

Studien über Arylsulfochloride

Von

Erich Gebauer-Fülneegg und Franz Riesenfeld

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1926)

Bei Versuchen, Arylsulforadikale aus Benzolsulfochlorid in acetonischer Lösung unter Anwendung von Natriumjodid über das intermediär gebildete Benzolsulfojodid herzustellen, konnten derartige Verbindungen nicht erhalten werden. Die Versuche ergaben vielmehr, daß das primär entstandene Benzolsulfojodid durch Jodabspaltung in Diphenyldisulfon übergeht, beziehungsweise daß sich benzolsulfinsaures Natrium bildet, dessen Entstehung vielleicht durch Einwirkung des überschüssigen Natriumjodides auf die Benzolsulfohalogenide nach der Gleichung $C_6H_5SO_2J + NaJ \rightarrow C_6H_5SO_2Na + J_2$, beziehungsweise $C_6H_5SO_2Cl + NaJ \rightarrow C_6H_5SO_2Na + ClJ$ erklärt werden könnte.

In Übereinstimmung mit dieser Annahme wurde auch neben einer nicht unbeträchtlichen Menge Benzolsulfochlorid etwas Benzolsulfojodid als solches isoliert.

Wenn es auch nicht gelungen ist, ein Arylsulforadikal zu isolieren, so liegen doch manche Anzeichen dafür vor, daß entsprechend substituierte α -, α' -Diphenyldisulfone unter geeigneten Bedingungen bei höherer Temperatur eine Spaltung in das freie Radikal erfahren könnten. Ob und inwieweit es möglich sein wird, bei Anwendung entsprechend substituierter Arylsulfochloride auf diesem Wege zu faßbaren Radikalen zu gelangen, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Als an Stelle von Aceton Pyridin als Reaktionsmedium in Anwendung kam, entstand kein Diphenyldisulfon, es bildeten sich vielmehr Produkte, deren Entstehung anscheinend darauf zurückzuführen war, daß anstatt der verwendeten Sulfochloride, deren Additionsprodukte an das Pyridin mit dem zugefügten Natriumjodid in Reaktion getreten waren. Zur Klarstellung des Reaktionsverlaufes wurden Versuche unter Variation der Sulfochloride und Ersatz des Pyridins durch ähnliche Basen angestellt. Es wurde Pyridin, Chinolin und Pyrrol mit Benzolsulfochlorid, Para- und Orthotoluolsulfochlorid, Parachlorbenzolsulfochlorid und Naphthalin-1, 5-disulfochlorid in Reaktion gebracht.

Die Anlagerung von Benzolsulfochlorid an Pyridin und Chinolin, allerdings unter Anwendung von absolutem Äther als Reaktionsmedium, hatten schon Schwartz und Dehn¹ untersucht. An eine andere tertiäre Base, und zwar an Trimethylamin, hatten Vorländer und Nolte² bereits vor längerer Zeit Benzolsulfochlorid in wässriger, beziehungsweise wässrig-alkoholischer Lösung angelagert. Sie konnten hierbei das Phenylsulfuryltrimethylammoniumchlorid zunächst als »Platindoppelsalz«, dann aber auch als freies Chlorid, welches das Eindampfen auf dem Wasserbad verträgt, isolieren. Beim Versuch zur Darstellung der freien Base erhielten sie jedoch unter Addendendissoziation und Entwicklung von Trimethylamin das benzolsulfosaure Phenylsulfuryltrimethylammonium. Die verschiedenartigen anderen Versuche, die die genannten Autoren ausführten, ergaben weder das freie noch ein Salz des Phenylsulfuryltrimethylammoniumhydroxyds.

Die vorliegenden Versuche verliefen nun, offenbar entsprechend der viel schwächeren Basizität des Pyridins, beziehungsweise der anderen verwendeten Basen gegenüber dem Trimethylamin wesentlich anders. Zunächst gelang es bei Wiederholung der Versuche von Schwartz und Dehn³ nicht, die von ihnen in ätherischer Lösung primär gefaßte Verbindung $(C_5H_5N)_2 \cdot SO_2ClC_6H_5$ zu isolieren. Wenn Pyridin unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit in absolut ätherischer Lösung mit Benzolsulfochlorid in Reaktion gebracht wurde, schied sich vielmehr nach kurzer Zeit die in Äther schwer lösliche Verbindung $C_5H_5N \cdot C_6H_5SO_2Cl$ ab, die die vorgenannten Autoren nach ihren Angaben erst durch Umkrystallisieren des primären Reaktionsproduktes aus Alkohol erhalten hatten.

Diese zuletzt angeführte Verbindung ist einigermaßen der Verbindung von Vorländer und Nolte analog. Es zeigt sich jedoch, daß sie entsprechend der viel schwächeren Basizität des Pyridins gegenüber dem Trimethylamin wesentlich zersetzlicher ist als das Basenchlorid von Vorländer und Nolte. Bereits beim Versuch des Umkrystallisierens aus vollkommen trockenem, frisch destilliertem Aceton, ja selbst beim kurzen Liegen an der Luft, erfolgt Austausch des Chlors gegen Hydroxyl, und das offenbar intermediär entstehende Ammoniumhydroxyd erfährt Addendendissoziation. Als einzig faßbares Produkt wurde hierbei eine Verbindung isoliert, die mit dem aus Benzolsulfosäure und Pyridin dargestellten benzolsulfosauren Pyridin identisch war.

Die Schwerlöslichkeit der Additionsverbindungen in Äther im Gegensatz zu den Komponenten zeigte sich auch bei Anwendung der anderen früher erwähnten Sulfochloride und Basen. Sie konnte mit Erfolg nutzbar gemacht werden, um bisweilen träge eintretende

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 39, 2451 (1917). — C. 1918, I, 520.

² B. 46, 3212 (1913).

³ L. c.

Additionsreaktionen durch eine sofortige Trübung der Lösung der Komponenten beim Versetzen mit Äther nachzuweisen.

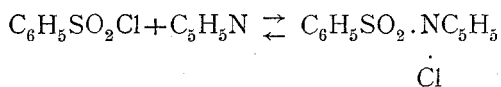
Wird Pyridin in Abwesenheit von Äther in molarem Verhältnisse oder in geringem Überschusse mit Benzolsulfochlorid in Reaktion gebracht, so ist der Verlauf der Reaktion von dem soeben besprochenen wesentlich verschieden. In diesem Falle kann keines der bereits beschriebenen Anlagerungsprodukte gefaßt werden, es wurde vielmehr ausschließlich benzolsulfosaures Pyridin erhalten. Zur Erklärung der Bildung dieses Körpers kann die von Schwartz und Dehn angeführte Reaktionsgleichung kaum herangezogen werden. Eine Erklärung dürfte vielmehr folgende Überlegung bieten: Ohne Rücksicht auf die Menge des Pyridins entsteht zunächst in ganz geringer Menge das Additionsprodukt, welches mit den Komponenten im Gleichgewichte steht. Absoluter Äther bewirkt im früher besprochenen Falle durch Ausfällung der in ihm unlöslichen Additionsverbindung eine unaufhörliche Verschiebung des Gleichgewichtes bis zu einer weitgehenden Entfernung der freien Komponenten aus dem Gleichgewichtssystem. Bei Anwendung von molaren Mengen Pyridin, beziehungsweise eines geringen Überschusses desselben in Abwesenheit von Äther entsteht zunächst ein stabiler Gleichgewichtszustand zwischen dem Anlagerungsprodukte und den Komponenten. Die geringsten Spuren Wasser scheinen aber hier, im Gegensatz zu der von Vorländer und Nolte beobachteten Reaktion, zum Austausch des Chlors des Additionsproduktes gegen Hydroxyl auszureichen. Das hierbei intermediär entstehende Ammoniumsalz erfährt dann in Übereinstimmung mit Vorländer und Nolte unter Addendenwanderung eine Umwandlung in das isomere benzolsulfosaure Pyridin. Dieses ist nun in Pyridin schwerer löslich und scheidet sich daher, da nur molare Mengen Pyridin vorhanden sind, ab. Die hiedurch eingetretene Störung des Gleichgewichtes verursacht allmählich Übergang des gesamten Benzolsulfochlorids auf dem angedeuteten Wege in benzolsulfosaures Pyridin. Daß das Benzolsulfochlorid als solches primär in Benzolsulfosäure verwandelt und dann erst als Pyridinsalz abgeschieden wird, erscheint äußerst unwahrscheinlich. Die Einwirkung von Natriumjodid auf eine Mischung von Benzolsulfochlorid und Pyridin verläuft, wie einleitend schon bemerkt wurde, in ganz anderem Sinne als diejenige auf Benzolsulfochlorid in Abwesenheit von Pyridin; auch der Gang der Elektrolyse, die später noch behandelt wird, spricht dagegen.

