

### 309. Paul Baumgarten: Über eine Methode zur Sulfonierung anorganischer und organischer Stoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

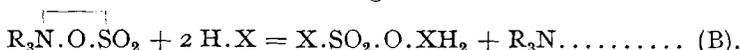
(Eingegangen am 7. August 1926.)

Als besonders charakteristisch für die trisubstituierten Sulfamidsäuren  $R_3N.O.SO_2$  muß ihr Verhalten gegen sulfonierbare Substanzen angesprochen werden. Es findet im Sinne des Schemas A eine Aufspaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung statt, und an die nunmehr freien Bindungen lagert sich X.H in der Weise an, daß das trisubstituierte Ammoniumsalz einer Sulfonsäure entsteht:



Die völlig substituierten Sulfamidsäuren üben also sulfonierende Wirkungen aus, und zwar in einem so bemerkenswerten Grade, daß sie, unter ihnen besonders die *N*-Pyridinium-sulfonsäure, in vielen Fällen in bezug auf Einfachheit des Verfahrens und Ausbeute anderen sulfonierenden Agenzien überlegen sind.

Die Trialkyl-sulfamidsäuren<sup>1)</sup> sind in dieser Hinsicht am reaktions-trägsten. Durch heißes Wasser (X = OH) werden sie nur langsam zu saurem Trialkyl-ammoniumsulfat aufgespalten. Auch Alkohol (X = O.R) zersetzt erst nach längerem Kochen zu äthyl-schwefelsaurem Trialkylamin<sup>2)</sup>. Wesentlich schneller geht der Umsatz mit Ammoniak oder Aminen (X = NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>) vonstatten, wobei Salze der Amido-sulfonsäure bzw. ihrer mono- oder disubstituierten Derivate entstehen. Auch hier gilt das Schema A. Ist aber X.H ein stärkerer Basen-Rest als R<sub>3</sub>N, so kann dieser durch X.H verdrängt werden. Die Gesamtreaktion verläuft dann nach Gleichung B:



Mit Ammoniak oder Aminen arbeitet man am zweckmäßigsten in wäßriger Lösung. Schon nach kurzem Verweilen in der Siedehitze ist die Reaktion beendet, und zwar geht sie quantitativ vor sich. Obwohl hierbei gewissermaßen eine Übertragung von Schwefeltrioxyd auf das Amin in wäßriger Lösung stattfindet, tritt eine Hydrolyse zu Sulfat höchstens spurenweise ein.

Weitgehendste Veränderung in der Beständigkeit der trisubstituierten Sulfamidsäuren wird durch Ersatz eines Alkyls durch Aryl hervorgerufen. So ist die von Willcox<sup>3)</sup> dargestellte Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure selbst gegen Wasser sehr empfindlich und wird schon nach kurzer Zeit durch die Feuchtigkeit der Luft in das schwefelsaure Dimethyl-anilin umgewandelt. Etwas langsamer verläuft die Einwirkung von Eiswasser. Demzufolge ist die sulfonierende Wirkung dieser Sulfamidsäure bedeutend ener-

<sup>1)</sup> F. Beilstein und E. Wiegand, B. **16**, 1267 [1883]; W. Traube, H. Zander und H. Gaffron, B. **57**, 1045 [1924].

<sup>2)</sup> W. Traube usw., a. a. O.

<sup>3)</sup> Am. **32**, 446 [1904]; vergl. auch Burkhardt und Lapworth, Soc. **1926**, 684, bei deren Versuchen die Dialkyl-phenyl-sulfamidsäuren als sulfonierendes Agens intermediär anzunehmen sind.

gischer als die der nur aliphatisch substituierten. Bereits Willcox hat diese Eigenschaft erkannt und mit der Substanz verschiedene Sulfonierungen ausgeführt, wobei er jedoch stets unter Ausschluß von Wasser arbeitete.

Trotz der Unbeständigkeit gegen Wasser kann man auch mit der Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure in wäßrigem Mittel sulfonieren, wie in dieser Arbeit an der Überführung des Ammoniaks in die Amidosulfonsäure festgestellt wurde.

