

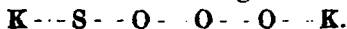
darstellung, welche sich im hiesigen Laboratorium in Menge angesammelt hatten, das von Fittig, Köbrich und Jilke entdeckte Laurol abzuscheiden. Es gelang jedoch nicht, einen derartigen Kohlenwasserstoff zu erhalten; jene Produkte stellten sich als Gemenge von Cymol mit phenolartigen Körpern heraus.

Es scheint demnach, als verlief die Einwirkung des fünffach Schwefelphosphors auf Kampfer in einer andern Weise als die des Chlorzinks.

## 72. Giov. Barbaglia: Ueber die Benzylsulfosäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé; eingegangen am 29. März.)

Als Sulfosäuren oder Sulfonsäuren bezeichnet man bekanntlich wesentlich diejenigen schwefelhaltigen Säuren, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Substanzen gebildet werden. Die Beobachtung, daß derartige Säuren durch schrittweise Reduktion in Sulfhydrate umgewandelt werden können, hat zu dem Schluss geführt, der Schwefelsäurerest:  $\text{SO}_3\text{H}$  stehe mit der Kohlenstoffgruppe des Benzols durch Vermittlung des Schwefels in Verbindung. Der Name Sulfosäuren oder Sulfonsäuren ist dann auch auf zahlreiche schwefelhaltige Säuren aus der Klasse der Fettkörper ausgedehnt worden, nicht nur auf diejenigen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure-Anhydrid auf gewisse Substanzen gebildet werden, sondern auch auf alle die Säuren, welche durch Oxydation von Sulfhydraten, von Bisulfiden, von Sulfocyanaten etc. erhalten werden können. Für alle diese Substanzen hat man natürlich auch eine analoge Constitution angenommen wie für die Sulfosäuren der aromatischen Gruppe. Man erinnert sich nun weiter, dass Strecker vor einigen Jahren eine neue Reaction kennen gelehrt hat, durch welche derartige Sulfosäuren erhalten werden können. Diese Reaction besteht darin, dass man Chlor-Brom- oder Jod-Verbindungen mit einer wässrigen Lösung eines neutralen schwefligsauren Salzes kocht. Dabei tritt, unter Elimination von Metall-Chlorid oder Bromid, der Rest  $\text{SO}_2\text{K}$  an die Stelle des austretenden Haloid's, und man hat daher den Schluss für berechtigt gehalten, in der schwefligen Säure, resp. den schwefligsauren Salzen seien die Atome in folgender Weise verkettet:



Nach dieser von Strecker aufgefundenen Reaction sind von Strecker selbst und namentlich von einigen seiner Schüler zahlreiche Sulfosäuren dargestellt worden. Alle diese Substanzen werden für wahre Sulfosäuren angesehen und mit den gleich zusammengesetzten Körpern für identisch erklärt, die vorher auf anderem Wege dargestellt

worden waren. Auf geringe Verschiedenheiten, die schon bei diesen Versuchen und später auch von Anderen beobachtet worden waren, hat man bisher keinen besonderen Werth gelegt und die Identität der durch die verschiedenartigsten Reactionen dargestellten Sulfosäuren ist niemals ernstlich in Zweifel gezogen worden.

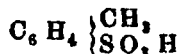
Die zahlreichen Beobachtungen über gewiss, wenn auch noch so geringfügig erscheinende Verschiedenheiten bei gleich zusammengesetzten Sulfosäuren von verschiedener Herkunft mussten indessen doch Zweifel an der absoluten Identität dieser nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren aufkommen lassen. Die nach der Strecker'schen Reaction dargestellten Sulfosäuren durften, der Art ihrer Bildung nach, als saure Aether der schwefligen Säure angesehen werden. Eine vollständigere Erforschung ihrer Constitution schien also auch deshalb von Wichtigkeit, weil aus den so gemachten Erfahrungen werthvolle Schlüsse in Betreff der Constitution der schwefligsauren Salze gezogen werden konnten.

Herr Prof. Barbaglia hat nun zunächst die von Böhler dargestellte Benzylsulfosäure einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Bei dieser Säure war in erster Linie die Frage zu entscheiden, ob der Schwefelsäurerest sich wirklich in der an dem Benzolkern anhängenden kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet:



oder ob vielleicht durch eine complicirtere Reaction eine der drei Modificationen der Toluolsulfosäure:



erzeugt worden war. Es war dann weiter zu ermitteln, ob der Schwefelsäurerest durch Schwefel oder durch Sauerstoff mit den Kohlenstoffatomen in Bindung steht.