Bei Versuchen mit *p*- und *o*-Toluolsulfochlorid zeigte es sich, daß höhere Temperatur zum Eintritt der Reaktion erforderlich ist. Auf diesen Umstand ist offenbar die Entstehung der braunschwarzen harzigen Verunreinigungen zurückzuführen, die die Reindarstellung dieser Verbindungen und dadurch die Analyse derselben außerordentlich erschweren. Auch bei der Einwirkung von *p*-Chlorbenzolsulfochlorid, beziehungsweise von 1,5-Naphthalindisulfochlorid auf Pyridin wurden die Pyridinsalze der betreffenden Säuren erhalten.

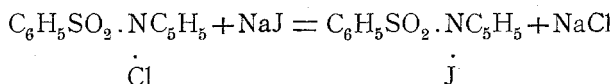
Bei den Homologen des Benzolsulfochlorids zeigte sich die leichte Austauschbarkeit des Chlors gegen Hydroxyl in erhöhtem Maße.

Zu den erwähnten arylsulfosauren Salzen konnte man auch auf einem anderen Wege gelangen. Behandelte man nämlich das vorher nicht erhitzte, trockene Gemisch von Arylsulfochlorid und Base, in dem beim Versetzen mit Äther noch keine merklichen Mengen der unlöslichen Anlagerungsverbindung feststellbar waren, mit entsprechenden Mengen Natriumjodid, so entstanden unter äußerst heftiger Reaktion und Auftreten von elementarem Jod als Endprodukt die arylsulfosauren Salze der angewendeten Basen. In diesem Falle bilden sich jedoch neben diesen Salzen Additionsverbindungen des freigewordenen Jods an jodwasserstoffsäures Pyridin von der Formel $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J$ und vielleicht auch $C_5H_5N \cdot HJ \cdot J_6$, wodurch ein Teil des Pyridins der Reaktion entzogen wird.

Die bemerkenswerte Erscheinung, daß, trotzdem die Anlagerungsverbindung durch die Ätherprobe in irgend erheblicher Menge nicht nachweisbar war, mit Natriumjodid so **starke** Reaktion eintrat, läßt sich anscheinend durch die Annahme eines Gleichgewichtszustandes:

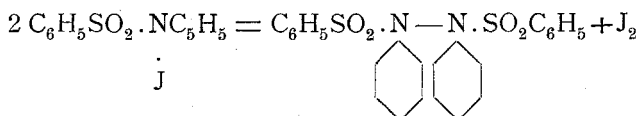


erklären. Die in der Lösung vorhandene, sehr geringe und deshalb mit Äther nicht nachweisbare Menge des Anlagerungsproduktes dürfte sich bei der großen Reaktionsfähigkeit seines Chloratoms sogleich mit dem zugefügten Natriumjodid umsetzen. Der durch diese Umsetzung mit Natriumjodid nach der Gleichung:



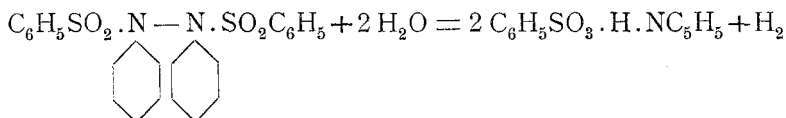
gebildete Sulfojodidkörper konnte allerdings in keinem Falle auch nicht spurenweise isoliert werden, was jedoch nicht auffällig ist, da die Arylsulfosäurejodide an sich schon labil sind¹ und andererseits schon die behandelten chlorhaltigen Anlagerungsprodukte auch instabil sind.

Das Benzolsulfojodidadditionsprodukt geht anscheinend unter Jodabspaltung nach der Gleichung:



¹ Otto und Tröger, B. 24, 485 (1891).

zunächst in ein äußerst unbeständiges, dimolekulares Zwischenprodukt über, welches sich schon mit den geringsten Mengen Feuchtigkeit nach der Gleichung:

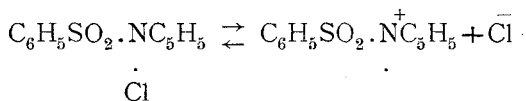


in das gefaßte benzolsulfosaure Pyridin umsetzt.

Auch die von A. W. Hofmann¹ und von Emmert² beobachtete Bildung von N,N'-Dialkyltetrahydro- γ - γ' -dipyridylen aus N,N'-Dialkylpyridiniumhalogeniden, wobei die Bindung in γ -Stellung zum Stickstoff statt an demselben eintritt, bietet eine Stütze für unsere Annahme eines intermediär durch Jodabspaltung entstandenen, aber infolge seiner Labilität nicht faßbaren, dimolekularen Zwischenproduktes.

Der bei der letzterwähnten Reaktion intermediär freiwerdende Wasserstoff scheint in statu nascendi einen Teil des freien oder in Form von Pyridinjodiden locker gebundenen Jods zu Jodwasserstoffsäure zu reduzieren, die entsprechenden Mengen Pyridin, beziehungsweise Pyridinjodid bindet. So dürfte das Auftreten von jodwasserstoffsäuren Pyridinjodiden eine Erklärung finden. Die darin enthaltene Menge elementaren Jods dürfte auf eine teilweise Zersetzung der schon gebildeten Jodwasserstoffsäure, vielleicht auch darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des Wasserstoffes anderweitig gebunden, mithin nicht das gesamte Jod reduziert wird.

Es gelang auch einen dritten Weg aufzufinden, der die Überführung der Gemische von Pyridin und Arylsulfochloriden, offenbar über das Additionsprodukt in die beschriebenen Salze ermöglichte. Wenn man nämlich bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ein Gemisch von Arylsulfochlorid mit einem entsprechenden Überschuß der Base der Elektrolyse unterwirft, so erhält man, trotzdem in demselben durch die Ätherprobe die Abwesenheit wesentlicher Mengen des Anlagerungsproduktes nachgewiesen wurde, sogleich, offenbar infolge der Dissoziation der Additionsprodukte, nach:



zweifellos merkliche Leitfähigkeit und als Endprodukt der Elektrolyse die arylsulfosauren Salze. Der Reaktionsverlauf kann wohl

¹ B. 14, 1503 (1881).

² B. 42, 1997 (1909), 52, 1351 (1919), 53, 370 (1920).

vollkommen analog dem des Natriumjodid-Zersetzungsversuches angenommen werden. Auch hier ist die Tatsache der sofortigen Stromleitung trotz Nichtvorhandenseins irgend erheblicher Mengen Anlagerungsproduktes durch die obige Annahme des Gleichgewichtes zu erklären, wobei an Stelle der Überführung des Chlorides in das leichter zerfallende Jodid die elektrochemische Zersetzung tritt. Das weitere Schicksal des frei gewordenen Kations dürfte analog dem des Spaltstückes $C_6H_5SO_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_5$ im Falle des Natriumjodidversuches sein. Der von der Zersetzung des intermediär angenommenen dimeren Produktes herrührende Wasserstoff dürfte, ähnlich wie bei dem Natriumjodidversuch, wenigstens teilweise, mit dem Chlor der Pyridinchloride¹, die durch das an der Anode entwickelte Chlor und überschüssiges Pyridin entstehen, in experimentell nachgewiesene Salzsäure übergehen.

Versuche bei vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß ergaben dieselbe Leitfähigkeit. Das nach dem Eintrocknen im Vakuum erhaltene Produkt erwies sich wieder als das Benzolsulfosaure Salz des Pyridins, offenbar da die letzten Spuren Feuchtigkeit trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht zu entfernen waren.

