

geräucherten Fischen riecht, und sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Den höher siedenden Portionen habe ich auch bis jetzt nur wenig Aufmerksamkeit schenken können. Beim Fractioniren steigt das Thermometer bis über 275^o, ohne irgendwo merklich anzuhalten. Ich hoffe bald der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Harvard College, 8. April 1877.

241. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum)
zu Braunschweig.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die von Voigt angegebene Methode der Darstellung des Benzolsulfhydrats¹⁾, welche bekanntlich auf der Reduction des Chloranhydrids der Benzolsulfonsäure mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure beruht, liefert, worauf ich wiederholt aufmerksam gemacht habe²⁾, nur eine mässige Ausbeute.

Nicht allein, dass das Chloranhydrid wegen seiner Unlöslichkeit der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs schwer zugänglich ist und, indem es die Zinkstückchen umlagert, die Wasserstoffentwicklung beeinträchtigt, entzieht sich der bei der Destillation noch unzersetzt vorhandene Theil der Verbindung der Reduction, weil er dabei in Sulfonsäure und diese durch nascirenden Wasserstoff nicht in Sulfhydrat übergeführt wird.

Nachdem ich gemeinschaftlich mit Schiller gefunden hatte,³⁾ dass sich das Chloranhydrid der Benzolsulfonsäure leicht und glatt durch Einwirkung von Zinkstaub in das Zinksalz der Sulfinsäure (benzolschwefligsaures Zink) umwandeln lässt, habe ich den Vorschlag gemacht, bei der Darstellung des Sulfhydrats von diesem Salze oder dem daraus dargestellten Natriumsalze auszugehen. Ich empfahl, das rohe Zinksalz oder die Lösung des Natriumsalzes in kleinen Antheilen in ein Gemisch von Zink und Salzsäure einzutragen, für gute Abkühlung zu sorgen, weil sonst in Folge der Einwirkung der noch nicht reducirten Sulfinsäure auf das entstandene Sulfhydrat sich Benzoldisulfid bilde⁴⁾ und, wenn keine Absorption von Wasserstoff mehr

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 142.

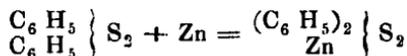
²⁾ Ebend. 149, 118 und diese Ber. IX, 1587.

³⁾ Diese Ber. IX, 1587.

⁴⁾ Vergl. diese Ber. IX, 1588. R. Schiller und R. Otto: Erklärung der Entstehung des Benzol- und Paratoluolsulfhydrats bei der Reduction der Chloranhydride des Benzols resp. Toluols mittelst Zink und Schwefelsäure u. s. w.

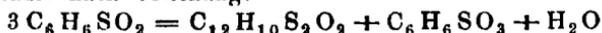
stattfände, aus der sauren Flüssigkeit, um Bildung von nicht flüchtiger Zinkverbindung zu vermeiden, das Sulphydrat mit den Wasserdämpfen abzudestilliren. Ich gab an, auf diese Weise eine der angewandten Menge von Sulfinsäure fast entsprechende Menge von Sulphydrat erhalten zu haben und empfahl die Methode auch zur Darstellung des Paratoluolsulphydrats.

Neuere, gemeinschaftlich mit H. Meyer und A. Meier angestellte Versuche haben nun gezeigt, dass nicht immer, auch wenn man sich genau an die gegebene Vorschrift hält, eine befriedigende Ausbeute an Sulphydrat erhalten wird und uns schliesslich gelehrt, wie man operiren muss, um zu einer solchen zu gelangen. Nach diesen Versuchen, die ich an einem anderen Orte ausführlich besprechen werde, entsteht das Sulphydrat doch nicht in Folge einer so einfachen Reaction, wie ich auf Grund der früheren mit Schiller gesammelten Erfahrungen glaubte annehmen zu dürfen, d. h. es bildet sich auch bei Vermeidung von Temperaturerhöhung keineswegs direct aus der Sulfinsäure durch Reduction, vielmehr geht der Bildung des Sulphydrats stets die einer namhaften Menge von Disulfid voraus, welches durch Einwirkung der Sulfinsäure und des Sulphydrats auf einander entsteht (s. o.). Es scheint so, als ob das sich bildende Sulphydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine grosse Neigung besitzt, mit der Sulfinsäure unter Abspaltung von Wasser sich zu Disulfid umzusetzen. Findet nun das bei der Reaction entstandene Disulfid in neutraler Flüssigkeit Zink in fein vertheiltem Zustande vor, so wird es, wenn man gelinde erwärmt, binnen kurzer Zeit und vollständig nach der Gleichung:



in die Zinkverbindung des Sulphydrats übergeführt, welche sich durch Destillation mit Salzsäure unter Abspaltung von Sulphydrat zerlegt.

Hiernach ergeben sich die erforderlichen Versuchsbedingungen von selbst. Man trägt zur Darstellung von Benzolsulphydrat das rohe sulfinsaure Zink nach und nach unter Abkühlung in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch aus Zink und Salzsäure ein und lässt, indem man eventuell von Zeit zu Zeit von neuem Säure und Metall hinzusetzt, so lange einwirken, bis alle Sulfinsäure in Sulphydrat und Disulfid umgewandelt ist. Eine herausgenommene klare Probe der Flüssigkeit wird dann blaues Lakmuspapier dauernd röthen und mit einem Stückchen Zink versetzt nicht mehr Sulphydrat (durch den Geruch oder einen Bleipapierstreifen zu erkennen) geben. Wird nicht abgekühlt, so erleidet man dadurch Verlust, dass ein Theil der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:



in Benzoldisulfoxyd und nicht reducirbare Benzolsulfonsäure gespalten

wird ¹⁾). Hierauf fügt man zu der zweckmässig nur noch wenig freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit Zinkstaub im Ueberschuss, erwärmt, um die Bildung der Zinkverbindung des Sulphydrats zu befördern, säuert dann wieder mit Salzsäure an und destillirt schliesslich das Sulphydrat mit den Wasserdämpfen ab. Die Ausbeute lässt, wenn man sich genau an die angegebenen Bedingungen hält, nichts zu wünschen übrig; dass man bei Anwendung eines an überschüssigem Zinkstaub sehr reichen sulfinsauren Salzes und bei zweckmässiger Leitung der Operation, nicht nöthig hat, der Flüssigkeit nach der Bildung des Disulfids noch Zinkstaub hinzuzufügen, braucht kaum gesagt zu werden.

Wenn ich früher, ehe mir der Verlauf der Reaction in allen Phasen bekannt war, zu guten Resultaten gelangt bin, so erklärt sich dieses dadurch, dass ich meistens ein viel überschüssigen Zinkstaub enthaltendes sulfinsaures Salz angewandt und dann zufällig die sonst noch erforderlichen Bedingungen inne gehalten habe.

Voraussichtlich wird die neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulphydrat (mittelst Zinkstaub) von allgemeiner Anwendbarkeit sein und auch gestatten, halogensubstituirte Disulfide, die durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff nicht ohne gleichzeitige Substitution der Halogene durch H reducirbar sind, in die entsprechenden Sulhydrate umzuwandeln.

Hierüber, sowie über die Anwendbarkeit der Methode zur Darstellung des Paratoluolsulphydrats behalte ich mir besondere Mittheilungen vor.

Ich erwähne endlich, dass bei Einwirkung von kompaktem (granulirtem) Zink nur Spuren von Benzoldisulfid in die Zinkverbindung des Sulphydrats übergeführt werden.

242. C. Pauly: Ueber Bildung von Sulfinsäuren der Klasse der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum)
zu Braunschweig.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn C. Scheibler.)

Nachdem Schiller und Otto gefunden hatten, ²⁾ dass sich die Chloranhydride aromatischer Sulfonsäuren (der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure) durch Einwirkung von Zinkstaub glatt in die Zinksalze der Sulfinsäuren überführen lassen, war es nicht ohne Inter-

¹⁾ Benzolsulfinsture wird durch Kochen mit Wasser leicht im Sinne der obigen Gleichung zerlegt. Vergl. diese Berichte IX, 1639. C. Pauly u. R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

²⁾ Diese Berichte IX, 1584.