Zwischen den Trialkyl-sulfamidsäuren und solchen Sulfamidsäuren vom Typus der Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure steht die (Anhydro-) *N*-Pyridinium-sulfonsäure<sup>4)</sup>,  $C_5H_5N \begin{matrix} SO_2 \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$ , welche aus Pyridin und Schwefeltrioxyd oder Schwefeltrioxyd abspaltenden Stoffen, wie Chlor-sulfonsäure oder deren Estern, entsteht. Vor den Trialkyl-sulfamidsäuren hat sie den Vorzug der weniger festen Schwefel-Stickstoff-Bindung, so daß eine Reaktion im Sinne von A oder B, d. h. eine Sulfonierung, ungleich schneller und bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen ist. Doch ist diese Bindung immerhin so fest, daß die *N*-Pyridinium-sulfonsäure nicht in dem Maße wie die Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure gegen Wasser empfindlich ist. An der Luft hält sie sich bis zu Tagen unverändert, Eiswasser wirkt nur langsam ein, und selbst bis 50° hinauf reagiert sie mit Wasser nicht allzu schnell.

Besonders bemerkenswert ist ihre große Hitze-Beständigkeit. Die gut getrocknete Substanz kann stundenlang auf ca. 200° gehalten werden, ohne daß die Sulfogruppe vom Stickstoff weg zu einem Kohlenstoff des Pyridin-Ringes wandert. Diese Stabilität macht es auch verständlich, warum die Darstellung von Pyridin-sulfonsäuren<sup>5)</sup> besonders hohe Temperaturen und Katalysatoren erfordert. Sie erlaubt es daher, die *N*-Pyridinium-sulfonsäure auch bei höheren Temperaturen zu verwenden, im Gegensatz zur Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure, welche sich schon bei 60° zur *N*-Dimethylanilin-*p*-sulfonsäure<sup>6)</sup> umlagert.

Die *N*-Pyridinium-sulfonsäure hat bereits früher zu Sulfonierungen gedient, ohne daß sie als die Reaktion vermittelndes Produkt erkannt worden wäre. Denn auf ihre intermediäre Bildung ist wohl die besondere Eignung des Pyridins bei Sulfonierungen mit Chlor-sulfonsäure<sup>7)</sup> zurückzuführen. Das Pyridin erfüllt hier die doppelte Aufgabe der Bindung der Salzsäure und der Übertragung des Schwefeltrioxyds auf die zu sulfonierende Substanz. Wahrscheinlich war auch die Verbindung, welche J. Wagner<sup>8)</sup> in Händen hatte und mit welcher er die Umsetzung des Anilins zu phenyl-sulfamidsaurem Anilin ausführte, *N*-Pyridinium-sulfonsäure. Doch sind seine Angaben unvollständig und teilweise unzutreffend; weitere Sulfonierungen hat Wagner nicht beschrieben. Unzweifelhaft lag die *N*-Pyridinium-sulfonsäure in der durch Vereinigung von Pyridin und Schwefeltrioxyd entstandenen Substanz vor, welche Burkhardt und Lapworth<sup>9)</sup> zur Sulfonierung von Phenolen zu Aryl-schwefelsäuren unter Verwendung von Benzol als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel benutzten. Auch sie haben die Pyridinium-

4) P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

5) vergl. Meyer, Jacobson, Lehrbuch d. Organ. Chemie II, 3, 833.

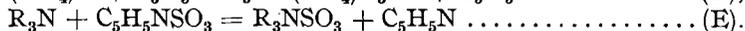
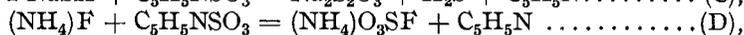
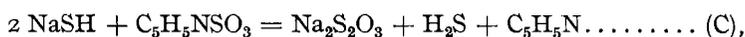
6) Willcox, Am. **32**, 452 [1904]. 7) Verley, Bl. [3] **25**, 46 [1901].

8) B. **19**, 1158 [1886]. 9) Soc. **1926**, 686.

sulfonsäure selbst nicht untersucht und haben daher ihre besonderen Vorzüge als sulfonierender Stoff nicht erkannt.

Die Sulfonierung mit der freien Pyridinium-sulfonsäure wird in wäßrigem Medium vorgenommen oder aber durch einfaches Zusammenbringen oder Zusammenschmelzen der getrockneten Komponenten bei geeigneter Temperatur erzwungen. Bei Anwesenheit von Wasser verbietet sich natürlich mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit der Pyridinium-sulfonsäure gegen warmes Wasser eine weit über Zimmer-Temperatur gehende Erwärmung. Durch Verdünnung der reagierenden Stoffe oder durch Kühlung des Reaktionsgemisches wird ein unzumutbares Ansteigen der Temperatur verhindert.

