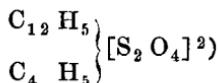


420. R. Schiller und R. Otto: Eine neue Darstellungsweise der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

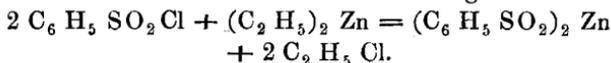
(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von der Benzosulfonsäure sich durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidende Benzolsulfinsäure (benzolschweflige Säure) wurde bekanntlich zuerst im Jahre 1860 von Kalle dargestellt und beschrieben.¹⁾ In der Absicht einen acetonartigen Körper von der Formel:

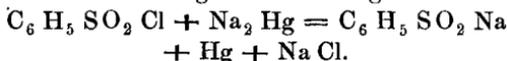


zu gewinnen, liess Kalle auf eine ätherische Lösung des Chloranhydrids der Benzosulfonsäure Zinkäthyl einwirken und erhielt dabei wider Erwarten das Zinksalz der Benzosulfinsäure neben Chloräthyl.

Die Reaction verlief im Sinne der Gleichung:



Später, im Jahre 1866, zeigte dann der Eine von uns im Vereine mit Ostrop,³⁾ dass sich die Umwandlung des Chloranhydrids der Benzosulfonsäure in benzosulfinsaures Salz weit leichter durch Einwirkung von Natriumamalgam hervorbringen lässt:



Er empfahl zur Darstellung der Säure trocknes und von Salzsäure freies Sulfolbenzolchlorür in reinem Aether zu lösen, unter Abkühlung der Lösung so lange teigiges Natriumamalgam hinzuzufügen, bis dieselbe kein Chloranhydrid mehr enthält, dem nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Gemenge von Quecksilber, Kochsalz und benzosulfinsaurem Natrium dieses durch möglichst wenig Wasser zu entziehen und aus der wässrigen Salzlösung die Sulfinsäure durch Salzsäure abzuscheiden. Nach diesem Verfahren wurde etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen Ausbeute erhalten. In entsprechender Weise, durch Behandlung des Chloranhydrids der Toluolsulfonsäure in einer Lösung von unter 100° siedendem Steinkohlentheeröl mit Natriumamalgam wurde dann noch in demselben Jahre von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit v. Gruber die Toluolsulfinsäure (toluolschweflige Säure) dargestellt.⁴⁾ Da das Gemenge der Natriumsalze

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 115, 354 u. bes. 119, 153.

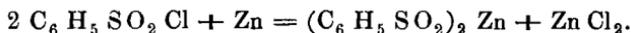
²⁾ C = 6, S = 16, O = 8.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 365.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 93 u. 145, 10.

der beim Auflösen von Toluol in concentrirter Schwefelsäure sich bildenden beiden Sulfonsäuren, der Paratoluolsulfonsäure und Metatoluolsulfonsäure durch Phosphorpentachlorid in Chloranhydride übergeführt, zu den Versuchen aber nur das feste bei 69° schmelzende Paratoluolsulfonchlorid verwandt wurde, so beziehen sich die Angaben auf die diesem entsprechende Paratoluolsulfinsäure.

Unsere neue Methode gründet sich darauf, dass unter gewissen Bedingungen in den Chloranhydriden der Sulfonsäuren das Chlor direct durch Zink ausgetauscht werden kann, wobei neben Chlorzink die Zinksalze der Sulfinsäuren entstehen. Z. B.:



Zur Darstellung der benzolschwefligen Säure verfährt man auf folgende Weise. Man löst das gut gewaschene Chlorür der Benzolsulfonsäure in dem mehrfachen Volumen Weingeist, trägt in die kühlgehaltene Lösung allmählig in kleinen Portionen so viel Zinkstaub ein, bis eine herausgenommene Probe der alkoholischen Flüssigkeit den charakteristischen Geruch nach Sulfbenzolchlorür nicht mehr zeigt, bringt die breiige Masse, ein Gemenge von in kaltem Wasser und auch in Weingeist fast unlöslichen benzolsulfinsauren Zink mit überschüssigem Zinkstaub (eventuell Zinkoxychlorid) auf ein Filter und wäscht sie bis zur Entfernung der alkoholischen Chlorzinklösung mit kaltem Wasser aus, worauf man das benzolsulfinsaure Zink in Wasser suspendirt, durch Behandlung mit einer Lösung von Soda in leicht lösliches Natriumsalz überführt und aus der etwas eingeengten Lösung dieses Salzes durch Zusatz von Salzsäure in der Kälte die Benzolsulfinsäure in fast reinem Zustande abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist die Säure chemisch rein. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. 50.0 G. nicht völlig reinen Sulfbenzolchlorürs lieferten bei der ersten Fällung 35.0 G. roher Benzolsulfinsäure. Die theoretische Ausbeute hätte 40.2 G. betragen müssen. Auch zur Darstellung der paratoluolschwefligen Säure eignet sich diese Methode. Nur muss man hier bei dem Zusatz von Zinkstaub jede Erwärmung sorgfältig vermeiden, da sonst das Paratoluolsulfonchlorür sehr leicht ätherificirt wird.¹⁾ Auch empfiehlt es sich, als Lösungsmittel nicht gewöhnlichen, sondern absoluten Weingeist anzuwenden, weil in letzterm das Chloranhydrid viel leichter löslich ist. 50.0 G. Paratoluolsulfonchlorür gaben bei der ersten Fällung 36.0 G. Paratoluolsulfinsäure. Die theoretische Ausbeute würde 40.9 G. betragen haben.

Noch einfacher lassen sich die Chloranhydride der Benzol- und

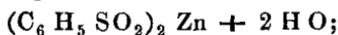
¹⁾ Paratoluolsulfonsäurechlorür geht beim Behandeln mit Weingeist in der Wärme ausnehmend leicht in Paratoluolsulfonsäureäthyläther über. Das Chlorür der Benzolsulfonsäure wird unter diesen Umständen bekanntlich nicht ätherificirt.

Paratoluolsulfonsäure bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln unter Wasser durch Zinkstaub in die Zinksalze der Sulfinsäuren überführen.

Zur Darstellung der Benzolsulfinsäure übergiesst man einige Tropfen Sulfobenzolchlorürs mit Wasser, fügt etwas Zinkstaub hinzu und überlässt, nachdem man das Zink in dem Chlorür möglichst vertheilt hat, die Masse sich selbst. Nach einiger Zeit findet in der Regel Reaction statt, wobei unter Wärmeentwicklung und Zischen der Geruch des Chlorürs verschwindet und ein voluminöser Brei aus benzolsulfinsaurem Zink entsteht. Sollte die Reaction zu lange auf sich warten lassen, so leite man sie durch gelindes Erwärmen ein. Hierauf fügt man eine neue Menge von Zinkstaub hinzu, und tröpfelt in die Masse unter kräftigem Umrühren von neuem Chlorür ein, welches nun fast augenblicklich unter zischendem Geräusch in Salz umgewandelt wird. So fährt man abwechselnd mit dem Eintragen von Zink und Chlorür fort, bis alles Chlorür verbraucht ist. Wird die Masse zu heiss und der Brei zu steif (eine gewisse Steifigkeit empfiehlt sich, weil sich dann das Chlorür leichter vertheilen lässt), so kühle und verdünne man durch Zusatz von kaltem Wasser. Hauptsächlich Sorge man dafür, dass stets Zinkstaub im Ueberschuss vorhanden ist, dass die Masse grau erscheint, andern Falls wird das überschüssig vorhandene Chlorür in Benzolsulfonsäure umgewandelt werden und sich der Ueberführung in Benzolsulfinsäure entziehen. Nach Beendigung der Reaction bringt man den Brei aus benzolsulfinsaurem Zink u. s. w. auf ein Filter, lässt die Chlorzinklösung abtropfen und isolirt die Sulfinsäure in oben angegebener Weise.

