

Analyse ist das Verhältnis von C:H = 1:1. Ob das im atomaren Verhältnis 1:28 in dem mit Aceton gereinigten Produkt enthaltene Brom dem Stoff selbst oder einer Beimengung angehört, bleibt noch zu entscheiden.

Über das Verhalten des mit Aceton gereinigten Körpers unter dem Mikroskop teilte mir P. Gambarjan Folgendes mit: „Die Substanz ist in feinsten Fasern bei starker Beleuchtung braun durchscheinend und pleochroitisch. In Luft, Alkohol und Wasser betrachtet, ist sie doppelbrechend mit der Auslöschung parallel zur Faserrichtung. Doch verschwindet die Doppelbrechung, wenn sich die Substanz in Glycerin, Bromoform, Acetophenon, Methylenjodid usw. befindet.“

Außerdem hatte Hr. Prof. Maugin (Paris) die Liebenswürdigkeit, den Körper mit Röntgen-Strahlen nach der Methode von Debye und Scherrer zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Es wurden keine Anzeichen für eine krystallinische Struktur gefunden.

27. F. Raschig und W. Prah! : Über die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite.

(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ den Nachweis geführt, daß die damals ziemlich allgemein angenommene Formel der Aldehyd- und Keton-Bisulfite, die diese als Ester der schwefligen Säure darstellte, verlassen werden müßte zugunsten einer Formel, in der Kohlenstoff und Schwefel direkt, nicht durch Vermittlung des Sauerstoffs, aneinander gebunden sind, die also die Aldehyd- und Keton-Bisulfite als α -Oxy-sulfonsäuren von der allgemeinen Form (R)(R)C(OH).SO₃H auffaßt. Wir konnten nachweisen, daß alle in der Literatur als echte Sulfonsäuren von dieser Formel beschriebenen Körper in Wirklichkeit nicht existierten, daß vielmehr stets eine Hydroxylgruppe die an das gleiche Kohlenstoffatom gebundene Sulfongruppe leicht als schweflige Säure abspaltbar macht, und daß sich auf diese Erscheinung alle Eigenschaften der Aldehyd- und Keton-Bisulfite zurückführen lassen.

Diese unsere Auffassung hat seitdem von verschiedenen Seiten teils Widerspruch, teils Zustimmung erfahren, und zu beiden wollen wir im Nachstehenden Stellung nehmen.

Zu den in der Literatur als echten, unspaltbaren α -Oxy-sulfonsäuren mit Hydroxyl- und Sulfonsäure-Gruppe am gleichen Kohlenstoffatom beschriebenen Korpere, deren Nichtexistenz wir bewiesen zu haben glauben, gehört auch die von Schroeter²⁾ dargestellte α -Oxy-isopropyl-sulfonsäure, H₃C.C(OH)(SO₃H).CH₃, die nach ihm mit dem Aceton-Bisulfit isomer, aber nicht identisch sein soll. Schroeter stellte sie dar durch alkalische Abspaltung der Sulfonsäure-Gruppe aus dem Dimethyl-methionsäure-methylanilid und -phenylester. Wir arbeiteten damals seine zur Spaltung des Dimethyl-methionsäure-methylanilids gegebene Vorschrift nach und erwiesen das Reaktionsprodukt als methoxyisopropyl-sulfonsaures Salz, also als den Methyläther des von Schroeter vermuteten Korpere, und konnten an diesem gleich wieder die Richtigkeit unserer Anschauung nach-

¹⁾ B. 59, 859, 2025 [1926]; A. 448, 265 [1926].

²⁾ A. 418, 161 [1918].

weisen, indem der durch Abspaltung des Methoxyls daraus entstehende Körper sich als identisch mit Aceton-Bisulfit erwies.

Schroeter³⁾ konnte dieser Feststellung nicht widersprechen, wies aber darauf hin, daß er die Oxyisopropyl-sulfonsäure auch noch auf anderem Wege, nämlich durch alkalische Spaltung des Dimethyl-methionsäure-phenylesters erhalten habe, was wir nicht beachtet hätten. Wir haben das wohl beachtet, wie aus unseren Worten: „Es stellte sich heraus, daß der durch Einwirkung von Natriummethylat auf das Dimethylmethionid erhaltene Körper, der nach Schroeter mit dem auf anderen Wegen erhaltenen identisch ist, ein CH₂ mehr enthält, als sich für eine Oxyisopropyl-sulfonsäure berechnet“, klar hervorgeht, und zur Entschuldigung, daß wir nicht auch diese Darstellungsweise nacharbeiteten, können wir nur anführen, daß wir die Ansicht hatten, Körper, denen der gleiche Forscher die gleiche Formel und den gleichen Namen zuschreibt, wären in ihrer Identität nicht vom Herstellungsverfahren abhängig, eine Ansicht, die Schroeter mit Recht zurückweist. Denn seine eine α -Oxyisopropyl-sulfonsäure ist in Wirklichkeit Methoxyisopropyl-sulfonsäure, während die andere, durch Spaltung des Dimethylmethionols entstandene ein Gemisch von verschiedenen Körpern ist, über dessen Durcharbeitung im Folgenden berichtet sei.

