemals bei so einfachen und glatt verlaufenden Reaktionen ausgesprochene Sulfonsäuren liefern. Wir müssen also zu der alten Formulierung $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$ zurückkehren, und es wirft sich die Frage auf: Wie ist diese Konstitution in Einklang zu bringen mit den Angaben von Max Müller, Glimm und Reinking, Dehnel und Labhardt?

Da ist nun zunächst darauf hinzuweisen, daß Max Müller seine Angaben nur in einer vorläufigen Mittelung ohne Anführung von Analysen gemacht hat, der eine ausführliche niemals gefolgt ist. Stattdessen schreibt er später⁹⁾ die den Aldehyd-Bisulfiten „eigentümliche Unbeständigkeit“ dem Umstande zu, daß in ihnen Hydroxyl- und Sulfogruppe an demselben Kohlenstoffatom liegen. Er erklärt sich also mit der damaligen Auffassung der Aldehyd-Bisulfite als Oxy-sulfonsäuren ausdrücklich einverstanden, ohne den Gegensatz zu seiner „sehr beständigen“ Oxy-methan-sulfonsäure zu erwähnen. In diesen späteren Veröffentlichungen muß der kritische Beurteiler wohl eine verblühte Rücknahme der früheren erblicken.

Es kommt hinzu, daß schon damals (1873) Zweifel an der Richtigkeit von Max Müllers Angaben laut werden. Bunte¹⁰⁾ betont, daß aus Äthylidenchlorid beim Behandeln mit Sulfit nicht, wie behauptet wurde, eine dem Acetaldehyd-Bisulfit gleich zusammengesetzte, aber beständige Hydroxyäthylidensulfonsäure gebildet werde, daß auch kein äthylidendisulfonsaures Salz entstehe, sondern daß aus der zunächst gebildeten α -Chlor-äthan-sulfonsäure nach Ersatz des Chlors durch Hydroxyl einzig und allein Acetaldehyd-Bisulfit, bzw. dessen Spaltprodukte entstehen. Augenscheinlich sei äthylidenoxysulfonsaures Natrium und Acetaldehyd-Bisulfit identisch. Das stimme aber gar nicht zu Max Müllers Auffassung, daß derartige Oxy-sulfonsäuren außerordentlich beständige Körper seien.

Trotz vielfach abgeänderter Versuchsanordnungen ist es mir niemals gelungen, die Max-Müller-Glimmsche Oxy-methan-sulfonsäure zu erhalten. Ja, als Dimethylsulfat, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$, mit hochprozentigem Oleum

⁹⁾ B. 6, 1441 [1873]. ¹⁰⁾ A. 170, 321.

in der Wärme behandelt wurde, trat keine weitere Sulfurierung der Methylgruppen ein. Wurde das Produkt dann in Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit gekocht, wie es Glimm vorschreibt, so war nichts darin zu finden als Methanol und Schwefelsäure. Wurde es aber in kaltem Wasser gelöst, so fand sich darin dasselbe, was man immer bekommt, wenn man Methanol sulfuriert, nämlich Methylschwefelsäure $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$.

Damit stimmt überein, daß auch v. Pechmann¹¹⁾ erklärt, es sei ihm nicht gelungen, Glimms Angaben zu bestätigen. Es wurde daher die Vermutung rege, Glimm, wie auch Reinking, Dehnel und Labhardt hätten gar nicht die von ihnen vermuteten oxy-methan-sulfonsauren Salze $\text{H}_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$, sondern die altbekannteren isomeren methylschwefelsauren Salze $\text{H}_2\text{C}(\text{H}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$ in Händen gehabt. In der Tat sind diese Salze gar nicht so unbeständig, wie man in der Regel annimmt; in alkalischer und neutraler Lösung völlig beständig, spalten sie sich auch in heißer saurer Lösung so langsam, daß man nach Chlorbarium-Zusatz minuten- bis stundenlang auf die Bariumsulfat-Trübung warten muß.

Glimm wie auch Reinking, Dehnel und Labhardt haben ihre vermeintlichen Salze der Oxy-methan-sulfonsäure niemals mit den methylschwefelsauren Salzen verglichen, sondern immer nur den Unterschied gegenüber dem Formaldehyd-Bisulfit betont.

