

256. C. Böttiger: Zur Kenntniss des Benzalsulfids und des Sulfobenzaldehyds.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule Braunschweig.]
 (Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere Kenntnisse von geschwefelten Aldehyden sind verhältnissmässig gering. Namentlich fehlen in der Literatur Angaben über das Verhalten dieser Körper bei solchen Reactionen, welche bei den gewöhnlichen Aldehyden gewissermassen als „Charakterreactionen“ anzusehen sind. Und doch dürften Versuche in dieser Hinsicht einiges Interesse beanspruchen, da dieselben durchaus geeignet sind, unsere Ansichten von der Natur des Schwefels¹⁾ zu erweitern, denn beide Körperklassen unterscheiden sich nur durch den Gehalt der Gruppen



(wenigstens nach heutiger Auffassung) von einander. Aus diesem Grunde habe ich am Schlusse meines Aufsatzes: „Umwandlung von Acetaldehyd in Mercaptan²⁾“, mitgetheilt, dass ich den geschwefelten Benzaldehyd in Bezug auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel, als auch gegen Blausäure und Salzsäure zu untersuchen gedächte. Die Arbeit ist jetzt zu einem gewissen Abschluss gelangt und erlaube ich mir das Folgende mitzutheilen.

Die in der Ueberschrift enthaltenen Namen beziehen sich auf zwei verschiedene Substanzen. Ich finde es zweckmässig, den Körper, welcher sich aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erzeugen lässt, „Benzalsulfid“, die aus Bittermandelöl bei Behandlung mit Chlorwasserstoff darstellbare Substanz „Sulfobenzaldehyd“ zu nennen.

I. Benzalsulfid.

Dieser Körper ist meines Wissens zuletzt von M. Fleischer³⁾ beschrieben worden. Derselbe erhielt ihn bei der Wechselersetzung von Benzalchlorid und einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat. Ich fand es, des ruhigen Verlaufs der Reaction wegen, zweck-

¹⁾ Da unsere theoretischen Kenntnisse nur durch fortgesetztes Vergleichen der Körperklassen eine Erweiterung erfahren, erlaube ich mir auf ein sehr interessantes Verhältniss hinzuweisen, bemerke aber ausdrücklich, dass ich demselben zur Zeit einen tieferen Werth beizulegen nicht geneigt bin. Fasst man das Schwefelatom als Doppelatom (ss)^{VI} = 32 auf, welches 6 freie Affinitäten besitzt (die ihrerseits nicht gleiche Stärke oder gleiches Vorzeichen zu haben brauchen; van't Hoff, Ansichten über org. Chemie), so lassen sich die einfachen Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen in zwei parallele Reihen einordnen. Die Eigenschaften der Glieder der einen Reihe wiederholen sich in der anderen Reihe, sie sind nur gradweise verschieden.

Oxalsäure, Glyoxylsäure, Glycolsäure, Glyoxal . . . Acetylen,
 Schwefelsäure, Schweflige Säure, Hydroschweflige Säure, Schwefelwasserstoff.

²⁾ Diese Berichte XI, 2203.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 234.

mässiger, eine wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat anzuwenden und fügte, um erstere zu beschleunigen, der schwach siedenden Mischung portionenweise Alkohol zu. Unter diesen Umständen wurde der Operation ein rascher aber ruhiger Verlauf gesichert. Dieselbe war nach etwa 5 Stunden vollkommen beendigt. Schon während des Kochens schied sich aus der Flüssigkeit eine weisse Masse ab, deren Menge sich beim Abkühlen erheblich vermehrte. Die Abscheidung bestand aus einem Gemisch von Chlorkalium und Benzalsulfid, welches mittelst Wasser leicht zerlegt werden konnte. Das Benzalsulfid wurde von einem röthlich gefärbten Oele am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von 3 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether getrennt, besass die Eigenschaften, welche von M. Fleischer mitgetheilt worden sind, schmolz aber erst bei 70—71°. Nach Fleischer soll der Schmelzpunkt des Körpers bei 68—70° liegen.

Das Benzalsulfid schmolz beim Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natrium, löste sich aber in derselben nicht auf. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Benzalsulfid unverändert und vollständig als weisse Masse ab.