Die Darstellung des Methionols erfolgte anfangs nach der von Schroeter angegebenen Methode durch Kochen von Phenol mit Methionsäurechlorid. Es erwies sich bald als zweckmäßiger, sie durch Umsetzung von Phenol und Methionsäurechlorid in Benzol-Lösung bei Gegenwart von Pyridin vorzunehmen: 100 g Methionsäurechlorid werden in 500 ccm Benzol gelöst. Die Mischung wird auf 0° gekühlt. In anderen 500 ccm Benzol werden 89 g Phenol und 150 g Pyridin gelöst und auch auf 0° gekühlt. Die das Methionsäurechlorid enthaltende Lösung wird jetzt unter starkem Schütteln und guter Kühlung möglichst rasch in die das Phenol enthaltende eingegossen. Die Mischung wird mit Eisstücken versetzt und erst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt. Inzwischen hat man 300 ccm 2-n. Natronlauge auf 80° erwärmt, mit der man jetzt das entstandene Methionol aus dem Benzol ausschüttelt. Die heiß abgelassene, wäßrige Lösung erstarrt beim Abkühlen zum Krystallbrei von Methionol-natrium; durch weiteres Ausschütteln mit kleineren Mengen heißer Natronlauge kann man nur noch wenig Methionol dem Benzol entziehen. Wesentlich ist, die Mischung möglichst rasch nach dem Zusammengeben des Phenols und Methionsäurechlorids weiter zu verarbeiten. Je rascher man arbeitet, um so reiner ist das Methionol-natrium. Ausbeute 60–70% d. Th. Dieses Verfahren hat vor dem Schroeters den Vorzug, in $\frac{1}{4}$ Stde. mindestens ebensoviel eines rein weißen Methionol-natriums zu liefern, wie man es nach Schroeter durch 20-stdg. Kochen in stark verunreinigtem Zustande erhält. Von der Identität der beiden Produkte, die schon aus dem ganzen Verhalten hervorgeht, überzeugten wir uns noch durch den Misch-Schmelzpunkt.

Das so erhaltene Methionol-natrium wurde nach dem Trocknen direkt zur Synthese des Dimethylmethionols verwendet: 110 g gepulvertes Salz werden im 1-l-Rundkolben mit 500 ccm Toluol übergossen; dann wird der größte Teil des Toluols abdestilliert, wobei alles noch am Salz hängende Wasser mit übergeht. Der Kolbeninhalt wird mit trockenem Toluol wieder

³⁾ B. 59, 2341 [1926].

auf 500 ccm ergänzt, am Rückflußkühler zum Kochen gebracht, und 35 ccm Dimethylsulfat in Mengen von 5—10 ccm im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. zugesetzt. Wenn eine Probe des suspendierten Salzes nach dem Lösen in Wasser Phenol-phthalein nicht mehr rötet, werden in die weiter kochende Lösung 8 g met. Natrium in Stücken von etwa 0.5 g eingetragen. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. ist dieses größtenteils umgesetzt und die Flüssigkeit durch das ausgeschiedene Methylmethionol-natrium breiartig verdickt. Es werden jetzt wieder 35 ccm Dimethylsulfat zur kochenden Suspension allmählich zugesetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. weiterem Kochen wird die Mischung in einen Schütteltrichter gegossen und mit etwas Alkohol zur Zerstörung des überschüssigen Natriums versetzt. Zur Entfernung des methylschwefelsauren Natriums wird mit Wasser, zur Entfernung nicht vollständig methylierten Methionols 2-mal mit 200 ccm heißer 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der zurückbleibenden Dimethylmethionol-Lösung wird das Toluol im Chlorcalcium-Bade, zum Schluß im Vakuum, abdestilliert. Der heiße Rückstand wird mit ca. 300 ccm Alkohol vermischt. Beim Umschwenken krystallisiert die Masse, und das abgeschiedene Dimethylmethionol ist nach dem Absaugen und Trocknen genügend rein zur Weiterverarbeitung. Ausbeute ungefähr 80 g. Identität mit dem nach Schroeter erhaltenen Dimethylmethionol wurde durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt.

Dieses Dimethylmethionol wurde nun genau in der von Schroeter angegebenen Art durch Bariumhydroxyd gespalten. Zunächst wurde die Spaltung in Einschmelzrohren ausgeführt. Es ließ sich dabei feststellen, daß wirklich eine Sulfongruppe fast quantitativ als Sulfit abgespalten wurde, daß aber der so entstandene Körper nicht einheitlich sei, und daß Trennungsversuche nur an großen Materialmengen mit einiger Aussicht auf Erfolg durchgeführt werden könnten. Daher wurde die Spaltung später im Rührautoklaven von ungefähr 1.5 l Inhalt vollzogen. Es wurden z. B. 35.6 g Dimethylmethionol, 250 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser und 125 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{aq}$ 3-mal 8 Stdn. bei 190° (25 Atm.) gerührt. Der abfiltrierte Niederschlag wog nach dem Waschen und Trocknen 21.5 g und bestand aus Bariumsulfid mit Spuren von Bariumcarbonat (ber. 21.7 g Bariumsulfid bei genauer Abspaltung einer Sulfongruppe als Sulfit). Aber der aus der nach Schroeter weiter behandelten Lösung abgeschiedene Eindampfrückstand ließ sich durch fraktioniertes Eindampfen in Fraktionen von verschiedenem Bariumgehalt zerlegen, von denen keine einheitlich zu sein schien. Da es sich erwies, daß die äußerst leicht löslichen Bariumsalze sich kaum trennen lassen würden, wurden verschiedene neue Autoklaven-Füllungen der oben angegebenen Art verarbeitet, um Salze zu finden, deren glatte Trennung sich ermöglichen ließ. Nach zeitraubenden Versuchen mit den verschiedensten Metallen wurde eine eigenartige Trennungsmethode der Kupfersalze gefunden. Wenn man das Gemisch der Kupfersalze, entstanden durch Umsetzen der Bariumsalze mit der berechneten Menge Kupfersulfat, in heißen Eisessig brachte, schied sich ein Teil als Krystallpulver ab, während die größere Menge in Lösung ging. Nach dem Filtrieren kam aus dieser Lösung ein Teil des Kupfersalzes beim Abkühlen in deutlichen Krystallen heraus, während ein anderer auch aus der ziemlich weit eingedampften Mutterlauge sich nicht abschied. Damit war das Salzgemisch in 3 Tle. getrennt, von denen die beiden ersten ziemlich einheitlich zu sein schienen.