Um die schon früher erwähnte Möglichkeit, daß mit Luftfeuchtigkeit und Pyridin als Katalysator, Benzolsulfosaure entsteht und erst diese sich mit Pyridin vereinigt, zu überprüfen, wurde einerseits in Pyridin, andererseits in eine Lösung von Benzolsulfosaurem Pyridin in Pyridin, Benzolsulfochlorid eingetragen. In beiden Fällen steigt die ursprünglich sehr geringe Stromstärke plötzlich an. Die Bildung von weiteren Mengen Benzolsulfosaurem Pyridin kann hierfür keine Erklärung bieten, wohl aber die eines Anlagerungsproduktes von Benzolsulfochlorid an Pyridin.

Im Anschluß an die besprochenen Elektrolysierversuche wurde auch getrachtet, aus Benzolsulfochlorid durch Elektrolyse das erwünschte Arylsulforadikal zu erhalten. Diese Bemühungen blieben jedoch ergebnislos, da Benzolsulfochlorid, sowohl in flüssigem Schwefeldioxyd als auch in Nitrobenzol gelöst, bei Anwendung einer Spannung von 10, beziehungsweise 110 Volt den Strom nicht leitete.

Zusammenfassend soll hervorgehoben werden, daß als hervorstechendste Eigenschaft der besprochenen Additionsprodukte, im Gegensatz zu dem von Vorländer und Nolte studierten Anlagerungsprodukte des Benzolsulfochlorids an Trimethylamin, ihre Unbeständigkeit und damit im Zusammenhange ihre besonders große Wasserempfindlichkeit auffällt. Die Erklärung liegt in der großen Reaktionsfähigkeit der Anlagerungsverbindungen an das schwach basische Pyridin, beziehungsweise an das ähnlich reagierende Chinolin. Das Chlor wird durch die Addition weitaus

¹ Kaiser, Am. Chem. Journ. 8, 312 (1886).

beweglicher, als es in den Sulfochloriden ist. Diese Erscheinung tritt besonders bei der Darstellung von Anlagerungsprodukten mit ziemlich stabilen, höhermolekularen Sulfochloriden hervor.

Mit den in vorliegender Arbeit gemachten Beobachtungen einigermaßen übereinstimmende Angaben über leichte Beweglichkeit und große Reaktionsfähigkeit von Anlagerungsprodukten von Säurechloriden an Pyridin finden sich bereits in der Literatur.¹

Die Tatsache des Bindungswechsels der Anlagerungsverbindungen steht andererseits im Einklange mit dem von Vorländer und Nolte² beobachteten Vorgange. Ebenso konnte in Übereinstimmung mit den Feststellungen der Vorgenannten an Stelle von Benzolsulfochlorid, wie besprochen, eine Reihe von anderen aromatischen Sulfochloriden mit Pyridin in Reaktion gebracht werden. Eine entfernte Analogie zu dem von Vorländer und Nolte beobachteten negativen Verlauf der Versuche bei Anwendung von anderen Aminen an Stelle des Trimethylamin zeigte die Ergebnislosigkeit der Versuche mit Pyrrol.

Im Anschlusse an die vorstehenden Versuche wurde auch beobachtet, daß wässrige sowie wässrig-alkoholische Lösungen von Pyridin und Homologen desselben beim Hinzufügen von Benzolsulfochlorid und anderen aromatischen Sulfochloriden auf Zusatz von Ätzalkalien (eventuell auch Carbonaten) intensive rotviolette Färbungen ergeben, welche den Nachweis von Pyridin noch in sehr großer Verdünnung gestatten.

Versuchsteil.

I. Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit Natriumjodid in acetonischer Lösung.

Um die Frage nach der Existenzfähigkeit von Arylsulfo-radikalen ($\text{ArSO}_2\cdot$) zu überprüfen, wurde Benzolsulfochlorid nach dem Verfahren von Finkelstein³ mit Natriumjodid in Reaktion gebracht.

15 g mit Calciumchlorid sorgfältig getrocknetes Benzolsulfochlorid wurden mit einer Lösung von 18 g trockenem Natriumjodid

¹ Dennstedt und Zimmermann, B. 19, 75 (1886); Einhorn und Hollandt, A. 301, 95 (1898).

² L. c.

³ B. 43, 1528 (1910).

in 120 cm^3 über Kaliumcarbonat scharf getrocknetem Aceton vermengt. Da durch Bildung der Verbindung $\text{NaJ}\cdot\text{J}_2$ die eintretende Jodabspaltung gefördert wird, wurden statt 1 Mol $1\cdot5$ Mol Natriumjodid angewendet. Beim Mischen — wobei der Kolbeninhalt vor Feuchtigkeit geschützt wurde — tritt Erwärmung und Braunrotfärbung durch ausgeschiedenes Jod ein. Nachdem der unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltrierte Niederschlag mit Aceton von Jod befreit worden war, verblieben $6\cdot1\text{ g}$ einer organischen, Natrium und Chlor enthaltenden, jodfreien Substanz.

$0\cdot1909\text{ g}$ vakuumtrockene Substanz lieferte: $0\cdot1520\text{ g}$ Sulfatasche, entsprechend $25\cdot78\%$ Na.

$0\cdot1871\text{ g}$ vakuumtrockene Substanz lieferte: $0\cdot1966\text{ g}$ AgCl nach Carius, entsprechend $25\cdot99\%$ Chlor (Äquivalent $16\cdot86\%$ Na).

Durch Behandeln des vorliegenden Gemenges im Soxhlet mit Pyridin konnten beim Einengen der pyridinischen Lösung $2\cdot2\text{ g}$ eines in Schuppen krystallisierenden halogenfreien, natriumhaltigen, organischen Körpers erhalten werden, während NaCl ungelöst zurückblieb.

Die Natriumbestimmung dieser im Vakuum getrockneten Substanz ergab Werte, die mit dem für benzolsulfinsaures Natrium berechneten vollständig übereinstimmten.

$0\cdot0815\text{ g}$ Substanz lieferten $0\cdot0353\text{ g}$ Na_2SO_4 .

Ber. für: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$ $14\cdot01$ Na;
gef.: $14\cdot02$ Na.

Wird aus dem gefundenen Chlorwert die entsprechende Menge Natriumchlorid berechnet, so zeigt sich, daß das Reaktionsprodukt neben dieser und neben dem Natriumsulfinat auch eine kleine Menge eines offenbar wasserlöslichen Produktes, dessen Isolierung nicht möglich war, enthält.

Aus dem tiefbraunrot gefärbten Filtrat des soeben besprochenen Gemenges von Natriumchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium erhält man nach möglichstem Verdampfen des Acetons ein syrupöses, nach Benzolsulfohalogeniden riechendes Gemenge von Jodkrystallen mit Aceton. Das Jod wurde zunächst durch Abfiltrieren, dann durch Schütteln mit Natriumthiosulfat tunlichst entfernt. Das verbleibende Öl zeigte stets noch eine tiefbraune Farbe, weil entweder die letzten Spuren Jod nicht entfernt werden konnten oder aber das Jod sich aus einem vorhandenen Jodid (Benzolsulfojodid) immer neu regeneriert.

Als das Öl behufs Trocknung mit Äther verdünnt wurde, fielen gelbliche Krystalle vom Rohschmelzpunkt 187 bis 191° (unter Zersetzung) aus; sie wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren

aus Benzol weiß und zeigten den konstanten Schmelzpunkt 193° (unter Zersetzung): (0·83 g).

Die Analysenwerte der vakuumtrockenen Substanz weisen darauf hin, daß Diphenyldisulfon, das durch Jodabspaltung aus primär durch Umsetzung des Benzolsulfochlorides mit Natriumjodid gebildetem Benzolsulfojodid entstanden sein dürfte, vorliegt; (F. P. 193 bis 194°).¹

0·1352 g Substanz lieferten 0·0425 g H₂O und 0·2524 g CO₂.
 0·1248 g » » 0·0387 g H₂O » 0·2326 g CO₂.

Ber. für C₁₂H₁₀O₄S₂: C 51·04; H 3·55;
 gef.: C 50·93, 50·85; H 3·52, 3·47.

