

bindung lässt sich mit Spiritus bei Lichtabschluss gut auswaschen. Sie ist in Wasser nicht allzuleicht löslich, beim Kochen giebt die wässrige Lösung einen prächtigen Silberspiegel. Trocken hält sich die Verbindung selbst am Licht fast unverändert.

Aehnliche, aber noch nicht analysirte Silberverbindungen von Aldehydimiden entstehen mit Valer- und Isobutylaldehyd. Erstere hat H. Strecker<sup>1)</sup> bereits in Händen gehabt. Ein Glied der Gruppe ist auch das neuerdings von Pinner und Fuchs<sup>2)</sup> aus Chloral und essigsauerm Ammoniak erhaltene Trichloräthylidenimid. Keine derartigen Verbindungen scheinen Aceton und Acetal zu geben, von Letzterem bemerkt auch Stass<sup>3)</sup>, dass es durch salpetersaures Silber und Ammoniak nicht verändert werde.

Wir setzen die Untersuchung der Aldehydimide fort.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

### 559. C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 9. December 1877.)

#### I. Zur Bildung der Disulfoxyde aus Sulfinsäuren.

Wir hatten bei Gelegenheit unserer Untersuchung über Benzoldisulfoxyd und Paratoluoldisulfoxyd, durch welche wir nachwiesen, dass diese Verbindungen neben Sulfonsäuren aus der Benzolsulfinsäure resp. Paratoluolsulfinsäure beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck und beim Verweilen über wasserentziehenden Substanzen (concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid u. a. m.) nach den Gleichungen:



und



entstehen, wiederholt beobachtet, dass sich die Sulfinsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen unter Bildung namhafter Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren zerlegten, während andere Mengen der Sulfinsäuren unter anscheinend gleichen Bedingungen lange Zeit ohne diese Zersetzung zu erleiden, aufbe-

<sup>1)</sup> Ann. Bd. 130, 220.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1068.

<sup>3)</sup> Ann. Bd. 64, 324.

wahrt werden konnten, und uns vorbehalten<sup>1)</sup>, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens zu ermitteln. Zahlreiche Versuche, über die wir an einem anderen Orte eingehender berichten werden, haben uns nun gezeigt, dass sich in der That die vollkommen reinen und trockenen Sulfinsäuren in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur allerdings nur sehr langsam spontan in Disulfoxyde und Sulfonsäuren zerlegen. So zeigte sich ein in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrtes Präparat von reiner und wasserfreier Benzolsulfinsäure nach Ablauf von 20 Monaten grösstentheils in Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfonsäure umgewandelt. Rascher geht diese Zersetzung vor sich, wenn die sonst reinen Sulfinsäuren eine gewisse Menge von Salzsäure enthalten und auf einen Rückhalt an dieser Säure — von der Darstellung, durch Fällung einer concentrirten Lösung der Natriumsalze der Sulfinsäuren mittelst Salzsäure, herrührend — scheint uns die früher beobachtete relativ schnelle Spaltung der Sulfinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren zurückgeführt werden zu müssen. Als z. B. zu lufttrockener Benzolsulfinsäure unter Abkühlung (um den Zerfall derselben in Disulfoxyd u. s. w. in Folge von Temperaturerhöhung zu vermeiden) trocknes HCl-Gas geleitet und die Säure dann in einem geschlossenen Gefässe stehen gelassen wurde, ward sie bald teigig und enthielt nun eine reichliche Menge von Disulfoxyd und Sulfonsäure, die aber von nun an nur sehr langsam zunahm, so dass in der stark sauren Masse noch nach Monaten nicht unerhebliche Mengen von Sulfinsäure nachzuweisen waren. Wir erklären uns hiernach die Spaltung der Sulfinsäuren bei Gegenwart von HCl durch die wasserentziehende Wirkung der letzteren. Ist durch Austritt einer gewissen Menge von H<sub>2</sub>O die Affinität der HCl zu diesem befriedigt, so muss ein Gleichgewichtszustand eintreten, von wo an weitere Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren nicht mehr oder nur noch sehr langsam (und aus einem anderen Grunde) gebildet werden können. Dafür spricht auch, dass schon eine geringe Menge von Feuchtigkeit die Zersetzung der reinen (HCl freien) Sulfinsäuren erheblich verlangsamt und dass bei Gegenwart einer reichlichen Menge von Wasser (z. B. beim Aufbewahren der Säuren in zugeschmolzenen Röhren unter Wasser) die Zersetzung auch innerhalb vieler Monate nur eine minimale ist.