Die Untersuchung wandte sich zunächst dem aus der heißen Essigsäure-Lösung ausfallenden Salz zu, das in heißer Essigsäure hinlänglich schwer

löslich zu sein schien, um auch die kleine Menge, die zur Verfügung stand, völlig zu reinigen. Die Reinigung vollzog sich sehr leicht so, daß das Salz mit einigen Tropfen Wasser verflüssigt und dann mit viel kalter Essigsäure gemischt wurde. Die filtrierte, völlig klare, grüne Lösung wurde aufgeköcht, wobei sich die Hauptmenge des Salzes wieder in kleinen, schwach grünen, rhombenförmigen Krystallen, die teilweise zu 4- oder 6-strahligen Sternen vereinigt waren, abschied. Der Kupfergehalt dieser Krystalle änderte sich auch bei häufigerem Umkrystallisieren nicht; er entsprach in allen beobachteten Fällen, gleichgültig, ob das Salz über Natronkalk, Chlorcalcium oder bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, stets einem Äquivalentgewicht von 169—170. Da sich für das oxypropyl-sulfonsaure Kupfer ein Molekülgewicht von 170.91 berechnet, erschien es möglich, daß der Körper dieser Zusammensetzung entspräche.

Die Verbrennung ergab aber einen für diese Formel zu hohen Kohlenstoffwert (Salze aus verschiedenen Darstellungen, mehrfach umkrystallisiert, bei 80° im Vakuum, erst über Natronkalk, dann über Phosphorpentoxyd getrocknet):

21.675 mg Sbst.: 17.090 mg CO₂, 7.930 mg H₂O. — 0.1004 g Sbst. verbr. 14.85 ccm n/50-Thiosulfat. — 21.150 mg Sbst.: 17.070 mg CO₂, 7.980 mg H₂O. — 0.0422 g Sbst. verbr. 6.23 ccm Th. — 19.360 mg Sbst.: 15.250 mg CO₂, 7.480 mg H₂O. — 0.1825 g Sbst. verbr. 26.90 ccm Th.

C ₃ H ₇ .O.SO ₃ Cu.	Ber. C 21.06,	H 4.13,	Cu 18.60,
C ₃ H ₇ .SO ₃ Cu.	„ „ 23.24,	„ 4.55,	„ 21.00.
	Gef. „ 21.48, 21.50, 22.00,	„ 4.32, 4.09, 4.22,	„ 18.81, 18.77, 18.74.

Es lag hier also ein Salz vor, das sich in der Zusammensetzung sehr dem von Schroeter vermuteten oxyisopropyl-sulfonsauren Salz, C₃H₇.O.SO₃cu, näherte und es wurde beschlossen, größere Mengen dieses anscheinend leicht rein darstellbaren Körpers zwecks genauerer Untersuchung herzustellen.

Inzwischen wurde die Untersuchung des aus der erkalteten Essigsäure-Lösung krystallisierenden Kupfersalzes in Angriff genommen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb das Äquivalentgewicht des im Vakuum über festem Natriumhydroxyd und Chlorcalcium getrockneten Salzes bei ungefähr 190 konstant. Wurde es dann bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd weiter getrocknet, so ging das Äquivalentgewicht auf ungefähr 157 herunter.

Eine Analyse des so getrockneten Salzes ergab:

20.130 mg Sbst.: 17.050 mg CO₂, 7.90 mg H₂O. — 0.1353 g Sbst. verbr. 21.35 ccm n/50-Thiosulfat.

C ₃ H ₇ .SO ₃ cu.	Ber. C 23.24,	H 4.55,	Cu 21.00.
C ₃ H ₇ .O.SO ₃ cu.	„ „ 21.06,	„ 4.13,	„ 18.60.
	Gef. „ 23.10,	„ 4.39,	„ 20.06.

Offensichtlich nähert sich dieser Körper vielmehr einem propyl- als einem oxypropyl-sulfonsauren Kupfer, und wir glaubten einige Zeit, ihn identifiziert zu haben, als wir ihn mit einem über Isopropylchlorid und Isopropylmercaptan hergestellten isopropyl-sulfonsauren Kupfer verglichen. Dieses ähnelte dem aus der Dimethylmethionol-Zersetzung erhaltenen Körper nicht nur in den meisten Äußerlichkeiten, sondern zeigte auch das charakteristische Verhalten, aus heißer Essigsäure mit 2 Mol. Krystallwasser (oder, unwahrscheinlich, 1/2 Mol. Krystall-Essig) herauszukommen, die es im Vakuum über Natriumhydroxyd und Calciumchlorid nicht, wohl aber im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° abgibt:

Isopropyl-sulfonsaures Kupfer, Vakuum über festem Natriumhydroxyd und Chlorcalcium: 0.1104 g Sbst. verbr. 14.55 ccm n_{50} -Thiosulfat. — 0.4462 g Sbst. verlieren bei 80° Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0842 g.

Gef. Cu 16.76 %, Krystallwasser 18.87 %.

Salz aus Dimethylmethionol, Vakuum über festem Natriumhydroxyd und Chlorcalcium: 0.1290 g Sbst. verbr. 16.80 ccm n_{50} -Thiosulfat. — 0.4408 g Sbst. verlieren bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0825 g.

$C_3H_7 \cdot SO_3Cu + 2 H_2O$. Ber. Cu 16.65, Krystallwasser 18.87.