Zur Sulfonierung eignen sich alle die anorganischen und organischen Verbindungen, von welchen auch auf einem anderen Wege eine Sulfonsäure gewonnen werden kann. So werden Ammoniak und Hydrazin nach Schema B ( $R_3N = C_5H_5N$ ) in ihre Monosulfonsäuren übergeführt. Aus Natriumhydrosulfid wird nach Gleichung C Thiosulfat und aus Ammoniumfluorid nach D Ammonium-fluorsulfonat erhalten. Primäre und sekundäre Amine geben nach B ( $R_3N = C_5H_5N$ ) die Ammoniumsalze der entspr. Sulfamidsäuren. Aus Anilin entsteht durch Schütteln in wäßriger Suspension phenyl-sulfamidsaures Anilin, bei längerem Erhitzen auf  $170^{\circ}$  aber sulfanilsaures Anilin. Tertiäre aliphatische Amine verdrängen nach E Pyridin, ihrerseits Trialkyl-sulfamidsäuren bildend. Alkohole und Phenole reagieren nach A ( $X = OR$ ), bei letzteren tritt in der Hitze Kern-Sulfonierung ein. Auch Kohlenwasserstoffe werden beim Erhitzen mit der Pyridinium-sulfonsäure nach A sulfoniert. Aus Naphthalin z. B. entsteht die  $\alpha$ -Sulfonsäure neben wenig  $\beta$ -Sulfonsäure.



Die Ausbeuten, auf die *N*-Pyridinium-sulfonsäure bezogen, sind meist 70–80% der theoretisch zu errechnenden, mitunter quantitativ.

### Beschreibung der Versuche.

Die für die Versuche verwendete *N*-Pyridinium-sulfonsäure war auf Ton an der Luft oder, falls sie für Versuche in der Hitze dienen sollte, noch im Exsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet worden. Besonders die Pyridinium-sulfonsäure, welche mittels des Chlor-sulfonsäure-esters hergestellt wird, hält Feuchtigkeit zurück und muß gegebenenfalls über Phosphorperoxyd im Vakuum vom anhaftenden Wasser befreit werden.

#### Amido-sulfonsäure (Sulfamidsäure).

Aus *N*-Pyridinium-sulfonsäure: 10 g Pyridinium-sulfonsäure übergießt man mit 25 ccm 10-proz. Ammoniak-Wasser unter Innehaltung einer Temperatur von ungefähr  $10^{\circ}$ . Nach kurzer Zeit ist unter Abscheidung von Pyridin Lösung eingetreten. Das Pyridin wird ausgeäthert, die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade stark eingeengt und der Rückstand bei gleichzeitiger Kühlung mit 5–10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Amido-sulfonsäure wird zweckmäßig durch eine Nutsche mit Glas-Filterplatte abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute bis 4.8 g, das sind rund 80% der Theorie.

Die so gewonnene Säure ist nur geringfügig durch Schwefelsäure verunreinigt und ist meist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser analysenrein. Schmelzpunkt gegen 206° (unkorr.)<sup>10)</sup>.

0.2399 g Sbst.: 24.76 ccm  $n_{10}$ -NaOH. —  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Ber. 24.71 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Aus der ätherischen Lösung lassen sich fast 4 g Pyridin, also die theoretisch mögliche Menge, isolieren.

Aus Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure: Diese wurde nach den Angaben von Willcox<sup>11)</sup> aus *N*-Dimethyl-anilin und Chlor-sulfonsäure-äthylester dargestellt. 5 g werden unter Eiskühlung mit 10 ccm eiskaltem, 10-proz. Ammoniak-Wasser übergossen. Man läßt langsam auf Zimmer-Temperatur anwärmen, wobei die Umsetzung unter Abscheidung von Dimethyl-anilin zu Ende geht. Nachdem durch Eindampfen auf dem Wasserbade Dimethyl-anilin und überschüssiges Ammoniak entfernt worden sind, wird durch konz. Schwefelsäure die Amido-sulfonsäure abgeschieden. Ausbeute 1.4 g oder 58% der Theorie.

