

228. Walter Fuchs: Zur Konstitution der Carbonyl-Bisulfit-Verbindungen.

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

In einer ungemein interessanten Abhandlung: „Die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfit-Verbindungen“ zeigt F. Raschig, daß wir es in diesen Verbindungen mit Oxy-sulfonsäuren zu tun haben, wobei durch den Umstand, daß hier Hydroxyl- und Sulfonsäure-Gruppe an einem und demselben Kohlenstoffatom haften, der Charakter der letzteren und insbesondere die Art ihrer Abspaltbarkeit von Grund aus verändert werden. Gegen Ende dieser Abhandlung weist F. Raschig auf die Bucherersche Sulfit-Reaktion hin, wobei er zur Erklärung des Reaktionsverlaufs Naphthol und dessen Abkömmlinge zunächst, wie er sich ausdrückt, in chinoider Form reagieren läßt.

Gerade mit der Buchererschen Reaktion beschäftige ich mich schon seit mehreren Jahren, und ich habe in den bisher publizierten Arbeiten eine Auffassung dargelegt, welche mit der von Raschig im wesentlichen identisch ist. Diese Arbeiten waren Hrn. Raschig, wie er mir auf eine Anfrage mitteilte, wohlbekannt. Im Laufe dieser Untersuchungen wurden verschiedene Phenole und Naphthole mit Natriumbisulfit in Reaktion gebracht; die entstandenen Additions-Verbindungen wurden isoliert und durch näheres Studium als Keton-Bisulfit-Verbindungen erkannt. Das Verhalten der schwefligen Säure in diesen Verbindungen war nicht immer mit den Vorstellungen in Einklang zu bringen, welche man bis dahin von derartigen Verbindungen hatte. In mehreren Fällen erwies sich eingetretene schweflige Säure als schwer abspaltbar, weshalb die Annahme gemacht werden mußte, daß Oxy-sulfonsäuren vorlägen. Für solche Fälle wurde zuerst die Möglichkeit einer Umlagerung ursprünglicher Bisulfit-Additionsverbindungen, welche nach damals herrschender Vorstellung Ester-Charakter haben sollten, „wenn man nicht unmittelbare Bildung der Oxy-sulfonsäure annehmen will“³⁾ ausgesprochen, später aber die Vermutung betont, daß hier von vornherein „Isomeren von der schwefligen Säure aus“ ins Spiel treten. Nach dieser Bemerkung war die Möglichkeit, daß neben der C-O-S-Bindung auch die C-S-O-Bindung eintreten könne, als von vornherein gegeben ins Auge gefaßt. Auch die Zwischenprodukte der Umwandlung der Naphthole in Amine sind bereits behandelt worden⁴⁾.

Nunmehr nach der schönen Untersuchung von F. Raschig besteht natürlich keine Schwierigkeit, vielen, wenn nicht allen, Bisulfit-Verbindungen der Phenole den Charakter von Oxy-sulfonsäuren zuzuerkennen, die durch Reaktion der Phenole in tautomerer Form entstanden sind. Man darf in der Abhandlung von F. Raschig eine wertvolle Bestätigung der von mir schon vor mehreren Jahren vertretenen und experimentell geprüften Ansicht über den Mechanismus der Reaktion von Bucherer erblicken.

1) B. 59, 859 [1926].

2) B. 52, 2281 [1919], 53, 886 [1920], 54, 254 [1920], 55, 658 [1922], 57, 1225 [1924].

3) Schon in der ersten Arbeit, B. 52, 2281 [1919].

4) B. 55, 658 [1922]; ferner H. Pirak, Dissertat., Brünn 1923, die demnächst veröffentlicht wird.