Gef. „ 16.56, „ 18.72.

Man wäre in Versuchung gewesen, aus diesen Ähnlichkeiten auf eine Identität beider Körper zu schließen, wenn man nicht aus dem Vergleich mit dem Verhalten ähnlicher Kupfersalze gegen Eisessig wüßte, daß solche weitgehende Ähnlichkeit noch nicht für die Identität der Körper beweisend ist. In der Tat zeigten sich bei weiterem Vergleich der beiden obigen Körper geringe Differenzen in der Löslichkeit gegenüber verschiedenen Medien, die, vielleicht nur auf geringen Verunreinigungen beruhend, doch eine eingehendere Untersuchung erforderlich erscheinen ließen, bevor die Konstitution als sichergestellt gelten konnte.

Um also größere Mengen sowohl dieses als auch des vorher beschriebenen Körpers von der ungefähren Zusammensetzung einer Oxypropyl-sulfonsäure, dessen Kupfersalz aus heißer Essigsäure ausfiel, zu beschaffen, wurde eine größere Menge Dimethylmethionol gespalten. Es wurden 306 g Dimethylmethionol in der oben angegebenen Weise in 7 Autoklaven-Füllungen verarbeitet, die Lösungen vereinigt und nach Schroeter weiterverarbeitet. Die die Bariumsalze enthaltende Lösung wurde auf 1 l aufgefüllt und auf den Bariumgehalt untersucht. 5 ccm ergaben 0.5027 g $BaSO_4$, eine Menge, die bei Abspaltung genau einer Sulfogruppe einer Ausgangsmenge von 307 g Dimethylmethionol entspricht. Also auch hier wieder quantitative Abspaltung einer Sulfogruppe. Die Lösung wurde mit der theoretisch nötigen Menge von 107 g Kupfersulfat umgesetzt, filtriert, im Vakuum zur Sirupsdicke eingedampft und in 750 ccm Eisessig aufgenommen. Diese Lösung wurde in 2 l siedenden Eisessig gegossen, und es schied sich — nichts ab. Auch eingehendere Untersuchung zeigte, daß keine Spur des in heißem Eisessig schwer löslichen Kupfersalzes entstanden war, das als einziges der bisher untersuchten Salze der von Schroeter angenommenen Zusammensetzung eines oxypropyl-sulfonsauren Salzes nahegekommen war. — Die klare Eisessig-Lösung erstarrte nach dem Abkühlen wie oben beschrieben zum Krystallbrei, aber die Hoffnung, in dem jetzt abgeschiedenen Salz das oben für isopropyl-sulfonsaures Kupfer gehaltene wiederzuerkennen, wurde getäuscht. Die Untersuchung dieses Salzes ergab, daß es mit keinem der früher beobachteten identisch sein könne.

Die Analyse des über Natriumhydroxyd oder Phosphorpentoxyd bei 80° im Vakuum getrockneten, grünlich-blauen Krystallpulvers, das hartnäckig Essigsäure zurückhielt, ergab einen Kupfergehalt von 18.06 %, entsprechend einem Äquivalentgewicht 176 (0.1531 g Sbst. verbr. 43.50 ccm n_{100} -Thiosulfat), also ein um 5 Einheiten größeres Äquivalentgewicht als es sogar dem in heißem Eisessig unlöslichen Salz von der Zusammensetzung des oxypropyl-sulfonsauren Kupfers zukommt. In der Annahme, es könnte noch Krystallwasser oder Essigsäure enthalten, wurde es im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Natriumhydroxyd zum Schluß bei 120° 3 Tage lang getrocknet. Es war jetzt schwach bräunlich geworden, aber in Wasser mit blauer Farbe völlig klar löslich. Das Äquivalentgewicht war unverändert 176 (0.2705 g Sbst. verbr. 76.6 ccm n_{100} -Jod,

Cu 18.00%). Trotzdem enthielt es eine große Menge Wasser oder Essigsäure, denn als es durch Ausfällen seiner Lösung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Behandeln mit Bariumhydroxyd und Kohlensäure in das Bariumsalz verwandelt wurde, zeigte dieses das Äquivalentgewicht 203, was einem Kupfersalz von dem Äquivalentgewicht 165.2 entsprechen würde. Es stand also zwischen dem propyl-sulfonsauren Kupfer mit dem Äquivalentgewicht 154.91 und einem oxypropyl-sulfonsauren Kupfer mit dem Äquivalentgewicht 170.91, aber trotzdem schien es ein einheitlicher Körper zu sein, denn der Bariumgehalt wurde durch fraktioniertes Eindampfen seiner wäßrigen Lösung nicht geändert.

Ursprüngliches Salz: 0.2590 g Sbst.: 0.1490 g $\text{BaSO}_4 = 33.85\%$ Ba. — Anfangsfraktion: 0.3420 g Sbst.: 0.1974 g $\text{BaSO}_4 = 33.96\%$ Ba. — Endfraktion: 0.5188 g Sbst.: 0.2988 g $\text{BaSO}_4 = 33.90\%$ Ba.

Die Verbrennung ergab: 4.095 mg Sbst.: 2.830 mg CO_2 , 1.295 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}(\text{SO}_3\text{Ba})_2$. Ber. C 18.11, H 3.04, Ba 34.56, O 4.02.
Gef. „ 18.85, „ 3.54, „ 33.90, O (außerhalb der Sulfongruppe) 3.96.

Auch diese Analyse deutet also darauf hin, daß es ein zwischen einem propyl- und einem oxypropyl-sulfonsauren Barium liegender Körper ist, den man sich vielleicht, durch Zusammenschluß zweier Moleküle entstanden, in der nebenstehenden Form vorstellen könnte.