Aus Trimethyl-sulfamidsäure: Als Ausgangsmaterial wurde das aus Trimethylamin und *N*-Pyridinium-sulfonsäure erhaltene Produkt — siehe weiter unten — verwendet. Die Trimethyl-sulfamidsäure wird durch kurzes Erwärmen mit Ammoniak-Wasser bei gleichzeitiger Abspaltung von Trimethylamin zur Lösung gebracht. Aus der eingeeengten und von Trimethylamin und überschüssigem Ammoniak befreiten Lösung wird dann in bekannter Weise mittels Schwefelsäure die Amido-sulfonsäure in einer Ausbeute von 80% abgeschieden.

#### Hydrazino-monosulfonsäure.

In 20 g wäßrige, eisgekühlte Hydrazin-Lösung, 2.5 g Hydrazin-Hydrat enthaltend, trägt man 4 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure ein. Nach schnell erfolgter Lösung verreibt man mit 6 g Ätzbaryt und dampft im Vakuum zur Trockne ein, wobei die Temperatur schließlich auf 100° gesteigert wird. Es ist wichtig, daß das aus dem zuerst entstandenen Hydrazin-Salz durch Baryt in Freiheit gesetzte Hydrazin völlig entfernt wird, da sonst das Bariumsalz nicht krystallin zu erhalten ist. Deshalb wäscht man auch den trocknen Rückstand zweckmäßig mit Alkohol aus. Aus seiner wäßrigen Lösung fällt man durch Einleiten von Kohlensäure überschüssigen Baryt aus und engt das Filtrat vom Bariumcarbonat im Vakuum ein. Mit Alkohol gefällt, gewinnt man so das Bariumsalz der Hydrazino-sulfonsäure in länglichen Blättchen, welches, auf Ton an der Luft getrocknet, gleich analysenrein ist. Es krystallisiert mit 1 Mol. Wasser<sup>12)</sup>. Ausbeute 3.2 g, d. s. 67% der Theorie.

Zur Wasser-Bestimmung wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.3207 g Sbst.: 0.1960 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.7645 g Sbst.: 0.0379 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{N}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Ba} + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ba 36.38,  $\text{H}_2\text{O}$  4.77. Gef. Ba 35.97,  $\text{H}_2\text{O}$  4.96.

Aus dem Bariumsalz wird mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure die Hydrazino-sulfonsäure in Freiheit gesetzt und aus dem Filtrat in Form von Nadeln vom Zersetzungspunkt 216° (unkorr.)<sup>13)</sup> isoliert.

<sup>10)</sup> Divers und Haga, Soc. 69, 1641 [1896], geben 205° als scheinbaren Schmelzpunkt an. <sup>11)</sup> Am. 32, 450 [1904].

<sup>12)</sup> W. Traube und A. Vockerodt, B. 47, 938 [1914], welche die reinen Salze der Hydrazino-monosulfonsäure und diese selbst zuerst darstellten, beschreiben ein Bariumsalz mit 2 Mol. Krystallwasser.

<sup>13)</sup> W. Traube und A. Vockerodt, a. a. O.

## Ammonium-fluorsulfonat.

4 g gut getrocknete Pyridinium-sulfonsäure werden mit 1 g Ammoniumfluorid kurze Zeit auf 120° erhitzt. Unter teilweiser Verflüssigung der Reaktionsmasse destilliert Pyridin fort. Der Rückstand wird mit heißem Methanol extrahiert und der methylalkoholische Auszug zur Krystallisation eingedunstet. Es scheidet sich das Ammonium-fluor-sulfonat, wenig durch Ammoniumfluorid verunreinigt, in einer Menge von 1.6 g ab. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, erhält man derbe Nadeln vom Schmp. 245° (unkorr.) unt. Zers.; der mit Nitron-acetat erhaltene grünliche Niederschlag — kleine Nadeln — schmilzt bei 225° (unkorr.). Die Eigenschaften decken sich mit den in der Literatur<sup>14)</sup> angegebenen.