Ein Versuch, die Dissoziation des Diphenyldisulfons in die Sulforadikale durch Erhitzen in hoch siedenden Lösungsmitteln zu bewirken, ergab in siedendem Naphthalin (K. P. = 218°) eine deutliche Rotfärbung, die in der Kälte abnahm, bei längerem Erhitzen jedoch in schmutziges Rotbraun, dann Braunschwarz überging. Verschiedene Versuche, durch Temperatursteigerung oder Abfangen eines eventuell gebildeten Radikales eine Dissoziation in die freien Radikale zu erzielen, blieben bisher erfolglos. Die Verfärbung, die beim Erhitzen in siedendem Naphthalin beobachtet werden konnte, dürfte auf eine Zersetzung zurückzuführen sein, analog der bei der F.-P.-Bestimmung beobachteten.

Die nach dem Abfiltrieren des besprochenen Diphenyldisulfons verbleibende ätherische Lösung wurde zunächst mit Calciumchlorid getrocknet, dann eingeengt, wobei neuerlich eine krystallinische Substanz (0·16 g) in Form von Schuppen ausfiel. Diese erwies sich durch Löslichkeit, qualitative Analyse und Natriumbestimmung als unreines benzolsulfinsaures Natrium.

Dieses war durch seine wenn auch nur geringe Löslichkeit in Aceton, bei der Behandlung des Reaktionsniederschlags in dasselbe übergegangen. Nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum ging zwischen 100 bis 130° bei 20 mm Druck 1g Benzolsulfochlorid über. Zwischen 130 bis 160° wurden 1·5 g einer benzolsulfochloridfreien Flüssigkeit aufgefangen, die nach entsprechender Reinigung ein leicht gelbliches Öl vom Siedepunkt 130 bis 135° bei 24 mm Druck darstellt.²

Im Rohre des Destillationskolbens befanden sich gelbliche, strahlige Krystalle, die sich in Benzin mit gelbrötlicher Farbe lösen; diese Lösung färbt sich nach einigem Stehen violett (Jod),

¹ Th. P. Hilditch, Journ. Chem. Soc. 93, 1524, C. 1908, II, 1427.

² Die hellgrüne Lösung dieses Öles in Benzin wurde in einem Falle beim Erhitzen tief braun und beim Erkalten neuerlich hellgrün. Der Vorgang ließ sich trotz Luftzutritt öfters wiederholen.

ohne aber Thermochromie zu zeigen. Durch Lauge wird sie entfärbt und riecht nach Sulfohalogenid. Gewicht = 0.43 g. Rohschmelzpunkt der Krystalle 38 bis 39°. Sie sind löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff, leicht in Essigester, Alkohol und Chloroform und zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff den konstanten F. P. 43 bis 45°, was auf das Vorliegen von Benzolsulfojodid¹ hinweist.

II. Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit Natriumjodid in acetonischer Lösung unter Zusatz von Zinkstaub.

Um die Bildung des $C_6H_5SO_2$ -Radikales, beziehungsweise die Entstehung von Diaryldisulfonen zu befördern und die störende Jodabscheidung zu beseitigen, wurde versucht, durch Zugabe eines Metalles das Halogen im Entstehungszustande zu binden. Die Bildung von Sulfinsäure schien im wasserfreien Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zunächst wenig wahrscheinlich.

Wie in den vorangehenden Versuchen wurden 6 g getrocknetes Natriumjodid gelöst in 40 cm^3 wasserfreiem Aceton mit 5 g trockenem Benzolsulfochlorid und 4.3 g (doppeltmolare Menge) bei 140° getrocknetem Zinkstaub unter Feuchtigkeitsausschluß vermengt. Zunächst tritt eine ganz schwache Jodfärbung und hierauf eine sehr heftige Reaktion ein, bei der das Aceton zu sieden beginnt, die Lösung sich gelbgrünlich färbt und starke Abscheidung eines weißen Körpers eintritt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit warmem Wasser digeriert, wobei nach dem Abdampfen des wässrigen Extraktes neben Natriumchlorid ein organischer, wasserlöslicher und schwefelhaltiger Körper zurückbleibt. Dieser stellt offenbar Benzolsulfosäure dar, die durch Verseifung der nicht in Reaktion getretenen Reste des Benzolsulfochlorids entstanden sein dürfte.

Der zinkstaubhaltige Extraktionsrückstand wurde mit der berechneten Menge Soda in der Wärme umgesetzt, vom Zinkcarbonatniederschlag filtriert, angesäuert und eingedampft. Es scheidet sich zunächst Natriumsulfat aus, nach weiterem Einengen ein gelbliches Öl, das bald erstarrt; sein Rohschmelzpunkt liegt bei 68°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther erhöht er sich auf 82°. Die nun erhaltenen weißen Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Äther löslich.

Der Schmelzpunkt, das schwer lösliche Zinksalz und die erwähnten Löslichkeitsverhältnisse weisen auf das Vorliegen von freier Benzolsulfinsäure (F. P. = 83°) hin. Die Ausbeute betrug 2.82 g (= 70% der Theorie).

¹ Otto und Tröger, B. 24, 485 (1891): F. P. = 42 bis 45°.

Die Bildung von Benzolsulfinsäure dürfte dadurch zu erklären sein, daß der Zinkstaub anscheinend statt, wie erhofft, nur mit dem abgeschiedenen freien Jod, auch mit dem intermediär gebildeten Benzolsulfojodid nach der Gleichung $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{J} + 2 \text{Zn} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnJ}_2$ reagiert hat.

Nach der Entfernung des benzolsulfinsauren Zinks konnte aus dem acetonischen Filtrat etwas Zinkjodid und Natriumjodid erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Natriumjodid auf Benzolsulfochlorid in flüssigem Schwefeldioxyd wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie bei Anwendung von Aceton. In Nitrobenzol wie in Benzin hingegen trat infolge der Unlöslichkeit des Natriumjodides keine Reaktion ein.

III. Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit Pyridin.

3 g Benzolsulfochlorid werden mit 1.5 bis 2 g trockenem Pyridin vermischt. Unter starker Erwärmung färbt sich das Gemisch gelb und erstarrt beim Abkühlen des Kolbens nach einiger Zeit zu einer großblättrigen Krystallmasse, deren Rohschmelzpunkt bei 123 bis 124° liegt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton oder weniger gut durch Auflösen in möglichst wenig siedendem Chloroform und Versetzen mit Essigester bis zur bleibenden Trübung steigt der Schmelzpunkt auf 130 bis 133° (konstant): 3.9 g. In den von den Krystallen getrennten Mutterlaugen ist bei Anwendung beider Lösungsmittel Salzsäure reichlich nachzuweisen.

Die erhaltene Verbindung ist von den beiden, von Schwartz und Dehn¹ dargestellten verschieden. Wird aus dem bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Pyridin entstehenden Reaktionsgemisch zunächst das Anlagerungsprodukt mit gewöhnlichem Äther ausgefällt und dann, wie vorher angegeben, umkrystallisiert, so entsteht neuerlich der Körper vom Schmelzpunkt 130 bis 133° (A).

Wurde andererseits genau nach der Vorschrift von Schwartz und Dehn unter Anwendung von absolut wasserfreiem Äther in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff oder Kohlensäure gearbeitet, so entstand zwar nicht die von den erwähnten Autoren als primäres Produkt beschriebene Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (F. P. = 84°), wohl aber verblieb beim Absaugen in Stickstoffatmosphäre der Körper $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ (F. P. = 110 bis 112°) auf dem Filter, den Schwartz und Dehn aus ihrem primären Reaktionsprodukte erst beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten.

Wieso es Schwartz und Dehn möglich war, diesen Körper beim Umkrystallisieren aus Alkohol abzuscheiden, erscheint nicht

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 39, 2451 (1917); C. 1918, I, 520.

recht verständlich, da beim bloßen Versetzen der Verbindung vom Schmelzpunkt 110 bis 112° mit über Kalk destilliertem Alkohol bereits eine Umlagerung derselben in die Verbindung vom Schmelzpunkt 130 bis 133° erfolgt, ebenso wie beim Umkrystallisieren aus reinem wasserfreiem Aceton.