Um festzustellen, ob diesem Körper wirklich die Molekülgröße $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba}$ zukäme, wurde versucht, das Molekulargewicht seines Sulfamids in schmelzendem Campher festzustellen, nachdem die Prüfung dieses Verfahrens am Benzolsulfamid recht genaue Werte ergeben hatte. Das Sulfamid erwies sich aber schon als uneinheitlich, indem ein Teil krystallisierte, während die größere Hälfte nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Der krystallisierte Anteil wurde zur Molekulargewichts-Bestimmung verwendet:

Schmelzpunkt des Camphers 178° .
0.203 g Campher + 0.0157 g Sulfamid, Schmp. 161.5° .
Depression 16.5° . Molekulargewicht 187.5.
0.1610 g Campher + 0.0205 g Sulfamid, Schmp. 152° .
Depression 26° . Molekulargewicht 196.

Diese Werte des Molekulargewichts des Sulfamids würden einem Molekulargewicht des Bariumsalzes von ungefähr 250 entsprechen. Das Salz ist also augenscheinlich durch die Behandlung mit Phosphorpentachlorid tiefgreifend verändert worden.

Weiterhin wurde dieser Körper noch der Oxydation mit Permanganat unterworfen in der Hoffnung, vielleicht zu einer der Sulfo-propionsäuren zu gelangen. Allein es ließ sich, außer viel Oxalsäure und Schwefelsäure und wenig einer organischen Sulfonsäure (Methan-sulfonsäure?), nichts Greifbares finden. Die Identifizierung dieses Körpers ist also nicht gelungen. Wir wissen von ihm nur mit Sicherheit, daß seine Zusammensetzung nicht einem oxypropyl-sulfonsauren Barium entspricht, und daß er auch etwas ganz anderes ist als die oben beschriebenen beiden Körper von der Zusammensetzung einer Propyl- und einer Oxypropyl-sulfonsäure. Schon die Eigentümlichkeit seines Kupfersalzes, selbst bei 120° im Vakuum noch flüchtige Bestandteile festzuhalten, charakterisiert ihn als durchaus verschieden von den oben beschriebenen Salzen.

Aus den Mutterlauge der verschiedenen Krystallisationen konnten noch Salze von deutlich höherem als dem der Oxypropyl-sulfonsäure zukommenden Äquivalentgewicht isoliert werden, die aber nicht näher untersucht wurden.

Es kam also bisher nur das einmal erhaltene, in heißem Eisessig unlösliche Kupfersalz in seiner Zusammensetzung einem oxypropyl-sulfonsauren Kupfer nahe. Es wurde daher mit den unter diese Formel fallenden Körpern verglichen. Es sei vorweg bemerkt, daß es sich mit keinem der drei möglichen Körper: $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Cu}$, $(\text{OH})\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Cu}$ und $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{Cu}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ als identisch erwies.

Die beiden ersteren wurden durch Sulfurierung von Propyl- bzw. Isopropylalkohol hergestellt. Die Darstellung des letzteren war unständig und sei, um anderen Beobachtern vielleicht Mißgriffe zu ersparen, kurz angegeben: Aus Glycerin und Natronlauge wurde in bekannter Weise Propylenglykol dargestellt. Es erwies sich folgendes Verfahren als zweckmäßig: 200 ccm 17.5-n. Natronlauge wurden mit 250 ccm Glycerin und 500 ccm Sand zur Paste verrührt. Aus der Mischung wurde im Vakuum durch allmähliches Erhitzen im Bleibade erst das Wasser abdestilliert, dem dann das Propylenglykol folgte. Wenn die Temperatur auf 260–280° gestiegen war, zeigte ein Sinken des Manometers eine Gasentwicklung als Zeichen einer unbeabsichtigten Zersetzung an. Die Destillation wurde dann unterbrochen und das Destillat fraktioniert. Ein Ansatz dauert 1½–2 Stdn. und liefert etwa 5 ccm reines Propylenglykol. Dieses wird im starken Salzsäure-Strom überdestilliert und aus dem Destillat das Propylenglykol-chlorhydrin vom Sdp. 127° herausfraktioniert. Ausbeute ca. 50%. Das Propylenglykol-chlorhydrin wird mit etwa 10% mehr als der berechneten Menge geschmolzenem, fein gepulvertem Kaliumacetat 24 Stdn. im Wasserbade erhitzt, darauf wird das entstandene Propylenglykol-acetat im Vakuum abdestilliert. Dieses wird unter guter Kühlung in die doppelte Gewichtsmenge Thionylchlorid eingetragen; das Gemisch wird mit Eiswasser gewaschen und das in Wasser Unlösliche nach dem Trocknen fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 152° über und besteht aus Chlor-propylenglykol-acetat.

0.1281 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Ber. Cl 25.98. Gef. Cl 24.52.

Durch Schütteln mit einem Überschuß gesättigter Kaliumsulfit-Lösung bei 120° löst es sich in ungefähr 24 Stdn. auf, wobei die Acetylgruppe abgespalten und das Chloratom zu ungefähr 60% durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Die Lösung wird nach Zusatz von einer dem noch vorhandenen Sulfid äquivalenten Menge verd. Schwefelsäure zur Trockne gedampft und mit heißem Eisessig extrahiert. Aus diesem kann man das oxy-isopropyl-sulfonsaure Kalium durch Zusatz von Alkohol ausfällen.

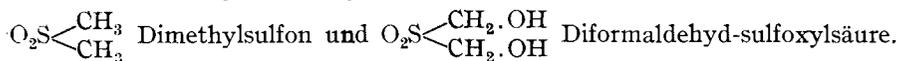
0.0803 g Salz (bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.0416 g K_2SO_4 .

