

Zur Kenntnis der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure

Von

Isidor Goldberger

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

Die bei den Aldehydsäuren auftretende Esterisomerie¹ konnte möglicherweise auch bei Aldehydsulfosäuren auftreten; dies vermuteten sowohl R. Wegscheider als Reinhold List.² Ich habe daher auf Veranlassung von Prof. Wegscheider diesbezügliche Versuche begonnen. Diese mußten aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden und haben nicht zur Erledigung der Frage geführt; immerhin sind aber einige Beobachtungen gemacht worden, die eine Mitteilung rechtfertigen.

Für die Versuche wurde technisches Natriumsalz der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure verwendet, welches die Anilin-fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy Herrn Prof. Wegscheider zur Verfügung gestellt hatten und welches nach gütiger Mitteilung dieser Firma sehr beträchtliche Mengen von anorganischen Salzen enthielt.

Reinigung des technischen Natriumsalzes.

200 g wurden in 600 cm^3 heißen Wassers gelöst, von ungelösten Verunreinigungen durch Filtration befreit und in

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 252 (1892).

² Briefliche Mitteilung an Prof. Wegscheider.

einem Kolben, aus dem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft; die Ausscheidung zeigte sich durch starkes Stoßen an. Dann wurde in einer Krystallisierschale erkalten gelassen, die Krystalle abfiltriert und die Mutterlauge weiter eingedampft. So wurde eine größere Zahl von Fraktionen erhalten. Diejenigen, welche sich beim Erhitzen am Platinblech als reich an organischer Substanz erwiesen, und die daran armen wurden gesondert nach dem Vorgang von Gnehm und Schüle¹ mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich aus dem Alkohol lange, gut ausgebildete, farblose Prismen ab, entsprechend der Beschreibung der genannten Autoren. Das lufttrockene Salz scheint noch 1 Mol Krystallwasser zu enthalten.

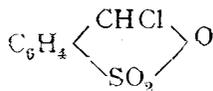
3·1415 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·2678 g.

H₂O gef. 8·52, ber. für C₇H₅O₄Na·H₂O 7·97%.

Gnehm und Schüle geben über den Wassergehalt nichts an; sie sagen auch nicht, wie sie das Salz für die Natriumbestimmung getrocknet haben.

Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Ein Chlorid von der Formel C₇H₅O₃ClS und dem Schmelzpunkt 114° ist schon von List und Stein² durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzaldehyd-*o*-sulfosaures Natrium erhalten worden. Sie schreiben ihm die Formel



zu. Bei der Darstellung dieses Chlorids wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Wenn gleiche Gewichtsmengen von lufttrockenem Natriumsalz und Phosphorpentachlorid verrieben werden, so tritt starke Reaktion ein. Nachdem sie abgelaufen war, wurde in Wasser eingetragen. Das Gewicht des ungelöst bleibenden Chlorids betrug ungefähr zwei Drittel von dem des angewendeten

¹ Liebig's Ann., 299, 364 (1898).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 1668 (1893); siehe auch Chem. Zentr., 1898, I, 540 (Société chimique des Usines du Rhône).

Salzes. Es wurde im Vakuum getrocknet und schmolz ungefähr bei 104 bis 106°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 113·5 bis 115° gebracht werden. Man erhält so schöne Krystalle, die aber bei der Bestimmung nach Carius einen wesentlich höheren Chlorgehalt zeigten, als der erwarteten Formel entspricht.

- I. 0·1806 *g* (Schmelzpt. 105 bis 106°) gaben 0·1603 *g* AgCl.
 II. 0·1767 *g* von derselben Darstellung gaben 0·1506 *g* AgCl.
 III. 0·2406 *g* von einer zweiten Darstellung (Schmelzpt. 110 bis 112°) gaben 0·3548 *g* CO₂, 0·0553 *g* H₂O.
 IV. 0·1828 *g* von derselben Darstellung gaben 0·2697 *g* CO₂, 0·0432 *g* H₂O.
 V. 0·1970 *g* von einer dritten Darstellung (Schmelzpt. 113·5 bis 115°) gaben 0·1655 *g* AgCl.

Gef. Cl I. 21·96, II. 21·09, V. 20·79; C III. 40·22. IV. 40·24; H III. 2·57, IV. 2·64%. Ber. für C₇H₅O₃ClS Cl 17·33, C 41·06, H 2·46%; für ein Gemisch von 84·5 Gewichtsteilen C₇H₅O₃ClS und 15·5 Gewichtsteilen C₇H₅O₂Cl₃S = C₆H₄(CCl₂H)(SO₂Cl) Cl 21·0, C 39·8, H. 2·4%.