## Natrium-thiosulfat.

2 Mol. Natrium-hydrosulfid ( $\text{NaSH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) werden am besten in 20-proz. wäßriger Lösung zuerst unter Kühlung, dann bei Zimmer-Temperatur mit 1 Mol. Pyridinium-sulfonsäure behandelt. Es tritt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und Abscheidung von Pyridin Lösung ein. Das Pyridin wird durch Ausäthern entfernt und die wäßrige Lösung, nachdem sie durch ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht worden ist, zur Krystallisation eingedunstet. Zuerst krystallisiert Sulfat, dann Thio-sulfat aus. Seine Lösung gibt mit Strontiumnitrat keinen Niederschlag und zeigt alle Reaktionen der Thio-schwefelsäure.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 2.25 g Natrium-hydrosulfid in 10 ccm Wasser mit 2.2 g Pyridinium-sulfonsäure sulfoniert; das Pyridin wurde ausgeäthert und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Aus 10 ccm entfernte man durch Cadmiumsulfat Spuren von Sulfid und titrierte dann die filtrierte Lösung mit  $n_{10}$ -Jod-Lösung. Die Abwesenheit von Sulfid wurde in einer anderen Probe ermittelt. Es wurden 8.2 ccm Jod-Lösung verbraucht. Diesem Resultat entspricht eine Ausbeute von rund 2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  oder von 55% der theoretisch errechneten.

## Methyl-sulfamidsaures Barium.

8 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure werden mit 25 ccm 15-proz. Methylamin-Lösung in der Kälte behandelt. In die entstandene Lösung trägt man 12 g gepulverten Ätzbaryt ein und vertreibt das so in Freiheit gesetzte Methylamin durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Aus dem vom Bariumsulfat befreiten Filtrat wird überschüssiger Baryt durch Ausfällen mit Kohlensäure entfernt. Man konzentriert das Filtrat und bringt durch Zugabe von Alkohol das Bariumsalz der Methyl-sulfamidsäure zur Abscheidung. Ausbeute 6.2 g.

0.4662 g Subst.: 0.2896 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba} + 1 \text{H}_2\text{O}$ <sup>15)</sup>. Ber. Ba 36.57. Gef. Ba 36.56.

## Diäthyl-sulfamidsaures Barium.

8 g Pyridinium-sulfonsäure werden in einer kalten wäßrigen Diäthylamin-Lösung, 8 g Diäthylamin enthaltend, gelöst. Die mit 12 g Ätzbaryt versetzte Lösung wird in gleicher Weise, wie bei dem methyl-sulfamidsauren Barium beschrieben, aufgearbeitet. Doch fällt man das Salz

<sup>14)</sup> W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, B. 52, 1273 [1919]; W. Traube und E. Reubke, B. 54, 1620 [1921].

<sup>15)</sup> W. Traube und E. Brehmer, B. 52, 1289 [1919].

am Schluß nicht mit Alkohol aus, sondern bringt es durch Eindampfen der Lösung zur Krystallisation. Gesamtausbeute 7.5 g.

0.5907 g Sbst.: 0.2880 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O<sup>16)</sup>. Ber. Ba 28.75. Gef. Ba 28.69.

#### Trimethyl-sulfamidsäure.

4 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure werden mit 15 g 10-proz. Trimethylamin-Lösung geschüttelt. Nach kurzer Zeit ist die schwerere Pyridinium-sulfonsäure in die leichtere Trimethyl-sulfamidsäure verwandelt, welche an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit schwimmt. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und trocknet. Ausbeute 2.9 g. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man lange, weiße Prismen vom Schmp. 239° (unkorr.)<sup>17)</sup>.

0.1230 g Sbst.: 0.2080 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. S 23.04. Gef. S 23.22.

#### Phenyl-sulfamidsaures Kalium.

Aus *N*-Pyridinium-sulfonsäure: 8 g werden in Eiswasser suspendiert und mit 9.2 g Anilin geschüttelt. Sehr bald ist unter Abscheidung von Pyridin Lösung eingetreten. Man versetzt mit Kalilauge — aus 5 g Kaliumhydroxyd — und dampft auf dem Wasserbade zur beginnenden Krystallisation ein. Wenn nötig, ist vorher durch Aufkochen mit Tierkohle zu klären. Man gewinnt 7 g Kaliumsalz erster Krystallisation, welches nur sehr wenig durch Sulfat verunreinigt ist, und durch Extraktion des zur Trockne eingedampften Rückstandes mit Alkohol nochmals 1 g. Gesamtausbeute 75.5% d. Th. Blättrige, glänzende Krystalle aus Alkohol<sup>18)</sup>.

0.3341 g Sbst.: 0.1352 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NSK. Ber. K 18.51. Gef. K 18.16.

