

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.)

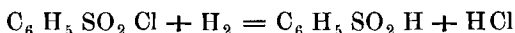
Sowohl Vogt, der zuerst das Benzolsulphydrat aus dem Chlorid der Benzolsulfonsäure mittelst Wasserstoff in statu nascendi reducirt,¹⁾ als auch andere Experimentatoren, welche das Sulphydrat auf dieselbe Weise darstellten, beobachteten, dass dabei stets Benzoldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ in mehr oder weniger 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

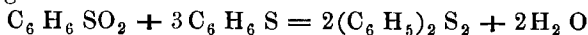
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1. c.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 75.

Niemand zu geben versucht. Vogt stellt die Vermuthung auf, dass das Benzolsulfonchlorid in Berührung mit Zink und Schwefelsäure zunächst in Benzoldisulfid übergehe und dass aus diesem erst das Sulfhydrat entstehe. Nach dieser Erklärung, welche das Disulfid für ein Zwischenprodukt hält, müssten sich, was unter den obwaltenden Verhältnissen (bei Gegenwart von Wasserstoff in statu nascendi) nur einen geringen Grad von Wahrscheinlichkeit haben dürfte, zwei C_6H_5S -Reste mit einander vereinigen. Es liegt auf der Hand, dass sich die Disulfide unmöglich in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft während der Destillation aus den Sulfhydraten bilden können, so gross auch ihr Vereinigungsstreben zum Sauerstoff sein mag, denn die Gefässe sind von Anfang bis zu Ende der Reaction mit Wasserstoff und zuletzt mit Wasserdampf gefüllt, sie müssen sich deshalb bei der Reaction selbst gebildet haben. Folgende Erwägungen und That-sachen führten uns zu der Auffindung der Reaction, welcher die Disulfide ihre Entstehung verdanken. Wir nahmen an, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi die Chloranhydride der Sulfonsäuren zunächst in Sulfinsäuren z. B. im Sinne der Gleichung:



übergeführt und dann erst zu Sulfhydraten reducirt werden, wonach in einem gewissen Stadium der Reaction Sulfhydrate und Sulfinsäuren neben einander vorkommen müssen. Da nun die Sulfhydrate erwiesener Maassen eine ungemein grosse Neigung haben bei Gegenwart von Sauerstoff oder leicht Sauerstoff abgebenden Verbindungen in Disulfide überzugehen, die Sulfinsäuren aber unter den gegebenen Bedingungen die einzigen Körper sind, auf deren Kosten sie diese Neigung leicht befriedigen können, so lag die Vermuthung nahe, dass sich die Disulfide in Folge der gegenseitigen Einwirkung der Sulfhydrate auf die Sulfinsäuren — die unvollständigen Reductionsprodukte der Chloranhydride der Sulfonsäuren — etwa z. B. im Sinne der Gleichung:



bilden könnten. Für die Richtigkeit dieser Vermuthung sprach namentlich auch der Umstand, dass wir bei der Darstellung der Sulfhydrate nach der oben angegebenen Methode (aus den Natrium- oder Zinksalzen der Sulfinsäuren) unter gewissen Bedingungen die Bildung von viel grösseren Mengen von Disulfiden beobachteten, als bei der Darstellung der Sulfhydrate aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren nach der Vogt'schen Methode, ja dass unter Umständen in jenem Falle im wesentlichen nur Disulfide sich bildeten. Der Versuch hat die Richtigkeit unserer Voraussetzung bewiesen.

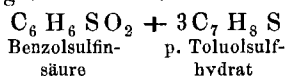
Erwärmt man ein Mol. Benzolsulfinsäure mit 3 Mol. Benzolsulfhydrat einige Zeit auf 100° , so vereinigen sich beide ganz glatt im Sinne der obigen Gleichung unter Abspaltung von Wasser zu

Benzoldisulfid. Noch leichter geht die Bildung dieser Verbindung aus Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure im geschlossenen Rohr bei 110° vor sich. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich sowohl die Benzolsulfinsäure als auch das Benzolsulfhydrat nach unserer Methode darstellen lassen, dürfte diese Darstellungsweise des Benzoldisulfids allen bislang bekannten entschieden vorzuziehen sein. Ebenso lässt sich ganz glatt das Paratoluoldisulfid aus Paratoluoldisulfinsäure, sowohl durch Erhitzen derselben im geschlossenen Rohr als auch unter gewöhnlichem Druck darstellen, nur bedarf es dazu einer etwas höheren Temperatur und etwas mehr Zeit.

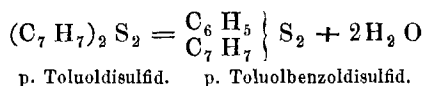
Das Auftreten von Disulfiden bei der Reduction der Sulfonsäurechloranhydride nach der Vogt'schen Methode liefert den indirecten Beweis dafür, dass dabei die Chloranhydride durch den Wasserstoff zunächst in Sulfinsäuren übergeführt werden.

Es liegt auf der Hand, dass die unter Umständen zwischen den Sulfhydraten und Sulfinsäuren stattfindende Reaction auch eine Methode involvirt, direct von den Sulfinsäuren zu den Disulfinsäuren zu gelangen. Lässt man auf die Zinksalze oder Natriumsalze der Sulfinsäuren Wasserstoff in statu nascendi bei erhöhter Temperatur einwirken, so erhält man wesentlich nur Disulfide, während bei gewöhnlicher Temperatur nur Sulfhydrate resultiren. Deshalb ist bei der oben empfohlenen Darstellung der Sulfhydrate aus den Zink- und Natriumsalzen der Sulfinsäuren Temperaturerhöhung zu vermeiden und erst dann die Destillation zu beginnen, wenn die Sulfinsäuren vollständig in Sulfhydrate umgewandelt sind.

Endlich wollen wir noch darauf aufmerksam machen, dass begreiflicher Weise die Reaction zwischen Sulfhydraten und Sulfinsäuren auch die Darstellung gemischter Disulfide ermöglicht, z. B.



könnten geben



423. H. Backunts und R. Otto: Direkte Ueberführung der Nitrile in zusammengetzte Aether.

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

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

Lässt man auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken, so werden sie leicht und glatt in zusammengetzte Aether übergeführt. Noch leichter gelingt diese Ueber-