Herr Hofrat Prof. V. v. Lang, der die Güte hatte, die Krystalle zu untersuchen, teilt darüber folgendes mit:

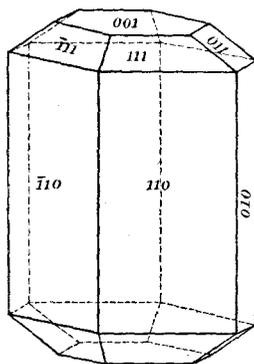
»Krystallsystem: monoklinisch.

$a : b : c = 0·5774 : 1 : 0·6515$.

$ac = 90° 29'$.

Beobachtete Formen: 100, 001, 110, 011, 111, $\bar{1}11$.

	Gerechnet	Beobachtet
100.110	33° 5'	
110.010	*56 55	56° 55'
110.1 $\bar{1}0$	66 10	
010.011	60 0	
011.001	*30	30 appr.
011.0 $\bar{1}0$	60	
010.111	66 43	} ... 66° 40'
010.1 $\bar{1}1$	66 33	
100.111	52 24	
111.011	37 11	
011.111	37 40	
111.100	52 45	
110.111	43 12	
111.001	46 24	} ... 46 53
001.111	46 49	
111.100	43 35	
110.001	*89 36	89 36
100.001	89 31	89 8



Mit Ausnahme der ausgezeichneten Spaltungsfläche 001 waren alle anderen Flächen, namentlich Fläche 011, ganz ungeeignet zu genauen Messungen. Die Messungen würden daher eher für das rhombische System sprechen. Allein Platten parallel der Spaltungsfläche zeigen zwei unsymmetrisch gelegene Achsen mit negativem Charakter, die eine bei einem Drittel des Gesichtsfeldes, die andere am äußersten Rand desselben, wodurch die Symmetrieebene bestimmt wird. Allerdings zeigen manche Platten zwei symmetrisch gelegene Achsen; allein bei Natriumlicht erkennt man sofort, daß dieselben verschiedenen Achsensystemen angehören und die Erscheinung eine Folge von Zwillingbildung ist.«

Bei einem anderen Versuch wurden 0·5 g des Natriumsalzes mit 1 g PCl_5 verrieben und nach Ablauf der Reaktion noch am Wasserbad erwärmt, wobei keine weitere auffällige Reaktion, wohl aber Lösung eintrat. Nach dem Eintragen in Wasser war der Schmelzpunkt des Ungelösten 107° , nach dem Umkrystallisieren aus Benzol $114\cdot5^\circ$.

0·1638 g gaben 0·1286 g AgCl oder $19\cdot42\%$ Cl.

Das umkrystallisierte Produkt wog 0·32 g. Die Ausbeute war also durch die Vermehrung des Phosphorpentachlorids etwas besser geworden, was begreiflich ist, da das gleiche Gewicht Phosphorpentachlorid zur Umwandlung in das Monochlorid nicht ausreicht, wenn das Salz Wasser enthält und dieses einen Teil des Phosphorpentachlorids zersetzt. Aber auffallenderweise war der Chlorgehalt trotz der Vermehrung des Phosphorpentachlorids und des Erwärmens nicht größer, sondern eher kleiner als bei den früheren Versuchen.

Wird bei 100° getrocknetes Natriumsalz verwendet, so ist die Reaktion beim Zusammenreiben mit Phosphorchlorid schwächer. Die Eigenschaften des Produkts (insbesondere auch der Schmelzpunkt) werden hierdurch nicht geändert, die Ausbeute verbessert. Die beste Ausbeute wurde erhalten, als das getrocknete Natriumsalz mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid verrieben wurde; das Gewicht des Rohproduktes war 94% des Natriumsalzes, das des aus Benzol umkrystallisierten Produkts vom Schmelzpunkt $114^\circ 87\%$.

- I. 0·1415 *g* (dargestellt aus 1 Teil Salz und 1·1 Teilen PCl_5 , Schmelzpunkt 114 bis 116°) gaben 0·1031 *g* AgCl.
 - II. 0·1803 *g* (dargestellt aus 1 Teil Salz und 1·5 Teilen PCl_5 , Schmelzpunkt 113 bis 115°) gaben 0·1461 *g* AgCl.
- Cl gef. I. 18·03, II. 20·04%.