Bei der Spaltung der Sulfinsäuren spielt der Sauerstoff keine Rolle, wenigstens findet dieselbe auch statt, wenn die Säuren in durch Quecksilber abgesperrten Räumen über wasserentziehenden Substanzen verweilen; ob die geringe Menge des in dem Luftvolumen der Gefässe enthaltenen Sauerstoffs zum Zustandekommen der Zersetzung erforderlich ist, ob mit anderen Worten der Sauerstoff bei der Reaction eine

<sup>1)</sup> Vergl. unsere Mittheilung über neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds in diesen Berichten IX, 1639.

einleitende Rolle spielt, werden weitere Versuche, die wir uns vorbehalten, zeigen.

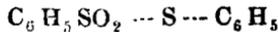
## II. Zur Constitution der Disulfoxyde.

Wird eine alkoholische Lösung von Benzoldisulfoxyd mit Zinkstaub erwärmt, so findet rasch und ganz glatt Zerlegung des Disulfoxyds in das Zinksalz der Sulfinsäure und Zinkmercaptid nach Gleichung:



statt. Völlig analog wird unter denselben Bedingungen aus dem Paratoluoldisulfoxyd paratoluolsulfinsaures Zink und die Zinkverbindung des Paratoluolsulphydrats gebildet.

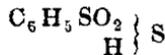
Auf Grund dieser Reaction kann man die Disulfoxyde als Verbindungen von der Constitution:



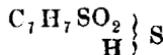
und



ansehen, d. h. als ätherartige Verbindungen zweier Thio sulfonsäuren, resp. der Thiobenzolsulfonsäure und Thio paratoluolsulfonsäure:

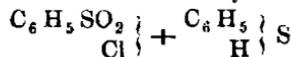


Thiobenzolsulfonsäure

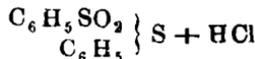


Thiotoluolsulfonsäure.

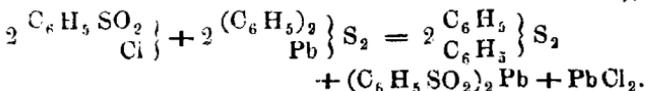
Versuche, diese Thioäther synthetisch aus den Sulphydraten und Sulfonsäuren darzustellen, haben bislang zu dem gewünschten Resultate nicht geführt. Wir erinnern daran, dass der Eine von uns schon früher, gemeinschaftlich mit Schiller, aber mit negativem Erfolge, die Darstellung derartiger Verbindungen durch Einwirkung der Chloranhydride der Sulfonsäuren auf die Sulphydrate versucht hat, z. B.:



könnten geben



und dass, wenn man statt der Sulphydrate deren Bleiverbindungen anwendet, auch nicht die gesuchten Thioäther, sondern Disulfide neben den Bleisalzen der Sulfinsäuren und Chlorblei entstehen<sup>1)</sup>, z. B.:



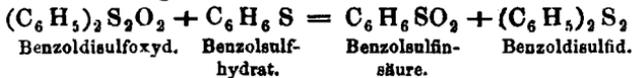
<sup>1)</sup> Vergl. A. Schiller u. E. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure. Diese Berichte IX, 1637.

Kocht man die Disulfoxyde mit wässrigen Alkalien, so resultiren als Zersetzungsproducte: Sulfonsäuren, Sulfinssäuren, Disulfide und kleine Mengen von Sulfhydraten, wie Einer von uns schon vor längerer Zeit für das Paratoluoldisulfoxyd nachgewiesen hat.<sup>1)</sup>

Die Bildung dieser Producte lässt sich auf folgende Weise erklären: Zunächst spalten sich Thioäther, analog den von Michler<sup>2)</sup> und dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Schiller<sup>3)</sup> untersuchten Thioäthern, in Sulfonsäuren und Sulfhydrate, z. B.:



von welchen die Sulfhydrate sogleich weiter auf noch vorhandenes Disulfoxyd unter Bildung von Sulfinssäuren und Disulfiden, z. B. im Sinne der Gleichung:

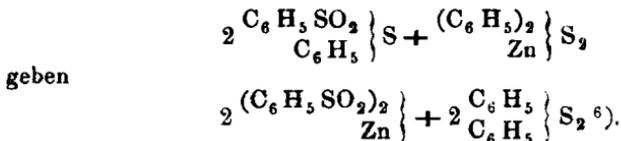


einwirken. Die kleinen Mengen von Sulfhydraten endlich, die bei der Zersetzung auftreten, entstehen in Folge der Einwirkung des Alkalis auf die Disulfide, welche dabei langsam in Sulfhydrate und Sulfinssäuren zersetzt werden,<sup>4)</sup> z. B.:



Entständen die Sulfinssäuren allein durch die Einwirkung des Alkalis aus den Disulfiden, so müsste deren Menge geringer<sup>5)</sup> und die der entstehenden Sulfhydrate eine der thatsächlich entstehenden Menge der Sulfinssäuren entsprechende d. h. wesentlich grössere sein, als der Fall ist.