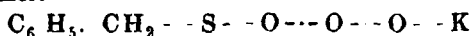
Das benzylsulfosaure Kali wurde genau nach der von Böhler angegebenen Methode dargestellt und Böhler's Angaben über den Verlauf der Reaction und über die Eigenschaften des Kalisalzes wurden im Allgemeinen bestätigt gefunden. Zur Reindarstellung des Salzes zeigte sich wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol besonders zweckmässig.

Zur Entscheidung der ersten der oben aufgeworfenen Fragen wurde das benzylsulfosaure Kali mit Cyankalium der Destillation unterworfen. Es wurde ein flüchtiges Cyanid erhalten, welches beim Kochen mit Kali  $\alpha$ -Toluylsäure erzeugte, die leicht identificirt werden konnte. Sie schied sich aus heisser wässriger Lösung in grossen, glänzenden Blättern aus, die bei 75°,5 schmolzen, und erzeugte ein Silber-salz, in welchem 44,63 pCt. Silber gefunden wurden, während das  $\alpha$ -toluylsaure Silber 44,44 pCt. Silber verlangt. Diese Bildung von  $\alpha$ -Toluylsäure lässt keinen Zweifel darüber, dass die Böhler'sche

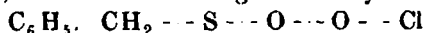
Säure eine Benzyl-Verbindung ist; dass sie also den Schwefelsäure-rest in dem an den Benzolkern als Seitenkette angelagerten Methyl enthält. Zu demselben Schluss führt auch die von Vogt schon vor längerer Zeit gemachte Bemerkung, dass das benzylsulfosaure Kali beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoesäure erzeugt.

Die zweite der oben aufgeworfenen Fragen schien am besten durch das Studium der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf benzylsulfosaures Kali beantwortet werden zu können und es wurde daher benzylsulfosaures Kali mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid erwärmt und dann der Destillation unterworfen. Während der Reaction entwich viel schweflige Säure; das Destillat enthielt, neben Phosphorochlorid, etwas Thionylchlorid und als Hauptprodukt Benzylchlorid. Sulfurylchlorid war nicht gebildet worden; ebenso wenig Phosphorsulfochlorid.

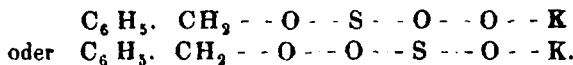
Aus diesen Produkten kann wohl mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, dass der aus dem schwefligsauren Salz herrührende Rest  $\text{SO}_3\text{K}$  nicht durch Vermittlung des Schwefels mit dem Kohlenstoff des Benzyls zusammenhängt; denn wenn die Benzylsulfosäure nach der Formel:



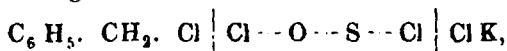
constituirt wäre; so hätte die Bildung von Benzylsulfochlorid:



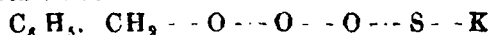
erwartet werden sollen. Man muss vielmehr annehmen, der Zusammenhang werde durch ein Sauerstoffatom vermittelt und die Constitution der Benzylsulfosäure werde durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt:



Wenn jetzt der dem Benzyl zunächst stehende und gleichzeitig der an das Kalium gebundene Sauerstoff durch Chlor ersetzt werden:



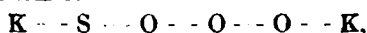
so entsteht Benzylchlorid und Chlorthionyl. Das Auftreten der schwefligen Säure während der Reaction ist leicht erklärlich, da das Chlorthionyl seine beiden Chloratome mit Leichtigkeit gegen Sauerstoff austauscht und also auf noch vorhandenes Salz in ähnlicher Weise einwirken muss wie Phosphorsuperchlorid. Welche der zwei oben zusammengestellten Formeln der Benzylsulfosäure zukommt, kann aus der bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid stattfindenden Reaction nicht abgeleitet werden. Dass die Benzylsulfosäure nicht nach der vierten noch denkbaren Formel:



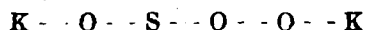
constituirt ist, was man vielleicht daraus hätte schliessen können, dass das Kalisalz auf dem Platinblech mit stark russender Flamme ab-

brennt und einen Rückstand hinterlässt, der viel Schwefelkalium enthält, ergibt sich daraus, dass bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid kein Phosphorsulfochlorid gebildet wird.

Aus den mitgetheilten Resultaten darf vielleicht geschlossen werden, dass die s. g. Benzylsulfosäure keine wahre Sulfosäure, sondern vielmehr einer der zwei denkbaren sauren Benzylaether der schwefligen Säure ist; und dann weiter, dass die Constitution der schwefligsauren Salze nicht, wie man dies in der letzten Zeit annahm, durch die Formel:



sondern vielmehr durch:



ausgedrückt wird. Diese Schlüsse werden indessen nur dann für völlig berechtigt angesehen werden dürfen, wenn das Studium anderer nach der Strecker'schen Réaction dargestellten Sulfosäuren zu denselben Resultaten führt.