Das Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz ist also wahrscheinlich ein Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure, dem in wechselnder Menge ein durch Benzol nicht entfernbarer chlorreicherer Stoff anhaftet. Die Aufklärung der Natur der Beimengung bedarf weiterer Versuche. Man könnte an ein isomorphes Gemisch des Chlorids der Benzaldehydsulfosäure mit ω -Dichlortoluolsulfochlorid denken. Aber eine solche Isomorphie ist selbst dann nicht sehr wahrscheinlich, wenn man dem Benzaldehydsulfochlorid die normale Formel zuschreibt und noch weniger, wenn man ihm die isomere Formel erteilt.

Aus diesem Gemisch kann man das reine Benzaldehydsulfochlorid erhalten, wenn man eine Viertelstunde mit Methylalkohol erwärmt und dann in Wasser gießt. Die Ausscheidung schmolz bei 114 bis 115·5°, änderte beim Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt nicht und gab mit einem Rohprodukt der Phosphorpentachlorideinwirkung auf das Natriumsalz vom Schmelzpunkt 106° den Mischschmelzpunkt 110 bis 111°, also keine Schmelzpunktsenkung.

0·1729 *g* gaben nach Carius 0·1210 *g* AgCl.
Cl gef. 17·32, ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{ClS}$ 17·33%.

Das Chlorid ist gegen Methylalkohol recht beständig. Nach fünfwöchigem Stehen mit Methylalkohol, wobei der größte Teil sich löste, konnte es durch Versetzen mit Wasser größtenteils wiedergewonnen werden. Auch nach sechsstündigem Erhitzen mit Methylalkohol in einem mit Chloroform beschickten V. Meyer'schen Trockenapparat, wobei alles in Lösung ging, konnte ein großer Teil des Chlorids wiedergewonnen werden. Dagegen konnte nach sechsstündigem Erhitzen der methylalkoholischen Lösung am Wasserbad aus der dunklen Flüssigkeit durch Eingießen in Wasser nur wenig Chlorid zurückgewonnen werden. Das Filtrat gab an

Äther einen Sirup ab, der auch in Benzol nicht unerheblich löslich war. Er wurde wegen Materialmangel nicht untersucht. Vielleicht lag hier der ψ -Ester der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure vor.

Beim Kochen mit Wasser geht das Chlorid leicht in die sirupöse Benzaldehyd-*o*-sulfosäure über.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Das bei 114° schmelzende Chlorid ist gegen Phosphorpentachlorid recht beständig. Als es mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid 4 Stunden im Ölbad erhitzt wurde, wobei die Temperatur des Bades allmählich von 120 bis 150° stieg, war keine deutliche Einwirkung zu bemerken. Nach dem Abdestillieren der Phosphorchloride wurde der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 104 bis 108°, die mit dem bei 114° schmelzenden Chlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Das Präparat enthielt jedoch mehr Chlor als das verwendete Chlorid und als die Rohprodukte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz.

0·1714 g gaben 0·1717 g AgCl oder 24·78% Cl.

Das Chlorid war also größtenteils unverändert geblieben, aber die ihm anhaftende chlorreichere Verunreinigung hatte sich immerhin vermehrt.

In der beträchtlichen Beständigkeit des Chlorids gegen Phosphorpentachlorid kann ein Grund erblickt werden, ihm die von List und Stein angenommene Formel zuzuschreiben, da Phosphorpentachlorid auf Benzaldehyd schon bei Zimmertemperatur einwirkt.¹ Zwingend ist der Schluß nicht, da auch bei Annahme der normalen Sulfochloridformel eine schützende Wirkung der Sulfochloridgruppe auf die Aldehydgruppe vorliegen könnte. Sterische Hinderungen bei der Überführung

¹ Cahours, Ann. Ch. Pharm., 70, 39 (1849).

der CO-Gruppe in die CCl_2 -Gruppe sind bei aliphatischen Ketonen bekannt.¹

Bei höherer Temperatur (180°) verhält sich das Chlorid wie ein echtes Sulfochlorid, indem die Gruppe SO_2Cl durch Cl ersetzt wird.² Daneben tritt Oxydation und Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Chlor ein, so daß *o*-Chlorbenzalchlorid und *o*-Chlorbenzoesäure entstehen. Ob die beiden Stoffe unabhängig voneinander (also durch Nebenreaktionen) entstehen oder ob das *o*-Chlorbenzalchlorid das Zwischenprodukt bei der Bildung der Chlorbenzoesäure ist, bleibe dahingestellt. Henry³ hat *o*-Chlorbenzalchlorid durch Chromsäure zu Chlorbenzoesäure oxydiert.