Schließlich ging mir auch durch Entgegenkommen des Hrn. Prof. Finger das Originalpräparat Glimms, das sich in der Sammlung des Organisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Darmstadt befand, zu. Es wurde durch eine Reihe von Versuchen zweifellos als methylschwefelsaures Kalium identifiziert. Ebenso erwies sich ein kleiner Rest des Originalpräparates von Reinking, Dehnel und Labhardt, das mir durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt wurde, als methylschwefelsaures Natrium, allerdings vermischt mit einer offenbar durch langsame Selbstzersetzung entstandenen gewissen Menge von Natriumbisulfat.

Nun hat allerdings Glimm sein Salz noch auf einem anderen Wege erhalten, der scheinbar jeden Zweifel an der von ihm angenommenen Konstitution $\text{H}_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{K}$ ausschließt. Er hat nämlich nach einer alten Vorschrift von Kolbe Schwefelkohlenstoff durch feuchtes Chlor in Trichlor-methan-sulfochlorid, $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$, übergeführt, dieses dann in Trichlor-methan-sulfonsäure, $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, und schließlich durch Reduktion in Monochlor-methan-sulfonsäure $\text{H}_2\text{C}(\text{Cl}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ verwandelt. Durch Erhitzen des K-Salzes mit Silberoxyd ersetzte er Cl durch OH und isolierte aus dem Reaktionsprodukt eine geringe Menge eines Salzes, das seiner Ansicht nach oxy-methan-sulfonsaures Kalium war. Was es aber in Wirklichkeit war, geht aus der Art der Isolierung hervor: Das Filtrat von Chlorsilber wird mit Schwefelsäure angesäuert und eingedampft. Resultat: Kaliumbisulfat. Dieses wird mit Methylalkohol extrahiert und der Methylalkohol abdestilliert; Resultat: methylschwefelsaures Kalium. Glimm bekommt also auch auf diesem Wege ebenso methylschwefelsaures Kalium, wie durch die Sulfurierung des Methylalkohols, aber es ist nicht aus Schwefelkohlenstoff, sondern aus Methanol und Schwefelsäure entstanden und als Beweismittel kommt dieser Versuch nicht in Betracht.

¹¹⁾ B. 28, 2832 [1895].

Hiernach steht fest, daß eine „Oxy-methan-sulfonsäure“ auf dem Wege der Sulfurierung des Methanols überhaupt noch nicht hergestellt ist; was die bisherigen Beobachter dafür hielten, war Methylschwefelsäure. Die Konstitution $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ ist also wieder frei geworden; der Grund, aus dem man sie vor 25 Jahren für die Formaldehyd-Schweflige-Säure aufgab, ist fortgefallen, und nichts steht im Wege, daß wir zu der Formulierung zurückkehren, die früher galt, besonders nachdem die direkte Bindung von Schwefel an Kohlenstoff jetzt feststeht. Formaldehyd-Bisulfit ist also wieder $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$; und entsprechend wird man alle Aldehyd-Bisulfite und auch die Keton-Bisulfite umschreiben müssen.

Aber wir müssen nicht nur umschreiben; wir müssen auch umlernen. Es muß in unser chemisches Bewußtsein übergehen, daß der Zutritt einer Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom, das schon eine Sulfo-Gruppe trägt, den Charakter der letzteren von Grund auf ändert. Während sie vorher nur bei Gegenwart von Alkali und nur bei sehr hoher Temperatur als schweflige Säure abgespalten wird, bei Gegenwart von Säuren aber — in der Regel auch erst bei höherer Temperatur — sich als Schwefelsäure abspaltet, ist sie nun auf einmal außerordentlich labil geworden und löst sich oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, stets aber bei 100° und immer als schweflige Säure ab. Es zeigt sich hier eine Analogie mit

Oxy-carbonsäuren. Milchsäure, $\text{CH}_3\cdot\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}\cdot\text{H}}{\text{C}}}\cdot\text{COOH}$, spaltet sich mit verd.

Schwefelsäure schon bei etwa 120° im Sinne der punktierten Linie in Acet-

aldehyd und Ameisensäure; Acetaldehyd-Schweflige-Säure, $\text{CH}_3\cdot\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}\cdot\text{H}}{\text{C}}}\cdot\text{SO}_2\text{OH}$,