Es soll jetzt versucht werden, ob durch Oxydation von Benzylsulfhydrat oder von anderen Schwefelverbindungen des Benzyls dieselbe Sulfosäure gebildet wird.

Bei der Darstellung des benzylsulfosauren Kali's nach Böhler's Vorschrift hat Herr Barbaglia die Beobachtung gemacht, dass bei länger fortgesetztem Kochen eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure auftritt, und dass die auf der Salzlösung schwimmende Oelschicht niemals vollständig verschwindet. Als dieses Oel zunächst mit Wasserdampf und dann für sich destillirt wurde, ergab sich, dass es ausser unverändertem Benzylchlorid eine nicht unbedeutende Menge von Benzylalkohol und von Benzaldehyd enthielt, und ausserdem einen bei etwa 290° siedenden Körper, der nach der Analyse Benzylaether zu sein scheint.

Ob die an der Benzylsulfosäure gemachten Erfahrungen sich bei anderen nach derselben Reaction dargestellten Säuren wiederholen werden, müssen weitere Versuche lehren. Jedenfalls erscheint eine sorgfältige Revision aller über die s. g. Sulfosäuren von verschiedener Herkunft vorliegenden Angaben und eine genauere Untersuchung dieser Sulfosäuren dringend geboten, und es sind bereits einige Versuche in dieser Richtung im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden. So hat z. B. Herr Watt durch Kochen von Aethylenbromid mit schwefligsaurem Natron Salze der Aethylendisulfonsäure dargestellt. Diese Säure zeigt, nach Bender's Angaben, gewisse Verschiedenheiten von der gleich zusammengesetzten Säure, welche durch Oxydation gewisser Schwefelverbindungen des Aethylens oder auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Proprionitril erhalten wird. Gegen Phosphorsuperchlorid scheint die Aethylendisulfonsäure, nach den von Watt ausgeführten, freilich noch nicht beendigten Versuchen, ein an-

deres Verhalten zu zeigen als die Benzylsulfosäure; es scheint als werde hierbei nicht Aethylenchlorid, sondern vielmehr ein Sulfochlorid gebildet.

### 73. L. Henry: Ueber Darstellung von Propargyläther.

(Eingegangen am 28. März.)

In meiner Notiz „Ueber die Glycidverbindungen“, die in No. 5 dieser Berichte\*) enthalten ist, erwähnte ich den Monobromäthylallyläther ( $C_3H_4Br$ )  $C_2H_5O$ , wie derselbe von vornherein vortheilhaft zur Darstellung des Propargyläthers dienen könnte.

Die Untersuchung hat vollständig meine Erwartung und Voraussetzung erfüllt; das Interesse, das sich an diesen Körper knüpft, veranlasst mich, das Resultat meiner Untersuchungen in dieser Richtung mitzutheilen.

Ich nahm 100 grm. Monobromäthylallyläther und erhitze denselben auf dem Sandbade ungefähr acht Stunden in einem Kolben, der mit einem spiralförmig gewundenen Rückflusskühlrohr in Verbindung stand, mit dem gleichen Gewicht von kaustischem Kali in eo concentrirt als möglich gehaltener alkoholischer Lösung; diese angewandte Menge von Kali zeigt einen bemerkenswerthen Ueberschuss über die theoretisch nothwendige Menge. Die Reaction vollzieht sich sehr rasch und es bildet sich ein reichlicher Bodensatz von Bromkalium.

Auf Zusatz einer grossen Menge Wassers zur erkalteten flüssigen Masse scheidet sich eine auf demselben schwimmende ölige Schicht ab, die Propargyläther ist.

Ohne in eine nähere Besprechung einzugehen, will ich nur anführen, dass ich auf diese Weise, nach einer Reihe von wiederholten Destillationen, ungefähr 45 grm. Rohprodukt erhalten habe, das leichter als Wasser ist;\*\*) wenn die flüssigen Destillationsprodukte auf Zusatz von Wasser nicht mehr Propargyläther abscheiden, gewinnt man noch aus diesen Produkten nach einer gewissen Zeit mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den krystallinischen Körper



der übrigens schon von Hrn. Baeyer beschrieben und von den Hrn. Liebermann und Kretschmer\*\*\*) analysirt worden ist. Auf diese Weise habe ich von dieser festen Verbindung eine beachtenswerthe Quantität erhalten.

\*) Diese Berichte Jahrg. V. S. 188.

\*\*) Die Dichte des Monobromäthylallyläthers ist bei  $+11^\circ C.$  1,26.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 158. S. 287.