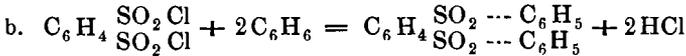
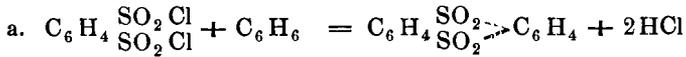
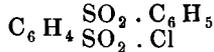


XI. Benzoldisulfonchlorid und Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6 .

Die Reaction konnte im Sinne der folgenden Gleichungen:



vor sich gehen, d. h. entweder (nach a) zur Bildung eines Phenylen-disulfons oder (nach b) zu der des Phenyläthers der Benzoldisulfonsäure führen. Auch konnte, falls nur das Chloratom einer Sulfongruppe des Chloranhydrids durch C_6H_5 ersetzt wurde, eine Verbindung:



resultiren.

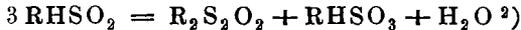
Bei Einwirkung von Al_2Cl_6 auf eine Lösung von Metabenzoldisulfonchlorür (Smp. 63^0) in Benzol resultirten jedoch nur dunkle, zur Untersuchung ungeeignete, amorphe Massen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich kaum lösten und wahrscheinlich aus Condensationsprodukten bestanden.

545. C. Pauly und R. Otto: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogen. Disulfoxyde des Benzols und Toluols.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn F. Tiemann.)

In unserer letzten Mittheilung über die Disulfoxyde des Benzols und Toluols¹⁾ theilten wir unter Anderem der Gesellschaft mit, dass eine spontane Zersetzung der reinen und trocknen Sulfinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren der Gleichung:



entsprechend auch dann eintritt, wenn die Säuren neben wasserentziehend wirkenden Substanzen (P_2O_5 , H_2SO_4 u. a. m.) vor Luftzutritt geschützt verweilen. Wir entnahmen daraus, dass der atmosphärische Sauerstoff an dieser Reaction sich nicht betheilige, liessen es aber dahin gestellt, ob nicht der in dem eingeschlossenen Luftvolumen enthaltene Sauerstoff wenigstens die Reaction einleite. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir vollkommen reine, aus Aether krystallisirte Benzolsulfinsäure über Schwefelsäure unter einer mit Quecksilber abgesperrten und mit Kohlensäure angefüllten Glocke bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Aber auch unter diesen Bedingungen begann

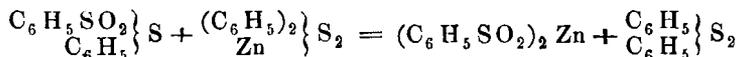
¹⁾ Diese Berichte X, 2181.

²⁾ R = C_6H_5 oder C_7H_7 .

die Zersetzung, und war die Sulfinsäure nach einigen Wochen fast vollständig in Disulfoxyd und Sulfonsäure umgewandelt.

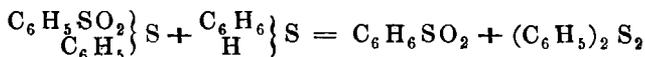
Der Sauerstoff spielt also dabei keine Rolle.

Als Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der Disulfoxyde als ätherartige Verbindungen der unbekanntenen Thiobenzolulfonsäure resp. Thiotoluolulfonsäure führten wir ferner u. a. in der erwähnten Mittheilung an, dass Benzoldisulfoxyd und Benzolzinkecaptid leicht und glatt auf einander unter Bildung von Benzoldisulfid und benzolulfinsäurem Zink gemäss der Gleichung:



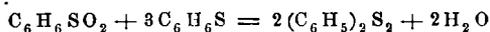
reagiren. Wir haben nun auch nachgewiesen, dass zwischen den entsprechenden Toluolverbindungen, wenn man dieselben in alkoholischer Lösung zusammenbringt, die analoge Zersetzung statt findet, d. h. dass sich paratoluolulfinsäures Zink und Paratoluoldisulfid bilden, auch zwischen den freien Sulphydraten und den Disulfoxyden verläuft die Reaction in demselben Sinne, nur langsamer, und ohne jegliche Bildung von Nebenprodukten, wenn man eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen derselben gelinde erwärmt.