genau im gleichen Sinne in ihre beiden Bestandteile. Jetzt wird es auch klar, warum *p*-Kresol-disulfonsäure, die ihre Sulfo-Gruppen sehr fest hält, durch einfache Oxydation, also durch Zutritt von Hydroxyl zu den betreffenden Kohlenstoffatomen, in eine Substanz übergeht, die nunmehr ihre Sulfo-Gruppen mit Leichtigkeit als schweflige Säure abgibt¹²⁾. Jetzt sieht man auch, weshalb Formaldehyd-Bisulfit sich nicht mehr weiter oxydieren läßt; denn es ist als oxy-methan-sulfonsaures Salz ein vollständig gesättigter Körper; daß es sich aber leicht zum entsprechenden Sulfinsäuresalz, dem Rongalit $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{Na}$ reduzieren läßt. Jetzt erkennt man auch, wie zutreffend die Annahme¹³⁾ ist, daß in allen Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, auch in denen der kompliziertesten Art, wie in Polythionsäuren, der Schwefel stets in Form

einer besonders beständigen Gruppe $= \text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ enthalten ist, die erst durch besonders energischen Angriff zu spalten ist, dann aber gleich in Schwefel oder gar Schwefelwasserstoff übergeht; denn sobald man Rongalit weiter zu reduzieren versucht, entsteht Methylmercaptan, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SH}$. Jetzt erklärt sich auch die Bildung der ω -Sulfonsäure auf die einfachste Weise.

Aber auch die Hydroxylgruppe bekommt durch die Nachbarschaft der Sulfo-Gruppe ihre besonderen Eigenschaften. Sie wird, was sonst gar nicht

¹²⁾ Raschig, ebenda, S. 250. ¹³⁾ Raschig, ebenda, S. 226.

oder nur sehr schwer geschieht, mit Leichtigkeit durch die Aminogruppe ersetzbar. Formaldehyd-Bisulfit setzt sich in verdünntester Lösung mit Ammoniak um und gibt das Salz der sog. aminomethyl-schwefligen Säure, $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONa}$. Man wird sie von nun an besser Amino-methan-sulfonsäure nennen. Ich kenne nur zwei analoge Fälle: Ammoniumcarbonat verliert freiwillig 1 Mol. Wasser und geht teilweise in carbaminsaures Ammonium über, und unterchlorige Säure, ClOH , gibt überhaupt kein Ammoniumsalz, sondern liefert an seiner Stelle stets das um 1 Mol. Wasser ärmere Chloramin, ClNH_2 .

Und auch die Aminogruppe macht die Sulfogruppe, sofern sie am gleichen Kohlenstoffatom steht, ähnlich labil wie es die Hydroxylgruppe tut. Denn auch aus der Amino-methan-sulfonsäure spaltet sich mit Säuren und Alkalien leicht schweflige Säure ab.

Durch ein Zusammentreffen aller drei Eigenschaften kommen wir zu einer glatten Erklärung der Buchererschen Sulfit-Reaktion, bei der aus Naphthol (und dessen Abkömmlingen) durch Erwärmen mit Ammoniumbisulfit Naphthylamin entsteht. Zunächst gibt das Naphthol in seiner

chinoiden Form $\begin{array}{c} -\text{CO} \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array}$ mit Bisulfit eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \end{array} \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_4$. In-

folge der Neigung des Hydroxyls in solchen Verbindungen, sich mit Ammoniak umzusetzen, entsteht daraus $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ -\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \\ \searrow \end{array} \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array} \text{SO}_2\cdot\text{OH}$. Dieses spaltet leicht schweflige

Säure ab, und der Rest $\begin{array}{c} -\text{C}\cdot\text{NH}_2 \\ | \\ -\text{CH} \end{array}$ ist die Normalform des Naphthylamins.

144. Arnold Reißert und Friedrich Lemmer: Berichtigung.

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Hr. G. Heller macht uns in dankenswerter Weise darauf aufmerksam, daß ein Teil der in unserer Arbeit¹⁾ über das *o*-Nitrophenyl-anilino-acetonitril aufgeführten Verbindungen der Indazol-Reihe von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. G. Spielmeier²⁾ bereits beschrieben wurde. Unsere Arbeit wurde im März 1925 von Hrn. Lemmer der hiesigen Philosophischen Fakultät als Doktor-Dissertation eingereicht, während die Abhandlung von Heller und Spielmeier am 27. März 1925 bei der Redaktion der „Berichte“ eingegangen und am 13. Mai 1925 erschienen ist.

Sowohl betreffs der geschilderten Eigenschaften als auch in der Auffassung der Konstitution der in Rede stehenden Verbindungen herrscht zwischen uns und den HHrn. Heller und Spielmeier vollkommene Übereinstimmung.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ B. 59, 351 [1926].

²⁾ B. 58, 834 [1925].