Dass die zwischen den Sulfhydraten und Disulfoxyden angenommene Reaction nicht unmöglich ist, geht daraus hervor, dass beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Zinkphenylmercaptid und Benzoldisulfoxyd sich sofort, schon in der Kälte, benzolsulfin-saures Zink und Benzoldisulfid bildet:



<sup>1)</sup> Vergl. R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber: über Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfir. Ann. Chem. Pharm. Bd. 150, S. 101.

<sup>2)</sup> Vergl. dessen Abhandlung: Zur Kenntniss der Mercaptanester. Ann. Chem. Pharm. Bd. 176, S. 177.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1634.

<sup>4)</sup> Vergl. R. Schiller und R. Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfids. Diese Berichte IX, 1637.

<sup>5)</sup> Nach unseren Erfahrungen werden die Disulfide erst bei sehr langer Einwirkung des Alkalis und nur in ganz verdünnter wässriger oder alkoholischer Lösung in Sulfhydrate und Sulfinssäuren zerlegt. (A. a. O.)

<sup>6)</sup> Auch diese Reaction spricht für die Auffassung der Verbindungen als Thioäther.

Ebenso enthält das durch Erhitzen gleicher Molecüle Benzoldisulfoxyd und Benzolsulphydrat für sich erhaltene Reactionsproduct neben Benzolsulfonsäure und anderen, vermuthlich durch secundäre Zersetzung aus der Benzolsulfinsäure<sup>1)</sup> entstandenen Producten, Benzoldisulfid, woraus man wohl den Schluss auf eine analoge Reaction ziehen darf. Wie sich Toluolsulphydrat und Toluoldisulfoxyd gegen einander verhalten, haben wir noch nicht geprüft.

Weitere Versuche über die interessanten Verbindungen behalten wir uns vor.

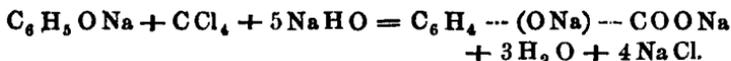
### 560. Georg Hasse: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVIII.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben die HHrn. Reimer und Tiemann<sup>2)</sup> gezeigt, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer, schwach alkoholischer Lösung Salicylsäure und Paroxybenzoësäure entstehen.

Die Bildung der beiden mit einander isomeren Verbindungen erfolgt nach der Gleichung:



Durch Kohlenstofftetrachlorid, welches in Anwesenheit überschüssigen Alkalis wirkt, d. i. durch nascirende Kohlensäure, werden demnach Alkaliphenolate ebenso wie durch freie Kohlensäure umgewandelt; in beiden Fällen werden Phenolcarbonsäuren gebildet. Die erstere Reaction tritt in schwach alkoholischer Lösung und bereits bei 100° ein, die letztere erfordert die vorherige Darstellung der trockenen Alkaliphenolate und die Anwendung einer höheren Temperatur. Dieser Umstand machte es von vornherein wahrscheinlich, dass mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff die Carboxylgruppe auch in das Molecül solcher substituierter Phenole einzuschieben sei, deren Alkalisalze sich bei höherer Temperatur zersetzen und auf welche daher die Kohlensäurereaction nicht anwendbar ist.

Die Tetrachlorkohlenstoffreaction verläuft genau analog der Reaction des Chloroforms, durch welches letztere, wenn es bei Gegenwart überschüssiger Alkalilauge wirkt, Phenol in die den obigen Säuren

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen für sich auf 100° scheint die Säure nicht in demselben Sinne zerlegt zu werden, wie z. B. beim Erhitzen mit Wasser. Ausser Benzolsulfonsäure und kleinen Mengen von SO<sub>2</sub> entstehen, nicht immer neben Disulfoxyd, in Alkohol schwer lösliche Producte, deren Untersuchung uns noch beschäftigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX. 1285.