Ber. K 24.1. Gef. K 23.3.

(Eigenartig ist, daß das gut mit absol. Alkohol ausgewaschene Salz ebenso wie das Kupfersalz im Natronkalk-Exsiccator zerfließt.) Hieraus wurde das Kupfersalz durch Ausfällen des Kaliums mittels Perchlorsäure in berechneter Menge und Lösen von aus der berechneten Menge Kupfersulfat durch Natronlauge dargestelltem Kupferhydroxyd dargestellt. Es krystallisierte aus der bis zum Sirup eingedampften Lösung in Eisessig und zerfloß selbst über Natronkalk, hatte also nicht die geringste Ähnlichkeit mit dem aus kochendem Eisessig krystallisierenden Kupfersalz.

Nach diesen Erfahrungen erscheint es als eine mühsame und zeitraubende, wenn auch durchaus nicht schwere Arbeit, die Bedingungen für einen reproduzierbaren Verlauf der Reaktion zwischen Dimethylmethionol und Bariumhydroxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung festzulegen und größere Mengen der Reaktionsprodukte darzustellen, zu reinigen und zu identifizieren. Wir haben aber von dieser an sich recht interessanten Arbeit, als unserem Arbeitsgebiete zu fern liegend, Abstand genommen, denn zur Entscheidung der hier zur Diskussion stehenden Frage reicht unser Material völlig aus: Wenn die Reaktion so verlief, wie Schroeter annimmt, so müßte sich, da die Abspaltung der einen Sulfogruppe aus dem Dimethylmethionol als Sulfit so gut wie quantitativ verläuft, fast quantitativ α -Oxyisopropyl-sulfonsäure bilden, und Schroeter findet die Zusammensetzung seines nicht weiter gereinigten Eindampfrückstandes auch dementsprechend, und hält ihn daher für α -oxyisopropyl-sulfonsaures Salz. Dieser Rückstand besteht aber in Wirklichkeit aus einem Gemisch von Salzen, von denen wir, ohne einige nicht näher untersuchte Körper von wieder anderer Zusammensetzung erwähnen zu wollen, allein 3 ziemlich rein dargestellt und charakterisiert haben. Und nur einer von diesen hatte ungefähr die Zusammensetzung eines oxyisopropyl-sulfonsauren Salzes. Aber gerade dieser konnte nur in einem von 8 Ansätzen erhalten werden, in den übrigen sieben war keine Spur von ihm zu finden, und auch in dem einen Ansatz stellt er noch nicht die Hälfte der erhaltenen Reaktionsprodukte dar. Damit ist die Behauptung Schroeters, der Eindampfrückstand stelle α -oxyisopropyl-sulfonsaures Salz dar, als unrichtig erwiesen. Es muß Schroeter überlassen bleiben, ob er seine Auffassung auf einen der aus diesem Gemisch zu isolierenden Körper übertragen will. Es möge aber schon jetzt darauf hingewiesen sein, daß der Nachweis, es komme unter den Produkten der Zersetzung unter anderen auch ein Körper von der Zusammensetzung eines oxypropyl-sulfonsauren Salzes vor, durchaus nicht den Nachweis bedeutet, dieses sei α -oxyisopropyl-sulfonsaures Salz. Das hätte vielleicht gelten können, wenn die Reaktion glatt und einheitlich verlaufen wäre. Jetzt, da einmal nachgewiesen ist, daß die Reaktion überhaupt anders verlaufen kann, darf man nicht in einer Reaktionsmöglichkeit, die in Wirklichkeit zum größten Teil sicher nicht befolgt wird, einen Beweis für die Konstitution der entstehenden Produkte finden wollen. Die Ansicht der älteren Chemiker, daß die alkalische Abspaltung einer Sulfogruppe (SO_3H) nicht zuverlässig zur Bestimmung der Konstitution benutzt werden könne, hat sich auch hier wieder als richtig erwiesen. Wir sehen uns also noch nicht gezwungen, wie Schroeter glaubt, unsere Auffassung fallen zu lassen.

Ein weiterer Zweifel an dieser kam aus dem Lager der Sulfoxyl-Chemie, nämlich von Binz⁴⁾. Binz führt einige Reaktionen der Sulfoxylsäure-Derivate an, die mehr für die neue, einige andere, die ihm mehr für die alte Auffassung der Aldehyd-sulfoxylate zu sprechen scheinen. Gerade die letzteren können aber nur als neue Belege für die Richtigkeit unserer Ansicht aufgefaßt werden. Binz meint, unsere Theorie sei nicht in der Lage, den gewaltigen Unterschied zwischen dem höchst beständigen Dimethylsulfon und der höchst labilen Diformaldehyd-sulfoxylsäure zu erklären, deren Formeln ihr zufolge analog gebaut sein müßten:



⁴⁾ B. 59, 1695 [1926].

Aber gerade unsere Anschauung hätte diesen Unterschied mit Sicherheit voraussagen lassen. Auf diesen Fall passen, wie dafür berechnet, unsere Worte: „Es muß in unser chemisches Bewußtsein übergehen, daß die Haftfestigkeit einer Sulfogruppe von einem an demselben Kohlenstoffatom sitzenden Hydroxyl. . . . von Grund auf geändert wird,“ ferner: während die Sulfogruppe vorher stabil ist, „ist sie nach Zutritt eines Hydroxyls an ihr Kohlenstoffatom auf einmal außerordentlich labil geworden und löst sich oft schon bei gewöhnlicher Temperatur . . . ab.“ Gerade dies ist aber in dem von Binz angeführten Fall eingetreten: In dem außerordentlich beständigen Dimethylsulfon ist die Sulfogruppe (SO_2) auf beiden Seiten an ein hydroxyl-freies Kohlenstoffatom gebunden. Dadurch, daß jedes dieser beiden Kohlenstoffatome ein Hydroxyl aufnimmt, wird die Sulfogruppe auf beiden Seiten leicht abspaltbar. Das Dioxy-dimethylsulfon, Diformaldehydsulfoxylsäure genannt, muß also recht unbeständig sein. — Die Unterschiede in der Formel und im Verhalten dieser beiden Körper sind ganz analog denen zwischen der Methan- und der Oxymethan-sulfonsäure, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ und $(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$, von denen die erste äußerst beständig, die zweite aber schon bei Zimmer-Temperatur in wäßriger Lösung zum Teil in Formaldehyd und schweflige Säure gespalten ist.