Die Versuche verliefen ohne erkennbaren Grund etwas verschieden; bisweilen blieb selbst bei 180° das Chlorid größtenteils unverändert. Das Chlorid wurde mit dem dreifachen Gewicht Phosphorpentachlorid 6 bis 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Bei einem Versuch wurde das Rohprodukt in Wasser aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt. Dieses nahm einen Stoff vom Schmelzpunkt 102 bis 106° auf, der aus Benzol umkrystallisiert wurde und sich als unverändertes Chlorid erwies.

I. 0.1757 g (Schmelzp. 114 bis 115°) gaben 0.1585 g AgCl oder 22.32% Cl.

II. 0.1940 g (Schmelzp. 111 bis 112°) gaben 0.1645 g AgCl oder 20.98% Cl.

Bei den übrigen Versuchen wurde zunächst das Flüchtige im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Benzol *o*-Chlorbenzoesäure. Das Destillat schied bisweilen Krystalle aus, die bei 107 bis 109° schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt als unverändertes Chlorid erkannt wurden. Durch Stehen des Filtrats im Vakuum wurde noch eine Krystallisation erhalten, die bald aus dem

¹ Borsche und Fittig, *Ann. Ch. Pharm.*, *133*, 114 (1865); Faworsky, *Journ. für prakt. Chem.* (2), *51*, 536 (1895); Petrenko-Kritschenko, Pissarschewsky und Herschkowitsch, *Lieb. Ann.*, *289*, 52 (1896).

² Carius, *Ann. Ch. Pharm.*, *114*, 145 (1860); Barbaglia und Kekule, *Ber. der Deutschen Chem. Ges.*, *5*, 875 (1872).

³ *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *2*, 136 (1869).

unveränderten Chlorid, bald aus *o*-Chlorbenzoesäure bestand. Weitere Krystallisationen von *o*-Chlorbenzoesäure konnten durch Abkühlen in Kältemischungen (Eis-Kochsalz oder -Chlorcalcium) erhalten werden. Wenn durch Abkühlen keine Krystallisation mehr erzielt werden konnte, wurde das übrig bleibende Öl im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert; es hinterließ dabei noch einen festen Rückstand. Der beträchtliche, im Vakuum bei 123 bis 130° übergehende Teil war nicht ganz reines *o*-Chlorbenzalchlorid, dessen Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck zu 227 bis 230° angegeben wird.

0·1548 g gaben 0·3196 g AgCl. Cl gef. 51·09, ber. für $C_7H_5Cl_3$ 54·45%.

Der als *o*-Chlorbenzoesäure angesprochene Stoff war in heißem Wasser leicht, in kaltem nicht allzuschwer löslich, ferner leicht löslich in verdünntem Ammoniak und daraus durch Säuren fällbar. Er erwies sich bei der Prüfung nach Lassaigne als schwefelfrei und konnte durch Umkrystallisieren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 142 bis 143° gebracht werden. Vielleicht wurde bei der Schmelzpunktsbestimmung etwas zu rasch erhitzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt nach Bornwater und Holleman¹ bei 140·65°.

I. 0·0455 g einer unreinen Probe aus dem Destillationsrückstand (Schmelzpunkt 124 bis 128°) gaben 0·0415 g AgCl.

II. 0·1314 g gereinigte Substanz aus dem Destillat gaben 0·1184 g AgCl.

III. 0·1516 g derselben Probe gaben 0·2983 g CO₂, 0·0468 g H₂O.

Gef. C 53·65, H 3·45, Cl I. 22·56, II. 22·29%; ber. für $C_7H_5O_2Cl$ C 53·67, H 3·22, Cl 22·66%.

Silbersalz der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Zu seiner Darstellung wurde freie Säure verwendet, die durch Kochen des Chlorids mit Wasser und Abdampfen gewonnen war. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit 50prozentiger Silbernitratlösung versetzt. Da das Silbersalz in Wasser sehr leicht löslich ist, fiel nur wenig aus. Durch Eindunstenlassen im

¹ Chem. Zentralbl., 1912, II, 915.

Vakuum oder Abdunsten und Aufnehmen mit wenig Wasser konnten reichlichere Krystallisationen gewonnen werden, die frei von Salpetersäure waren.