Für die Labilität des Benzolsulfochlorid-Pyridinanlagerungsproduktes spricht auch die Beobachtung, daß sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak als auch bei derjenigen von Anilin auf eine Lösung von Benzolsulfochlorid in Pyridin, in welcher durch die Entstehung eines Niederschlages auf Zusatz von Äther das Vorliegen des Anlagerungsproduktes festgestellt werden konnte, nur die Isolierung von Benzolsulfamid, beziehungsweise Benzolsulfanilid gelang.

IV. Einwirkung von Natriumjodid auf Gemische von Benzolsulfochlorid und Pyridin.

20 g (1 Mol) trockenes Natriumjodid, die in etwa 15·6 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) über Kalilauge sorgfältig getrocknetem Pyridin teilweise gelöst sind, werden am Rückflußkühler unter Außenkühlung des Kolbens allmählich mit 23·4 g (1 Mol) trockenem Benzolsulfochlorid versetzt. Es tritt sehr heftige Reaktion ein, wobei das Pyridin unter starker Braunfärbung zu sieden beginnt. Nach dem Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer tiefbraun gefärbten, krystallinischen Masse. Nach Entfernung des überschüssigen Pyridins durch Stehen über Schwefelsäure im Vakuum beträgt das Rohgewicht 52·2 g. Der Rohschmelzpunkt lag bei 96 bis 100°.

Das Reaktionsprodukt ist in Benzin, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff unlöslich und zeigen die angewendeten Lösungsmittel hiebei keine für Jod charakteristische Färbung. Das bei der Reaktion abgespaltene Jod muß also in chemischer Bindung vorliegen. In Übereinstimmung hiemit konnte auch durch Vakuumsublimation innerhalb elf Stunden unter Anwendung einer Badtemperatur von 70 bis 80° bei 12 mm Druck kein Jod heraussublimiert werden. Wasser löst die Substanz unter Zersetzung.

Ein Versuch, bei welchem molare Mengen Pyridin und Benzolsulfochlorid in Reaktion gebracht wurden und erst nach Ablauf derselben und Abkühlung die entsprechende Menge Natriumjodid hinzugefügt wurde, ergab ein Reaktionsprodukt, welches dem vorher erwähnten vollständig entsprach und sich beim Umkrystallisieren demselben ganz analog verhielt. Es zeigte sich also, daß in diesem Falle der Verlauf der Reaktion derselbe blieb, wie wenn das Natriumjodid auf das Additionsprodukt in statu nascendi einwirkt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton unter Anwendung eines Soxhlets wurde in beiden Fällen aus dem braunen Reaktionsprodukte ein in zentimetergroßen, durchsichtigen Platten krystal-

lisierender Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 132 bis 133° (konstant) lag. Der Mischschmelzpunkt dieses Produktes (B) mit der unter III besprochenen Verbindung (A) ergab keine Depression. Die Substanz löst sich sehr leicht mit neutraler Reaktion in Wasser, Alkohol wie auch in Chloroform. In den übrigen organischen Lösungsmitteln ist sie dagegen schwer bis unlöslich. Die vollständig halogenfreie Verbindung ist sehr hygroskopisch; die aus Aceton erhaltene lufttrockene Verbindung zeigte im Vakuum weder bei Zimmertemperatur noch bei 110 bis 115° eine Gewichtsabnahme. Die Analysen dieser gewichtskonstanten Substanz ergaben Werte, die auf die Formel $C_6H_5SO_3H \cdot C_5H_5N$ hinwiesen.

0·1938 g	Substanz (A)	lieferten	0·0819 g H ₂ O,	0·3938 g CO ₂ . ¹
0·1014 g	» (B)	»	0·0444 g H ₂ O,	0·2059 g CO ₂ .
0·1352 g	» (A)	»	0·1313 g Ba SO ₄ .	
0·1077 g	» (B)	»	0·1045 g Ba SO ₄ .	
0·3251 g	» (A)	»	16·9 cm ³ N (18°, 755 mm).	
0·2876 g	» (B)	»	15·1 cm ³ N (17°, 752 mm).	

0·2907 g Substanz verbrauchen bei fünfständigem Kochen 1·852 cm³ zirka 0·7 norm. Lauge entsprechend 0·0727 g KOH.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_3NS$: C 55·67, H 4·67; S 13·51, N 5·91; Vers. Z. 236·6;
gef.: C 55·44, 55·40; H 4·73, 4·90; S 13·34, 13·33; N 6·06, 6·12;
Vers. Z. 250·1.

Ein Versuch der Acetylierung von 1·45 g des Körpers durch mehrständiges Kochen mit 17 g Anhydrid und 5 g Natriumacetat verlief negativ. Dies wies darauf hin, daß aus dem Additionsprodukte bei der Hydrolyse unter Bindungswechsel benzolsulfosaures Pyridin entstanden sein dürfte. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde freie Benzolsulfosäure mit Pyridin gekocht, wobei beim Erkalten das Reaktionsprodukt zu einer Krystallmasse erstarrte; die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton, durch Krystall-

¹ Bei den Analysen machte sich eine schwer zersetzliche, stickstoffhaltige Kohle unangenehm bemerkbar, die es notwendig machte, bei der Kohlenwasserstoffbestimmung ausschließlich im Sauerstoffstrom zu verbrennen und die Substanz vorher mit pulverisiertem Kupferoxyd zu mischen. Die Schwefelbestimmung wurde nach Angeli (G. 21, II, 163 [1891]) mit rauchender Salpetersäure unter Bromzusatz durchgeführt, da die Substanz bei der üblichen S-Bestimmung nach Carius nicht völlig zersetzt wird. Die Verbindung, wie die analogen, später zu besprechenden, ergibt mit Kupfer eine positive Beilsteinprobe; eine Chlorbestimmung nach Carius zeigte jedoch die vollständige Abwesenheit des Chlors. Hierbei zeigte es sich, daß die in der gleichen Probe durchgeführte Bestimmung des Schwefels auch ohne Anwendung von Brom offenbar durch die katalytische Wirkung des zugefügten Silbernitrats richtige Schwefelwerte ergab. Fälle von positiver Beilsteinreaktion, trotz Abwesenheit von Halogen, werden auch in H. Meyers »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen«, 4. Aufl., p. 249, angeführt.

form, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit den sub III und IV erhaltenen Produkten identifiziert wurde.

Werden die Laugen des bei der Einwirkung von Natriumjodid auf Benzolsulfochlorid erhaltenen braunen Rohproduktes stark eingengt, so scheiden sich allmählich rund 8 g eines in jodähnlichen Nadeln krystallisierenden Körpers ab. Aus den Laugen dieser Krystallisation können keine weiteren Krystalle erhalten werden; beim Verdunsten hinterbleibt vielmehr eine braune, zähe Masse, die über 100° erhitzt allmählich Jod abgibt. Beim Umkrystallisieren zersetzen sich auch die Krystalle langsam unter Abscheidung von Jod. Aus Essigester wird eine Verbindung vom Schmelzpunkt 182° erhalten, die in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich ist. Der angeführte Schmelzpunkt sowie die leichte Zersetzlichkeit weisen auf das von Trowbridge¹ beschriebene jodwasserstoffsäure Pyridinjodid $C_5H_5N.HJ.J$ (F. P. = 188°) hin. Auch der Stickstoffwert der im Vakuum über Phosphorpentoxyd gewichtskonstanten Substanz steht mit dem für diese Formel berechneten in guter Übereinstimmung.

9·650 mg Substanz lieferten 0·367 cm³ N (19°, 742 mm).

8·432 mg » » 0·314 cm³ N (20°, 746 mm).

Ber. für $C_5H_6NJ_2$: N 4·19;

gef.: N 4·34, 4·26.

Der beobachtete Schmelzpunkt stieg trotz nochmaligen Umkrystallisierens aus Essigester, beziehungsweise aus jodhaltigen Lösungsmitteln oder Sublimation im Vakuum nicht bis zu dem in der Literatur angegebenen Wert. Als Verunreinigungen kommen wahrscheinlich Spuren jodreicherer Additionsprodukte wie etwa $C_5H_5N.HJ.J_6$ ² (F. P. = 63 bis 64°) in Betracht.