Aus Trimethyl-sulfamidsäure: Man hält ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Trimethyl-sulfamidsäure und Anilin in Wasser kurze Zeit am Sieden. Aus der entstandenen Lösung scheidet sich beim Erkalten nichts wieder aus. Sie gibt mit Bariumchlorid-Lösung nur eine geringe Trübung, beim Erwärmen mit Salzsäure fällt aber sofort ein dicker Niederschlag von Bariumsulfat. Also ist eine fast quantitative Umsetzung zum phenyl-sulfamidsauren Trimethyl-ammonium eingetreten. Durch Kalilauge wird Trimethylamin in Freiheit gesetzt und das Kaliumsalz der Phenyl-sulfamidsäure in blättrigen, glänzenden Krystallen ausgefällt.

#### Sulfanilsaures Natrium.

4 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure und 4.6 g Anilin werden 4 Stdn. auf ungefähr 170° erhitzt. Pyridin destilliert fort. Die zum größten Teil erstarrte Reaktionsmasse wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge versetzt und eingeeengt, wobei das salz-artig gebundene Anilin mit den Wasser-Dämpfen entfernt wird. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz aus. Ausbeute 4.5 g.

Zur Natrium-Bestimmung wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0.1835 g Sbst.: 0.0561 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NSNa + 2H<sub>2</sub>O<sup>19)</sup>. Ber. Na 9.95. Gef. Na 9.90.

<sup>16)</sup> F. Beilstein und E. Wiegand, B. 16, 1266 [1883].

<sup>17)</sup> W. Traube, H. Zander und H. Gaffron, B. 57, 1049 [1924].

<sup>18)</sup> W. Traube, B. 23, 1656 [1890]. <sup>19)</sup> C. Laar, J. pr. [2] 20, 247 [1879].

Verdünnte Salzsäure fällt aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes die freie Sulfanilsäure.

#### Äthyl-schwefelsaures Pyridinium.

Die Auflösung der *N*-Pyridinium-sulfonsäure in überschüssigem absol. Alkohol geht unter Wärme-Entwicklung vor sich. Beim Abkühlen krystallisieren aus der Lösung, falls sie nicht zu verdünnt war, weiße Prismen. Sie sind stark hygroskopisch und schmelzen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, nach vorhergehendem Sintern bei 107° (unkorr.). Durch Äther läßt sich aus der alkohol. Lösung der Rest des äthyl-schwefelsauren Pyridiniums ausfällen. Ausbeute quantitativ.

0.1179 g Sbst.: 7.4 ccm N (21°, 761 mm (18°)). —  $C_7H_{11}O_4NS$ . Ber. N 6.83. Gef. N 7.16.

#### Phenyl-schwefelsaures Kalium.

4 g gut getrocknete *N*-Pyridinium-sulfonsäure werden in 2.4 g gerade geschmolzenes Phenol eingetragen. Man erwärmt die entstandene Schmelze noch einige Minuten auf ungefähr 50°, löst sie in Wasser, äthert wenig nicht umgesetztes Phenol aus und versetzt mit Kalilauge (2.5 g KOH) in geringem Überschuß. Die, wenn nötig, mit Tierkohle geklärte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. Es lassen sich so 4.3 g oder 81% der theoretisch zu errechnenden Menge an phenyl-schwefelsaurem Kalium gewinnen. Weiße, blättrige Krystalle aus Alkohol, die in wäßriger Lösung durch Erwärmen mit verd. Säuren in Phenol und Kaliumbisulfat gespalten werden.

0.2472 g Sbst.: 0.1014 g  $K_2SO_4$ . —  $C_6H_5O_4SK^{20)}$ . Ber. K 18.42. Gef. K 18.41.

#### Bariumsalz der Phenol-*p*-sulfonsäure.

Man erhitzt 4 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure und 2.4 g Phenol  $\frac{1}{2}$  Stde. auf ungefähr 170°, löst die sirupöse Masse in Wasser und behandelt die Lösung mit 8 g Ätzbaryt. Das in Freiheit gesetzte Pyridin wird durch Eindunsten auf dem Wasserbade vertrieben, überschüssiger Baryt durch Kohlensäure als Carbonat entfernt und die nunmehr klare Lösung, welche das phenol-*p*-sulfonsaure Barium enthält, zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Die abgesaugten Krystalle werden auf Ton getrocknet. Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlauge 4.5 g, d. s. 66% der Theorie.

Die Eigenschaften der Substanz stehen in Übereinstimmung mit den in der Literatur<sup>21)</sup> angegebenen: Unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen. Die wäßrige Lösung gibt beim Kochen mit salzsaurem Bariumchlorid-Lösung keinen Niederschlag, Ferrichlorid färbt sie violett. Braunstein und Schwefelsäure wirken unter Chinon-Bildung ein.