I. 0·0713 g gaben 0·0263 g Ag.

II. 0·2215 g gaben 0·0784 g Ag.

Ag gef. I. 36·9, II. 35·4 $\frac{0}{10}$; ber. für $C_7H_5O_4SAg$ 36·8 $\frac{0}{10}$.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

Beim Versetzen von 8 g Silbersalz mit 14 g Jodmethyl tritt eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein. Es wurde über Nacht stehen gelassen, mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit wenig einer Lösung von schwefeliger Säure geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Der aus zwei Schichten bestehende Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei ungefähr 162° überging. Im Kühler schieden sich einige Krystalle ab, welche aber das Destillat nur teilweise zum Krystallisieren brachten. Die auf Tonplatten abgepreßten Krystalle schmolzen bei 62 bis 65°. Die Analyse des öligen Destillats läßt es als möglich erscheinen, daß unreiner Benzaldehyd-*o*-sulfosäuremethylester vorlag.

0·2028 g gaben 0·3353 g CO_2 , 0·0701 g H_2O .

Gef. C 45·08, H 3·87 $\frac{0}{10}$; ber. für $C_8H_8O_4S$ C 47·97, H 4·03 $\frac{0}{10}$.

Verhalten der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure gegen Methylalkohol.

Es schien denkbar, daß bei dieser Reaktion infolge Bildung des Halbazetals und nachfolgender Wasserabspaltung der ϕ -Ester entstehen könne. Aber beim Kochen der aus dem Chlorid dargestellten Säure mit Methylalkohol und selbst bei neunstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° gab die mit Wasser verdünnte Lösung an Äther fast nichts ab.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz.

Zunächst wurde das getrocknete Natriumsalz mit der fünffachen Gewichtsmenge frisch destillierten Dimethylsulfats

10 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann das Dimethylsulfat größtenteils im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterließ ein Öl, welches bei der Vakuumdestillation zwei Hauptfraktionen gab, die bei 83° und bei ungefähr 180° überdestillierten. Die erste war Dimethylsulfat, die zweite vielleicht ein Ester, der aber noch sehr unrein war.

0·1865 g gaben 0·3142 g CO₂, 0·0705 g H₂O.

Gef. C 45·94, H 4·23%; ber. für C₈H₈O₄S C 47·97, H 4·03%.

Einmal wurden auch Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 95° erhalten. Diese waren identisch mit dem gleich zu erwähnenden Produkt der Einwirkung bei höherer Temperatur, da sie dieses zum Krystallisieren brachten.

Als das trockene Natriumsalz mit der fünffachen Menge Dimethylsulfat 2 Stunden oder mit der zweieinhalbfachen 5 bis 10 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt und nach dem Abdestillieren des Dimethylsulfats mit Wasser und Äther aufgenommen wurde, ging in den Äther ein Öl, welches von selbst oder bei Einsatz der erwähnten Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 95° krystallisierte. Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 113°, schmolzen unter heißem Wasser und waren darin nicht allzuschwer löslich. Beim Erkalten dieser Lösung trat zuerst milchige Trübung, dann Krystallisation ein. In verdünnter Kalilauge waren die Krystalle in der Kälte nicht, wohl aber in der Hitze löslich und krystallisierten dann nicht wieder aus. Der Stoff enthielt Schwefel, gab aber bei der Methoxylbestimmung nach Kaufler kein Methoxyl. Die Verbrennung zeigte, daß das von List und Stein¹ beschriebene Sulton der 1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure vorlag.

I. 0·1680 g gaben 0·3027 g CO₂, 0·0533 g H₂O.

II. 0·1751 g gaben 0·3170 g CO₂, 0·0568 g H₂O.

Gef. C I. 49·14, II. 49·38; H I. 3·55, II. 3·63%. Ber. für C₇H₆O₃S C 49·38, H 3·56%.

¹ Ber. der Deutschen Chem. Ges., 31, 1666 (1898).

Da man dem Dimethylsulfat wohl kaum eine direkte reduzierende Wirkung zuschreiben kann, muß die Reduktion mit einer Oxydation der Benzaldehydsulfosäure verknüpft sein. Unter anderem könnte aus Dimethylsulfat Schwefelsäure entstehen, welche durch Oxydation der organischen Substanz in Schwefeldioxyd übergeht; das letztere würde dann einen Teil des Aldehyds reduzieren.