Einen weiteren Zweifel von Binz: „Es ist nicht $\text{O}_2\text{S} \begin{cases} \text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ ohne weiteres verständlich, warum ein derartiges Sulfon (s. nebenstehende Formel) Indigcarmin reduzieren und mit Jod Schwefelsäure geben soll“, können wir ebenfalls mit früher ausgesprochenen Worten beantworten: „Und auch die Aminogruppe macht die Sulfogruppe, sofern sie am gleichen Kohlenstoffatom steht, ähnlich labil, wie es die Hydroxylgruppe tut.“ Also nicht dieses Sulfon an sich, sondern die aus diesem labilen Körper abgespaltene Sulfoxylsäure resp. Oxy-methan-sulfinsäure reduziert Indigcarmin und gibt mit Jod Schwefelsäure.

Binz legt aber auf diese Gründe für die alte und für die neue Formulierung kein großes Gewicht, da er beide für nicht ausreichend hält, und schlägt statt ihrer Koordinationsformeln vor. Aber schon in dem folgenden Satz kritisiert er, wohl unbewußt, diesen Vorschlag mit den Worten: „Die Frage, ob der Kohlenstoff am Schwefel oder am Sauerstoff sitzt, wird dann gegenstandslos.“ Die Koordinationsformel mag ihr Gebiet haben, wo sie am Platze ist. Hier aber bedeutet sie, wie aus Binz' eigenen Worten hervorgeht, ein Herumgehen um den Kernpunkt der Frage. Die Koordinationsformel hat bei den in Rede stehenden Körpern nicht den Vorzug, ihr Verhalten exakt wiederzugeben, sondern den, eine leere Form darzustellen, in die alle Beobachtungen hineinpassen, die jeder nach seinem Belieben mit Vorstellungen erfüllen kann, aus der aber niemand irgend etwas im voraus schließen kann. Eine Formel soll doch nicht aufgestellt werden, damit der betreffende Körper überhaupt eine hat, sondern durch diese Formel soll er soweit wie möglich in Bezug auf Bekanntes und Unbekanntes charakterisiert sein. Wenn wir die Oxy-methan-sulfonsäure $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$ oder die Methan-sulfonsäure $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ schreiben, so mag eine spätere Wissenschaft vielleicht finden, daß das Schwefelatom näher oder weiter vom Kohlenstoff entfernt ist als ein oder mehrere oder alle Sauerstoffatome, ohne daß davon unsere Ansicht irgendwie berührt wird. Unsere Ansicht behauptet, daß die Aldehyd-Bisulfite in die Klasse der „Sulfonsäuren“ gehören, und nicht etwa in

die der „Ester“, ohne dabei einer späteren Erforschung der „wirklichen“ Lage oder Bewegung der Atome in den „Sulfonsäuren“ einerseits, in den „Estern“ andererseits vorgreifen zu wollen. Und diese Ansicht ermöglichte es uns, vorauszusagen, daß sich die Oxy-methan-sulfonsäure in eine andere Sulfonsäure umwandeln lassen müsse, eine Voraussage, die wir als richtig erwiesen. Wer die Oxy-methan-sulfonsäure als Ester auffaßte, mußte voraus-sagen, daß diese Umwandlung nicht gelingen würde, und wer sie mit einer Koordinationsformel schrieb, konnte weder über die Möglichkeit einer Ver-wandlung der Oxy-methan-sulfonsäure in eine „echte“ Sulfonsäure durch geeignete Substitution des Hydroxyls, noch über irgendwelche andere Reaktionsmöglichkeiten irgend etwas voraussagen. Dies gilt wie für die Oxy-methan-sulfonsäure so für die Sulfoxyverbindungen und alle ähnlichen Fälle.

Aber auch der Grund, der Binz zum Ersatz der Valenz- durch die Koordinationsformel veranlaßte, ist hinfällig. Binz glaubte die erstere, also auch unsere Formel, könne drei Fragen, die er anführt, nicht beantworten.

