

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.

die Chloride der Sulfonsäuren bilden, oder noch zweckmässiger der aus den Zinksalzen dargestellten Lösung der Natriumsalze und fügt diese nach und nach in kleinen Antheilen zu einem Gemische von Zink und Salzsäure, welches kräftig Gas entwickelt.

Während der Operation Sorge man für gute Abkühlung. Wenn der Wasserstoff nicht mehr absorbirt wird, die Sulfinsäuren vollständig zu Sulphydraten reducirt sind, so destillirt man diese aus der sauren Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen ab. Reagirt die Flüssigkeit nicht sauer, so wird, namentlich bei Gegenwart von fein vertheiltem Zink, ein Theil der Sulphydrate in nicht flüchtige Zinkverbindungen übergeführt. Zur Isolirung des Paratoluolsulphydrats kann man auch noch einfacher das rohe, starre Reductionsprodukt mit dem etwa ungelösten Zink auf einem Filter sammeln, abwaschen und in etwas Salzsäure enthaltendem erwärmten Weingeist aufnehmen. Beim Erkalten krystallisirt reines Sulphydrat. Die Ausbeute ist fast eine quantitative.

422. R. Schiller und R. Otto: Erklärung der Entstehung von Benzol- und Paratoluoldisulfid bei der Reduction der Chloranhydride der Sulfonsäuren des Benzols resp. Toluols mittelst Zink und Schwefelsäure. — Einwirkung der Sulfinsäuren des Benzols und Toluols auf die Sulphydrate derselben. (Neue Bildungsweise des Benzol- und Paratoluoldisulfids.)

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

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

Sowohl Vogt, der zuerst das Benzolsulphydrat aus dem Chlorid der Benzolsulfonsäure mittelst Wasserstoff in statu nascendi reducirt,¹⁾ als auch andere Experimentatoren, welche das Sulphydrat auf dieselbe Weise darstellten, beobachteten, dass dabei stets Benzoldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ in mehr oder weniger grosser Menge auftritt, welches nach dem Abdestilliren des Sulphydrats wegen seiner geringen Flüchtigkeit in der Zinklösung zurückbleibt. Ebenso giebt Märker, dem wir die erste Kenntniss von Paratoluolsulphydrat verdanken,²⁾ an, dass bei der Darstellung desselben aus dem Chloranhydride der Sulfonsäure im Rückstande von der Destillation eine nicht unbedeutende Menge des sehr schwer mit den Wasserdämpfen flüchtigen Paratoluoldisulfids bleibe.

Eine exacte Erklärung für die Bildung der Disulfide bei der Reduction der Chloranhydride der Sulfonsäure hat unseres Wissens noch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1. c.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 75.