Auf analogem Wege lässt sich auch die Paratoluolsulfinsäure darstellen, nur muss man, da das Paratoluolsulfonchlorür fest ist, zur Einleitung der Reaction vorsichtig so weit erwärmen, dass das Chlorür schmilzt und die Masse während der Operation stets auf dieser Temperatur erhalten.

Das aus dem rohen Zinksalze nach Entfernung des Chlorzinks durch siedend heisses Wasser ausgezogene, reine benzolsulfinsaure Zink besass die von Kalle bereits angegebenen Eigenschaften, es war in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löste sich in vielem heissem Wasser auf und krystallisirte beim Eindunsten der Lösung, die saure Reaction besass, in kleinen, fettglänzenden Blättchen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



es verliert sein Krystallwasser bei 130—140°. ¹⁾

¹⁾ Kalle (l. c.) hat den Gehalt des Salzes an Krystallwasser nicht bestimmt. Seine Analysen stimmen zu wasserfreiem Salz. Er hat jedoch nicht angegeben, dass er das Salz vor der Analyse durch Trocknen vom Krystallwasser befreite.

Das auf dieselbe Weise dargestellte paratoluolsulfinsaure Salz enthält ebenfalls 2 Moleküle Krystallwasser, war in Wasser noch weniger löslich, als das entsprechende Salz der Benzolsulfinsäure und gleich im Uebrigen diesem vollständig. Wir wollen schliesslich noch erwähnen, dass bei völligem Ausschluss von Wasser und Salzsäure sich Natriumamalgam gegen eine Lösung von Benzolsulfonsäurechlorid in leichtem Steinkohlentheeröl ganz indifferent verhält, wird aber der Mischung eine geringe Menge Wasser oder Salzsäure hinzugefügt, so findet augenblicklich unter bedeutender Wärmeentwicklung Bildung von benzolsulfinsaurem Salz statt. Es scheint hiernach der unter diesen Umständen sich entwickelnde Wasserstoff bei der Reaction eine einleitende Rolle zu spielen.

421. R. Schiller und R. Otto: Zur Darstellung des Benzol- und Paratoluolsulphydrats.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 18. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Schon früher¹⁾ hat Einer von uns darauf aufmerksam gemacht, dass die Vogt'sche Methode²⁾ der Darstellung des Benzolsulphydrats aus dem Benzolsulfonsäurechlorid mittelst Zink und Schwefelsäure nur eine geringe Ausbeute ergibt. Abgesehen davon, dass das ölförmige Chlorür die Zinkstückchen umlagert und den Contact zwischen Säure und Metall beeinträchtigt, wird alles Chlorid, was noch unzersetzt sich in der Flüssigkeit befindet, wenn ihre Temperatur auf 100° steigt, in Benzolsulfonsäure übergeführt und der Reduction entzogen, da die Sulfonsäure durch Wasserstoff in statu nascendi nicht in Sulphydrat übergeführt wird. Er machte deshalb den Vorschlag, statt des Chlorids eine wässrige Lösung des sulfinsauren Salzes (erhalten durch Behandlung des Chlorids mit Natriumamalgam u. s. w.) zu verwenden und gab an, auf diese Weise eine weit bessere Ausbeute erhalten zu haben.

Wir haben nun von neuem diese Methode geprüft und deren Vorzüge gegenüber der älteren Methode namentlich, nachdem man mit der grössten Leichtigkeit mittelst Zink von den Chloranhydriden der Sulfonsäuren zu Salzen der Sulfinsäuren gelangen kann (s. o.), sowohl bei Darstellung des Benzolsulphydrats, als auch bei der des Paratoluolsulphydrats erkannt.

Man bedient sich zur Darstellung der Sulphydrate entweder der rohen Zinksalze, welche sich bei der Einwirkung von Zinkstaub auf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 118.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 142.