Inzwischen sind aber diese Fragen ohne unser Zutun im Sinne unserer Formel von Bazlen⁵⁾ beantwortet worden, und wir können uns zuweilen wörtlich seiner Feststellungen bedienen. Binz fragt: „Warum wird Form-aldehyd-sulfoxyssäure unter Aufnahme von 4 Atomen Jod in Schwefelsäure und Formaldehyd gespalten, während Formaldehyd-Bisulfit von Jod nicht verändert wird?“ Bazlen antwortet: „Jod ist ein zu starkes Oxydations-mittel, und die gleichzeitig entstehende Jodwasserstoffsäure spaltet inter-mediär sich bildende Oxy-methan-sulfonsäure in bekannter Weise. Oxydiert man vorsichtiger, z. B. mit Permanganat bei 0° unter Zusatz von Magnesium-chlorid. . . . , so erhält man mit sehr guten Ausbeuten oxy-methan-sulfon-saures Natrium.“ Wesentlich ist, daß es möglich ist, Formaldehyd-sulfoxylat glatt zu Oxy-methan-sulfonsäure zu oxydieren; dadurch wird ersteres als oxy-methan-sulfonsaures Salz erwiesen. Zur Erklärung, warum Jod hierzu nicht das geeignete Mittel ist, kann man außer an Bazlens Begründung auch noch an den Umstand denken, daß sich bei der Oxydation von Thiosulfat und von Sulfid, also Körpern, die, genau wie oxy-methan-sulfonsaures Salz, das oxydierte Wasserstoff- oder Metallatom direkt an Schwefel gebunden tragen, Zwischenkörper bilden, die die Eigenschaft haben, Salze der Stickstoffwasserstoffsäure zu oxydieren, die durch Jod nicht oxydiert werden. Man kann sich diese Zwischenkörper wohl nur nach der Reaktion $\rightarrow S.H + J_2 = \rightarrow S.J + HJ$ gebildet denken. Ebenso könnte auch bei der Oxy-methan-sulfonsäure sich ein Zwischenkörper $H_2C(OH) \cdot S(O_2).J$ bilden, und die so beschwerte Sulfongruppe könnte dann rasch ab-gespalten werden und der völligen Oxydation anheimfallen. Eine daraufhin vorgenommene Prüfung zeigte, daß auch oxy-methan-sulfonsaures Natrium, Rongalit, imstande ist, die sonst nicht verlaufende Oxydation des Azids durch Jod zu vermitteln.

Als z. B. in eine Mischung aus 2 ccm gesättigter Natriumazid-Lösung, 10 ccm gesättigter Kaliumacetat-Lösung und 10 ccm $n/1$ -Jod-Lösung, auf 50 ccm verdünnt, die an sich keine Spur Gas entwickelte, ein erbsengroßes Stückchen Rongalit gebracht wurde, entstanden in langsamer, aber deutlich sichtbarer Gasentwicklung 6.2 ccm Gas, von dem durch alkalische Pyrogallol-Lösung nichts absorbiert wurde, das also nur Stick-stoff gewesen sein kann, der aus unter Vermittlung des Rongalits durch Jod oxydiertem Azid entstanden sein muß.

⁵⁾ B. 60, 1470 [1927].

Binz zweite Frage lautet: „Warum lassen sich die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd-Bisulfit und Aminen durch Cyankalium in Sulfit und Nitrile spalten, während die analoge Reaktion mit den entsprechenden Sulfoxylverbindungen nicht oder höchstens spurenweise eintritt?“ Antwort: Aus demselben Grunde, aus dem sich wohl die freie Oxy-methan-sulfinsäure, nicht aber die freie Oxy-methan-sulfonsäure rein darstellen läßt, weil nämlich die Sulfonsäure-Gruppe viel größere Neigung hat sich abzuspalten als die Sulfinsäure-Gruppe. Bazlen schreibt: „Sehr viel fester ist die C-S-Bindung in den Aldehyd-Sulfinsäuren. . . . gegen Alkali sind die Salze der Oxy-methan-sulfinsäure beständig, selbst beim Erhitzen.“

Zum dritten fragt Binz: „Warum sind Formaldehyd-sulfoxylsäure und Benzaldehyd-sulfoxylsäure zweibasisch?“ Binz hat früher selbst geglaubt, daß die zweite saure Gruppe die Hydroxylgruppe sei, und es ist nicht einzusehen, warum das nicht der Fall sein sollte. Dafür sprechen die von Bazlen angeführten Tatsachen, daß die sekundären Salze keine Aminverbindungen, und umgekehrt die Aminverbindungen, in denen also die Hydroxylgruppe substituiert ist, nur primäre Salze geben.

Damit sind die drei Fragen von Binz befriedigend beantwortet, und es finden sich auch im Gebiete der Sulfoxyl-Chemie nur noch zugunsten unserer Formel sprechende Beobachtungen, was Bazlen zur vollen Anerkennung der neuen Anschauung veranlaßt.

Und auch von einem ganz außerhalb dieses Gebietes arbeitenden Forscher her kam uns eine Bestätigung unserer Ansicht. Stelling⁶⁾ in Lund hatte eine Reihe von schwefel-haltigen Körpern auf die Lage der durch den Schwefel verursachten Absorptionskante im Röntgen-Spektrum untersucht und dabei charakteristische Unterschiede zwischen den Schwefligsäure-estern einerseits und den Sulfonsäuren andererseits gefunden. Er untersuchte nun auch Aceton-Natriumbisulfit, also α -oxyisopropyl-sulfonsaures Natrium, und Formaldehyd-Natriumbisulfit, also α -oxy-methan-sulfonsaures Natrium, und fand für die Absorptionskante beider die mit der der Sulfonsäuren übereinstimmende Wellenlänge 4992.0 X.E. Er faßt seine Ergebnisse in den Worten zusammen: „Es resultiert also als die einzige mit den röntgen-spektroskopischen Resultaten vereinbare Formel $R \cdot CH(OH) \cdot SO_2 \cdot OMe$. Die Aldehyd- und Keton-Bisulfitverbindungen sind also Oxy-sulfonsäuren.“

28. E. Zintl und O. Kohn: Über radikal-artige Alkalisalze einer neuen Stickstoff-Sauerstoff-Säure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Untersuchungen über die Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak führten uns u. a. dazu, die Reduktion von Nitraten und Nitriten in diesem Lösungsmittel zu studieren. Es stellte sich heraus, daß unter diesen Umständen die Reduktion rasch nur bis zu einer dem Stickoxyd entsprechenden Stufe verläuft.

⁶⁾ Otto Stelling: Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren, Lund Gleerupska Universitets-Bokhandel, S. 168 [1927].