0.3969 g Sbst.: 0.1709 g  $BaSO_4$ . —  $C_{12}H_{10}O_8S_2Ba + 3H_2O$ . Ber. Ba 25.55. Gef. Ba 25.34.

#### Sulfonierung des Naphthalins.

4 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure und 3.7 g Naphthalin werden 11 Stdn. auf 170° gehalten. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, wobei 1.2 g nicht umgesetztes Naphthalin zurückbleiben. In der wäßrigen Lösung befindet sich hauptsächlich das Pyridiniumsalz der  $\alpha$ -Sulfonsäure

<sup>20)</sup> E. Baumann, B. 9, 55 [1876].

<sup>21)</sup> A. Freund, A. 120, 85 [1861]; G. Städeler, A. 144, 296 [1867].

neben geringen Mengen der  $\beta$ -Säure. Zur Trennung wird die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze<sup>22)</sup> in Wasser und Alkohol herangezogen. Man behandelt zu diesem Zweck die wäßrige Lösung der Pyridiniumsalze mit Calciumhydroxyd, entfernt zuerst das dadurch in Freiheit gesetzte Pyridin, dann durch Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen den überschüssigen Kalk und dampft auf ein kleines Volumen ein. Es scheidet sich im wesentlichen das schwer lösliche Calciumsalz der  $\beta$ -Sulfonsäure ab. Es wird abgesaugt und mit Alkohol gut ausgewaschen. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz enthält in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur kein Krystallwasser. Ausbeute 0.8 g.

0.0668 g Sbst.: 0.0201 g  $\text{CaSO}_4$ . —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ca}$ . Ber. Ca 8.82. Gef. Ca 8.86.

Das wäßrige, mit dem Wasch-Alkohol vereinigte Filtrat wird eingedunstet, wobei 3 g Calciumsalz der  $\alpha$ -Sulfonsäure zurückbleiben. Es zeigt die von dieser Verbindung verlangte Löslichkeit in Wasser und Alkohol und einen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser.

Zur Analyse wurde eine aus Wasser umkrystallisierte Substanzprobe verwendet. 0.1130 g Sbst.: 0.0304 g  $\text{CaSO}_4$ . —  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ca 8.17. Gef. Ca 7.92.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für ihre bereitwillige Unterstützung dieser Arbeit mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

### 310. H. Pringsheim: Über Reversions-Synthesen, II<sup>1)</sup>:

J. Bondi und J. Leibowitz: Gentiobiose und Isomaltose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1926.)

Bei der Fortsetzung unserer Versuche zur Gewinnung der Revertose<sup>1)</sup> verwendeten wir unter anderem ein Trockenpräparat von Untergärhefe der Schloßbrauerei Schöneberg. Hier nahm die Reversion einen ganz anderen Verlauf als bei unseren früheren Versuchen mit frischer Bäckerhefe. Die weitestgehende Resynthese, gemessen an der Abnahme des Reduktionsvermögens, wurde in 50-proz. Glucose-Lösung bei  $p_{\text{H}} = 6.6$  erreicht. Wir fanden nun zu unserer Überraschung, daß der größte Teil des Reversionsproduktes durch die Bäckerhefe nicht vergoren wurde; dieser Teil konnte also nicht aus Maltose und Revertose bestehen.

Nach Isolierung des Produktes in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise erhielten wir ein Disaccharid, dessen Drehung und Reduktionskraft den entsprechenden Konstanten der Gentiobiose nahe kamen und das in verd. Lösung von demselben Hefe-Auszug wieder in Glucose gespalten wurde. Aus Mangel an Impfmateriel haben wir keine direkten Krystallisationsversuche vorgenommen und die Identifizierung des Körpers durch Überführung in gut krystallisierende Derivate durchgeführt. Wir stellten das Phenyl-osazon von richtigem Schmelzpunkt und richtiger Drehung und Mutarotation dar, sowie das charakteristische  $\beta$ -Oktacetat, dessen Identität mit  $\beta$ -Oktacetyl-gentiobiose durch Vergleich mit einem uns von Hrn. B. Helferich (Greifswald) zur Verfügung gestellten

<sup>22)</sup> V. Merz und H. Mühlhäuser, B. 3, 710 Ann. [1870].

<sup>1)</sup> I. Mitt.: H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 57, 1576 [1924]