Aus 47 g Rohsubstanz (entstanden aus 18 g NaJ, 8·9 g Pyridin und 20 g Benzolsulfochlorid) wurden neben 5·8 g Natriumchlorid etwa 10·9 g benzolsulfosaures Pyridin (41% der Theorie) und zirka 8 g jodwasserstoffsäures Pyridinjodid erhalten.

V. Elektrolyse von Benzolsulfochlorid in Pyridinlösung.

In einem Apparat der nebenstehend skizzierten Form, der dem von Tafel³ beschriebenen ähnlich ist, es jedoch gestattet, unter vollkommenem Feuchtigkeits- wie Luftausschluß zu arbeiten, kamen alle im folgenden besprochenen Elektrolysen zur Ausführung. Da stets im gleichen Apparate, mit denselben Elektroden und tunlichst gleichbleibendem Abstände derselben gearbeitet wurde, sind die in

¹ Am. Soc. 19, 326 (1897).

² L. c.

³ B. 33, 2216 (1900).

den verschiedenen Versuchen ermittelten Stromdurchgangswerte untereinander vergleichbar.

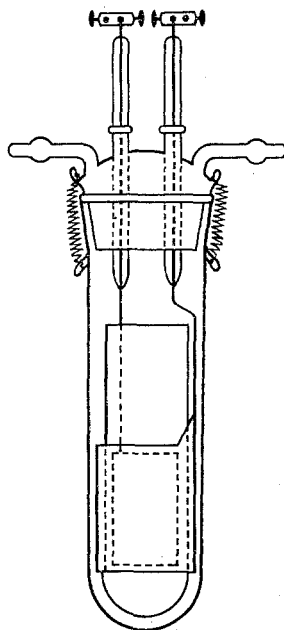
Je 10 g Pyridin wurden mit 2 bis 5% Benzolsulfochlorid versetzt und unter Anwendung von 10 Volt Spannung elektrolysiert. Gleich beim Einschalten des Stromes zeigte die durch Zugabe des Benzolsulfochlorides gelb gefärbte Lösung bei dem gegebenen Elektrodenabstand eine Stromstärke von 0.16 Ampere; um den Einfluß der bei der Elektrolyse auftretenden Wärme zu vermeiden, wurde Außenkühlung angewendet. Im Verlaufe von zwei bis drei Stunden sinkt die Stromstärke bis auf etwa 0.015 Ampere. Dieser Wert ist von der gleichen Größenordnung wie die in dem beschriebenen Apparate unter Anwendung von reinstem trockenem Pyridin experimentell festgestellte Stromstärke von rund 0.01 Ampere.

Wurden in Pyridin 20% desselben an Benzolsulfochlorid gelöst, so ergab sich eine anfängliche Stromstärke von 0.32 Ampere, die, da bei diesem Versuche keine Außenkühlung angewendet wurde, zunächst auf 0.5 Ampere stieg, um dann auf den bereits früher beobachteten konstanten Endwert von 0.015 Ampere zu fallen.

Der infolge einer nicht weiter aufgeklärten Verunreinigung schwarzbraun gefärbte Inhalt des Kathodenraumes hinterließ beim Verdunsten eine Verbindung, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem sub III und IV besprochenen benzolsulfosauren Pyridin identifiziert wurde. Trotz des Tondiaphragmas wurde dieselbe Substanz, in sehr geringer Menge auch aus dem schwächer gefärbten Inhalte des Anodenraumes erhalten. Der beobachtete Endwert der Stromstärke von 0.015 Ampere dürfte dem benzolsulfosauren Pyridin zukommen.

Beim zuletzt erwähnten Versuche entstand aus 2 g Benzolsulfochlorid etwa 1 g benzolsulfosaures Pyridin (zirka 37% der Theorie).

Ein weiterer Versuch zeigt, daß, wenn man zu reinem trockenem Pyridin (Stromdurchgang 0.01 Ampere) zunächst etwas reines trockenes benzolsulfosaures Pyridin hinzufügt (Stromdurchgang 0.015 Ampere) und dann drei Tropfen Benzolsulfochlorid zusetzt, die Stromstärke sofort auf 0.1 Ampere steigt. Dies stellt einen Beweis dafür dar, daß die vorübergehende Zunahme der Stromstärke beim Elektrolysieren von Benzolsulfochlorid in Pyridin auf das Additionsprodukt der genannten Stoffe zurückzuführen ist.



Daß andererseits das Endprodukt der Elektrolyse tatsächlich ein Salz darstellt, zeigt die Beobachtung, daß beim Auflösen desselben in Wasser — Lösungsmittel von größerer Dielektrizitätskonstante — die Stromstärke von 0.005 Ampere auf 0.08 Ampere steigt.

In dem beschriebenen Apparate wurde auch die Elektrolyse in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Verlauf derselben, insbesondere bezüglich des Auftretens der hohen Stromstärke blieb derselbe. Der Inhalt des Kathodenraumes wurde zwecks Vertreibung des überschüssigen Pyridins in eine Schale übertragen. Der beim Verdampfen im Vakuum verbleibende Rückstand erwies sich neuerlich als benzolsulfosaures Pyridin. Es scheint, daß infolge der großen Hygroskopizität des überschüssigen Pyridins die beim Umleeren unvermeidlich hinzutretenden Feuchtigkeitsspuren diese Zersetzung herbeigeführt haben.

Bei allen Elektrolysen zeigte die Kathode einen offenbar von zersetzten Produkten herrührenden braunen Belag.

An der Anode werden mit Temperatur und Spannung wachsende Mengen Gas frei (offenbar Chlor), das aber von dem überschüssigen Pyridin sogleich gebunden wird, wahrscheinlich zu Pyridinchloriden wie etwa $(C_5H_5N.Cl)_2$ ¹. Beim Aufarbeiten des Inhaltes des Anodenraumes werden ölige und nicht krystallisierende Rückstände erhalten, in denen diese als wachsartige Produkte beschriebenen Verbindungen enthalten sein dürften. Die mit Wasser zersetzte Pyridinlösung, die nach der Elektrolyse kein Benzolsulfochlorid mehr enthält, gestattet in allen Fällen einen deutlichen Nachweis des Chlors.

Daß das an der Anode offenbar entwickelte Chlor durch das Pyridin absorbiert wird, zeigt ein Versuch, bei welchem durch den Apparat ein indifferenten Gasstrom (N_2) gesandt und dieser in Silbernitratlösung eingeleitet wurde, wobei keine Trübung durch Silberchlorid zu beobachten war.

Um vielleicht zu Arylsulforadikalen zu gelangen, wurde Benzolsulfochlorid sowohl in flüssigem Schwefeldioxyd, wie auch in Nitrobenzol der Einwirkung eines elektrischen Stromes von 10, respektive 110 Volt Spannung unterworfen. In beiden Fällen trat jedoch keine Stromleitung ein.

VI. Versuche mit sonstigen Arylsulfochloriden und Pyridin.

Beim Auflösen von *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin tritt auch bei erhöhter Temperatur, unter Luftdruck sowohl wie im Vakuum, keine nennenswerte Reaktion ein. Das *p*-Toluolsulfochlorid kann sogar aus der Pyridinlösung unverändert wiedergewonnen werden.

¹ Kaiser, Am. Chem. Journ. 8, 312 (1886).