4 g Benzolsulphydrat (1 Mol.) und 10 g Benzoldisulfoxyd [etwas mehr als 1 Mol.]¹⁾ gaben z. B. 7.5 g Benzoldisulfid (statt 7.9 g) und 5.5 g bei 130° getrocknetes, sulfinsäures Natrium (statt 5.98 g). Die Zersetzung entspricht also der Gleichung:



Erhitzt man gleiche Moleküle Benzoldisulfoxyd und Benzolsulphydrat für sich, so entstehen, neben Disulfid, Sulfonsäure und auch andere, wie diese, durch secundäre Reaction aus der Sulfinsäure hervorgehende Producte.²⁾ Einen ferneren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung unserer Verbindungen als Thioäther erblicken wir endlich in dem Verhalten des Benzoldisulfoxyds gegen Kaliumpermanganat. Erwärmt man das Disulfoxyd unter Wasser mit dieser Verbindung, so scheidet sich bald Manganhyperoxyd ab, und es entsteht benzolsulfonsäures Kalium. (Gefunden in dem bei 120° getr. Salze 19.9 pCt. Kalium. Benzolsulfonsäures Kalium verlangt 19.9 pCt. Kalium.) Beckmann, welcher neuerdings das Verhalten derjenigen Sulfide, welche einen Säure- und Alkylrest enthalten, zu Permanganaten eingehend studirte³⁾,

¹⁾ Um die Einwirkung des Sulphydrats auf die Sulfinsäure zu verhindern, welche sich, wie Schiller und Otto (vergl. diese Berichte IX, 1589.) gefunden haben nach Gleichung:



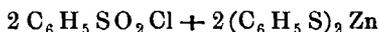
zu Disulfid umsetzen.

²⁾ Vergl. unsere letzte Mittheilung über Benzol- und Toluoldisulfoxyd a. a. O.

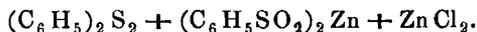
³⁾ Journ. pr. Chem. (N. F.) 17, 439.

erhielt z. B. durch Einwirkung von Silberpermanganat auf Acetyläthylsulfid (Thiacetsäureäther) Aethylsulfonsäure und Essigsäure.¹⁾

Weitere, im Anschluss an die früheren, angestellte Versuche, das Benzoldisulfoxyd synthetisch aus dem Benzolzinckmercaptid und dem Chloranhydrid der Benzolsulfonsäure darzustellen, haben nur negative Resultate ergeben. Wir liessen die Verbindungen für sich, unter Wasser und in Alkohol gelöst, bei gewöhnlicher und in erhöhter Temperatur auf einander reagiren; stets bildete sich Disulfid neben sulfinsaurem und sulfonsaurem Zink, wenn Wasser oder Weingeist zugegen war, bei Ausschluss derselben neben Disulfid nur sulfinsaures Salz.²⁾ Es verhält sich also das Zinkmercaptid dem Benzolsulfonchlorid gegenüber wie das Bleimercaptid:



giebt



Dass bei Gegenwart von Wasser oder Weingeist sich aus dem Benzolsulfonchlorid eine gewisse Menge von Sulfonsäure bilden muss, ist selbstverständlich.

Von ebenfalls negativem Erfolge waren Versuche das Benzoldisulfoxyd oder einen mit diesem isomeren Körper durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzolsulfonsäurephenyläther darzustellen.³⁾ Man kann denselben für sich oder in Benzol gelöst, bei gewöhnlichem oder bei erhöhtem Drucke mit P_2S_5 bis auf 170° erhitzen, ohne dass eine merkliche Veränderung eintritt; wird die Temperatur höher gesteigert, so findet völlige Zerstörung unter Bildung tiefbrauner theerartiger Substanzen statt, aus denen ein chemisches Individuum nicht isolirt werden konnte.

Mittheilungen über andere Versuche zur Synthese der Verbindungen behalten wir uns vor.

¹⁾ Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit, dass Phenylsulfid unter Wasser durch Kaliumpermanganat ausserordentlich langsam oxydirt, d. h. in Sulfonsäure umgewandelt wird. Operirt man in Eisessig, so vollzieht sich die Reaction beim Erwärmen schnell.

²⁾ Vergl. Schiller und Otto. Diese Berichte IX, S. 1637.

³⁾ Dieser bislang noch unbekannte Aether bildet sich leicht aus Sulfobenzolchlorür und Phenolnatrium. Wir behalten uns eine kurze Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften der Verbindung, welche, wie die entsprechende Toluolverbindung, durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist, vor.