Werden jedoch molare Mengen Pyridin und *p*-Toluolsulfochlorid drei bis sechs Stunden im Einschmelzrohr auf 140 bis 150° erhitzt, so trat unter starker Harzbildung Wechselwirkung ein. Werden nach dem Erkalten dem fast völlig erstarrten Reaktionsprodukt die geringen Reste der unveränderten Ausgangsmaterialien durch Extraktion mit Petroläther entzogen, so verbleibt ein brauner Rückstand, dessen Rohschmelzpunkt bei 113 bis 115° lag. Dieses Produkt ebenso wie das noch zu besprechende Einwirkungsprodukt von *p*-Toluolsulfochlorid auf Chinolin konnte trotz verschiedenster Umkrystallisationsversuche nicht gereinigt werden. Nur durch Destillation im Vakuum, wobei die Verbindung anscheinend in ihre Komponenten zerfällt und aus diesen in der Vorlage neuerlich entsteht, konnten, wenn auch unter großen Verlusten, einige Zehntelgramme der zwar wesentlich reineren, jedoch immer noch nicht ganz farblosen Verbindung erhalten werden. Die Identität dieser Substanz mit dem erwarteten *p*-toluolsulfosauren Pyridin konnte festgestellt werden, in dem aus freier *p*-Toluolsulfosäure mit Pyridin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 115 bis 120° dargestellt wurde, die allerdings auch nicht völlig rein war, jedoch mit dem aus *p*-Toluolsulfochlorid und Pyridin entstandenen Reaktionsprodukte vom Schmelzpunkt 113 bis 115° vermischt, einen Mischschmelzpunkt = 115 bis 116° gibt. Auch bei der Darstellung des Pyridinsalzes aus freier *p*-Toluolsulfosäure fiel die unverhältnismäßige Reaktionsträgheit auf. Daß jedoch beim Zusammenbringen von *p*-Toluolsulfochlorid mit Pyridin auch bei gewöhnlicher Temperatur eine wenn auch nur langsame Anlagerung vor sich geht, konnte durch die beim Versetzen mit viel Äther eintretende, offenbar durch Ausfällung einer minimalen Menge des Anlagerungsproduktes verursachte Trübung nachgewiesen werden. Diese Beobachtung ist auch geeignet, im Sinne der Gleichgewichtsannahme den bei den entsprechenden Versuchen beobachteten sofortigen, wenn auch nur schwachen Stromdurchgang zu erklären.

Wurden molare Mengen *o*-Toluolsulfochlorid und Pyridin miteinander gemischt, so trat nur schwach Wärmeentwicklung auf und nach längerem Stehen fielen wenige Krystallnadeln aus. Um zu größeren Mengen derselben zu gelangen, war es auch in diesem Falle notwendig, die Reaktion im Rohre vorzunehmen. Man erhält so in fast quantitativer Ausbeute eine dunkel gefärbte Krystallmasse vom Rohschmelzpunkte 118 bis 123°, die offenbar das *o*-toluolsulfosaure Pyridin ist, da die aus freier *o*-Toluolsulfosäure und Pyridin hergestellte Verbindung vom Schmelzpunkt 121 bis 123° mit der obenerwähnten Substanz (Schmelzpunkt 118 bis 123°) einen Mischschmelzpunkt von 119 bis 122° zeigt.

Eine Zwischenstellung zwischen dem *p*-Toluolsulfochlorid und entsprechenden *o*-Derivate nimmt das *p*-Cl-Benzolsulfochlorid ein, indem es beim Kochen mit Pyridin sogleich eine Verbindung vom Schmelzpunkte 137 bis 140° liefert. Der Mischmelzpunkt derselben mit dem aus freier *p*-Cl-Benzolsulfosäure und Pyridin

erhaltenen Produkte (F.P. = 138 bis 139°), der bei 138 bis 140° lag, also keine Depression aufwies, zeigte, daß in dieser Verbindung *p*-Cl-benzolsulfosaures Pyridin vorliegt.

Auch das 1,5-Naphthalindisulfochlorid reagiert mit Pyridin.¹ Beim Eintragen von 5 g des Chlorides in 25 g Pyridin tritt unter Erwärmung Braunfärbung auf, worauf dann nach der Aufhellung sich noch vor dem Erkalten farblose Krystalle abscheiden. Diese im Rohzustande noch chlorhaltige Substanz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aceton und Pyridin hingegen schwer löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus 90%igem Alkohol oder aus trockenem Pyridin zeigt die chlorfrei gewordene Verbindung einen konstanten Schmelzpunkt von 245°. Die Analysen der über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz gaben Werte, welche mit der Formel $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2$ eines neutralen naphthalindisulfosauren Pyridins in Übereinstimmung standen.

0·1718 g	Substanz	lieferten	0·0621 g H ₂ O,	0·3373 g CO ₂ .
0·1695 g	»	»	0·0606 g H ₂ O,	0·3347 g CO ₂ .
0·1537 g	»	»	0·1602 g BaSO ₄ .	
0·2734 g	»	»	14·4 cm ³ N ₂	(22°, 752 mm).

Ber. für $C_{20}H_{18}O_6N_2S_2$: C 53·79; H 4·06; S 14·36; N 6·28;
gef.: C 53·56, 53·77; H 4·04, 4·00; S 14·32; N 6·03.

In dem früher beschriebenen Apparate wurden auch 5, 10 und 15%ige Lösungen von *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin, die vorher nicht erhitzt worden waren, mit 10 Volt Spannung der Elektrolyse unterworfen. Die Anfangsstromstärke betrug 0·11 bis 0·15 Ampere und erreichte nach etwa drei Stunden bei 0·01 Ampere den konstanten Endwert. Bei Anwendung von 110 Volt Spannung beträgt der Stromdurchgang bei 15 bis 20° etwa 0·2 bis 0·3 Ampere. Das nach Ablauf der Elektrolyse beim Verdampfen des Inhaltes des Kathodenraumes erhaltene Produkt zeigt die Löslichkeit des bereits beschriebenen *p*-toluolsulfosauren Pyridins und weist den Rohschmelzpunkt 113 bis 117° auf. Da es analog dem nach der Reaktion I hergestellten Körper nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde es durch den Mischmelzpunkt mit dem synthetisch erhaltenen *p*-toluolsulfosauren Pyridin identifiziert.

Eine Bestimmung des Stromdurchganges bei Anwendung einer 5%igen Lösung von *o*-Toluolsulfochlorid in Pyridin und 10 Volt Spannung ergab eine Stromstärke von 0·14 bis 0·15 Am-

¹ Versuch von F. Becker.

pere. Auf die Isolierung des hierbei offenbar entstandenen *o*-toluolsulfosauren Pyridins wurde verzichtet.

VII. Versuche mit Arylsulfochloriden und Chinolin.

Das Gemisch molarer Mengen von Benzolsulfochlorid und Chinolin wird, da in der Kälte keine Reaktion eintritt, längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten, längerem Stehen und Einstellen in eine Kältemischung verwandelt sich fast der ganze Kolbeninhalt in kurze dicke Platten, die den Rohschmelzpunkt 84 bis 104° haben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroformessigester und dann aus Aceton erhöht sich der Schmelzpunkt aus 126 bis 127° (konstant). Da die Substanz äußerst hygroskopisch ist und schon beim Einfüllen in das Schmelzpunktröhrchen leicht Feuchtigkeit anzieht, ist der beobachtete Wert etwas ungenau. Die Löslichkeit des Salzes ist völlig analog derjenigen des benzolsulfosauren Pyridins. Aus 17·5 g Benzolsulfochlorid und 13 g Chinolin wurden gegen 20 g der Verbindung erhalten (theor. 28·7 g).

Die Analysenwerte der im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz stehen mit den für benzolsulfosaures Chinolin berechneten in guter Übereinstimmung.

0·1940 g	Substanz	lieferten	0·0777 g	H ₂ O,	0·4478	CO ₂ .
0·1339 g	»	»	0·0552 g	H ₂ O,	0·3072	CO ₂ .
4·382 mg	»	»	0·191	cm ³ N	(17°, 744	mm).
2·855 mg	»	»	0·121	cm ³ N	(15°, 742	mm).

Ber. für C₁₃H₁₃O₃NS: C 62·68; H 4·56; N 4·88;
gef.: C 62·97, 62·59; H 4·48, 4·61; N 5·02, 4·90.

Auch der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit der aus freier Benzolsulfosäure und Chinolin dargestellten bestätigte das Vorliegen von benzolsulfosaurem Chinolin.

Sowohl das benzolsulfosaure Pyridin als auch das entsprechende Chinolinsalz sublimieren, wenn sie nicht allzusehr unreinigt sind, allmählich unter 12 mm Druck bei 60 bis 80°.

Bei der Einwirkung von Natriumjodid auf kalt vorbereitetem Gemische von Benzolsulfochlorid und Chinolin tritt Jodausscheidung ein, indem die geringen Mengen des offenbar intermediär gebildeten Additionsproduktes sich zersetzen. In größerem Maßstabe tritt die Bildung und Zersetzung desselben erst in der Wärme auf.

Eine 5%ige Lösung von Benzolsulfochlorid in Chinolin gibt bei 10 Volt Spannung keinen oder nur einen minimalen Stromdurchgang. Nach einigem Erhitzen und längerem Stehen zeigt die Lösung, da nun offenbar eine etwas größere Menge des Additionsproduktes entstanden ist, eine Stromstärke von 0·08 bis 0·1 Ampere bei 10 Volt Spannung und Zimmertemperatur. Nach mehr-

stündiger Elektrolyse sinkt die Stromstärke auf den Endwert von etwas über 0·01 Ampere. Aus dem Inhalte des Kathodenraumes wurde in geringer Ausbeute (aus 0·2 g Chlorid gegen 0·1 g der Verbindung) eine Substanz vom Schmelzpunkt 124 bis 125° erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroformessigester steigt der Schmelzpunkt auf 126 bis 127°, und die Verbindung konnte durch den Mischschmelzpunkt mit dem bei der Anlagerung des Chlorides an Chinolin erhaltenen Körper identifiziert werden.

Chinolin tritt auch mit *p*-, beziehungsweise *o*-Toluolsulfochlorid in Reaktion. Mit Rücksicht auf die schwierige Reinigung und die vorhandenen Analogien wurden diese Produkte nicht weiter untersucht, sondern nur festgestellt, daß die Gemenge der angeführten Komponenten mit Natriumjodid unter Jodabscheidung reagieren.

Im Anschluß möge noch als Beweis dafür, daß die Entstehung der Additionsprodukte und besonders die Bildungsgeschwindigkeit derselben in hohem Maße von der Basizität der verwendeten Substanzen abhängt, erwähnt werden, daß Pyrrol bei der Behandlung mit Benzolsulfochlorid eine fast vollständige Reaktionsträgheit zeigt. Ferner ergibt die erwähnte Lösung unter Anwendung von 10 und 110 Volt Spannung keinen Stromdurchgang. Erst bei längerem Erhitzen wurde bei 110 Volt eine ganz geringe Stromleitung erhalten. Auch bei der Einwirkung von Natriumjodid auf 5-, 10- und 15%ige Lösungen von Benzolsulfochlorid in Pyrrol tritt infolge der mangelhaften Bildung des Additionsproduktes keine Reaktion ein.

VIII. Entstehung von farbigen Verbindungen bei der Einwirkung von Pyridin auf Benzolsulfochlorid.

Das Gemisch von molaren Mengen der angeführten Komponenten oder fertig in festem Zustande vorhandenes Additionsprodukt derselben gibt mit einem halben bis zwei Molekülen Kaliumhydroxyd eine sehr intensive, tiefrotviolett bis blauviolette Färbung, die am Lichte sehr rasch verblaßt. Die Farbe der alkalischen Lösung ist sehr säureempfindlich; sie geht beim Neutralisieren von tiefrotviolett in ein schönes Gelb über. Der Farbenumschlag läßt sich geradezu als Indikator verwenden.

Mit Pyridin geben außer Benzolsulfochlorid, *p*-Cl-Benzolsulfochlorid, *o*- und *p*-Toluolsulfochlorid, Phenoldisulfochlorid, Brenzkatechindisulfochlorid die gleiche rotviolette Färbung. Nur *m*-Xylnitrosulfochlorid gab einen braunen Farbton. Benzoylchlorid und Benzylchlorid geben dagegen mit Pyridin und Lauge überhaupt keine Färbung.

Brom in alkoholischer Lösung sowie Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer entfärben die Lösungen bereits in der Kälte; Säuren hingegen erst in der Hitze.

Über die Natur der in der Lösung enthaltenen Stoffe kann infolge ihrer Labilität vorläufig nichts ausgesagt werden, und es gelang bisher nicht, dieselben aus der Lösung in Substanz abzuscheiden.

Die im vorstehenden besprochene Farbenreaktion erwies sich als sehr geeignet zum Nachweis von kleinsten Mengen Pyridin. Zu der auf Pyridin zu prüfenden wässrigen Lösung wird zu diesem Behufe die Menge festen Ätzkalis, beziehungsweise wässriger Kalilauge zugesetzt, die erforderlich ist, um eine etwa doppeltnormale Kalilauge zu erhalten. Zu 10 cm^3 dieser Lösung werden dann zwei Tropfen Benzolsulfochlorid hinzugefügt, wobei bei nicht zu geringer Konzentration des Pyridins sogleich die charakteristische Rotviolett-färbung auftritt. Falls dies nicht der Fall ist, läßt man das beschickte Proberöhrchen unter Lichtausschluß stehen. Selbst bei Anwesenheit von nur sehr geringen Mengen Pyridin tritt hiebei allmählich die vorher erwähnte charakteristische Farbe auf.

Die Homologen des Pyridins geben statt der violettroten eine mehr granatrote Färbung. Andere ebenfalls untersuchte stickstoffhaltige Ringgebilde zeigen bei der gleichen Behandlung gar keine charakteristischen Farbenercheinngen.

Wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, kann noch in 10 cm^3 einer wässrigen Lösung, die 0.01% Pyridin enthält, dasselbe, wenn auch erst nach einiger Zeit, einwandfrei nachgewiesen werden.

Die Anwesenheit von Alkohol erhöht in geringen Mengen die Empfindlichkeit der Reaktion; dieselbe tritt in Gegenwart von 3 bis 5% Alkohol bei Anwendung von 10 cm^3 , die 0.002% Pyridin enthalten, noch immer mit einiger Sicherheit auf.

Die Empfindlichkeit der durch Benzolsulfochlorid hervorgerufenen Färbungen bei den Homologen ist eine weitaus geringere, wie dies ebenfalls die hier angeführte Tabelle zeigt.

		1%	0.50%	0.250%	0.10%
Pyridin		+	+	+	+
Picolin	n. 1^h	+	+	spurw.	—
Lutidin (käufli.) .	n. 1^h	+	+	+	+
		0.050%	0.0250%	0.010%	
Pyridin	n. 3^h	+	+	+	
Picolin		—	—	—	
Lutidin (käufli.) .		—	—	—	

Bei Anwendung von Pyrrol, Piperidin, Chinolin, Chinaldin und Phenazin konnte keine Farbreaktion beobachtet werden. Zu den

vorstehenden Versuchen wurden je 10 cm^3 einer wässrigen Lösung des jeweiligen angegebenen Prozentgehaltes verwendet.

Versuche, bei welchen in Gegenwart steigender Mengen von Alkohol gearbeitet wurde, gaben bei Anwendung von je 10 cm^3 der wässrig-alkoholischen Lösung von Pyridin folgende Resultate:

Pyridin %	Alkohol %	Zeit in Stunden
0·01	10	4
0·005	10	4
0·008	3 bis 5	2
0·004	3 » 5	2
0·002	3 » 5	4

Bei einem Alkoholgehalte von 50% versagte der Nachweis infolge der raschen Verseifung des Benzolsulfochlorides vollständig.

Die von Vongerichten¹ angegebene Farbenreaktion, welche gestattet, mit alkoholischem α -Dinitrochlorbenzol Pyridin in einer 0·1%igen wässrigen oder alkoholischen Lösung noch mit Sicherheit zu ermitteln, scheint nach den Angaben des genannten Autors wesentlich unempfindlicher zu sein; die Anwesenheit von Alkohol stört anscheinend nicht.

Auch die von Kunz-Krause² angegebene Reaktion zum Nachweis des Pyridins in mit denaturiertem Alkohol bereiteten Tinkturen scheint weniger empfindlich zu sein als die in dieser Arbeit besprochene, da der erwähnte Autor angibt, daß in 20 cm^3 Tinktur noch 0·01 g Pyridin (= 0·05%ige Lösung) nachzuweisen sind.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. J. Pollak für sein förderndes Interesse, welches er voliegender Arbeit stets entgegengebracht hat, unseren besten Dank auszusprechen.

¹ B. 32, 2571 (1899).

² Apoth.-Ztg. 31, 403 (1916).