Das Benzalsulfid löste sich sehr leicht in reinem Bittermandelöl auf. Wurde das Erstere in nicht ganz reinem Zustande angewendet, so blieb es lange gelöst, schied sich alsdann zunächst in der Form eines Teiges aus und konnte nur schwer von hartnäckig anhaftendem Bittermandelöl befreit werden. Reines Benzalsulfid krystallisirte indessen aus Bittermandelöl und konnte leicht von demselben befreit werden. Als Benzalsulfid mit Bittermandelöl $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 135° erwärmt wurde bildete sich kein Additionsprodukt. Es wurden zu diesem Versuche angewendet 2.1 g Benzalsulfid, 2 g Bittermandelöl und 10 g Alkohol, es wurden zurückgewonnen 2 g unverändertes Benzalsulfid.

Eine alkoholische Lösung von Benzalsulfid wurde acht Stunden lang mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Das Benzalsulfid erlitt hierdurch keine wesentliche Veränderung, sondern färbte sich nur etwas roth.

Die alkoholische Lösung des Benzalsulfids wurde mit fast absoluter Blausäure versetzt und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Da die Flüssigkeit nichts Festes auschied, wurde Salzsäure zugefügt und noch längere Zeit gelinde gekocht. Das Benzalsulfid erlitt auch unter diesen Umständen keine Veränderung. Es liess sich vielmehr in fast quantitativer Menge zurückgewinnen und hatte sich nur etwas röthlich gefärbt.

Als Benzalsulfid mit einer concentrirten Kalihydratlösung in einer Retorte gekocht wurde, verflüchtigten sich nur sehr geringe Mengen eines unangenehm riechenden Körpers. Das auf der Kalilauge schwimmende Benzalsulfid erstarrte beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig. Anders gestaltete sich die Sache als Benzalsulfid mit

concentrirter Kalilauge (30 pCt.) in einer Silberchale unter stetem Umrühren erwärmt wurde. Es entwichen mit zunehmender Concentration der Flüssigkeit unangenehm riechende Dämpfe und färbte sich das auf der Kalilauge schwimmende Benzalsulfid intensiv roth. In dem Momente, in welchem die Kalilauge den Krystallisationspunkt erreicht hatte, erfolgte eine sehr lebhaft Reaction und verwandelte sich die ganze Masse in einen gelb gefärbten Brei glimmerartig glänzender Blättchen.

Die Schmelze wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Schwefelsäure ausgesäuert. Es entwich Schwefelwasserstoff in grosser Menge und fiel ein Oel aus, welches einen unangenehmen Geruch besass, welcher entfernt an Benzylchlorid erinnert. Das Oel wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand bildete eine grauliche, mit Oel durchtränkte, widerlich riechende Krystallmasse.

Die Substanz löste sich nicht vollkommen in wässrigem Ammoniak auf. Die Lösung schied nach einigem Stehen weisse Massen ab, enthielt aber zugleich Benzoësäure. Die Säure wurde sublimirt. Sie schmolz bei 119°.

Ohne die Benzoësäure weiter zu beachten, wurde die Hauptmasse des Productes mit Wasser destillirt. Es entwichen reichliche Mengen eines widerlich riechenden, farblosen, stark lichtbrechenden Oeles. Im Kolben blieb eine mit Wasserdämpfen schwer zu verflüchtigende, geschmolzene Masse zurück. Das Gefäss wurde unter Umschütteln rasch abgekühlt, wodurch sich die Flüssigkeit mit einem glänzenden Krystallbrei durchsetzte. Der Letztere wurde in Aether aufgenommen, der Aether verjagt, und der Rückstand aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die Lösung schied weisse, bei 67° schmelzende Krystalle ab, welche Benzylbisulfid waren. Dieselben lieferten beim Erwärmen mit Wasser und Zinkstaub Benzylzinkmercaptid, welches beim Ansäuern mit Schwefelsäure Ströme von Benzylmercaptan entwickelte.

Auch das vorhin erwähnte, mit Wasserdämpfen flüchtige, übelriehende Oel wurde zunächst in Aether und nach dem Verjagen desselben in Alkohol aufgenommen. Diese Lösung erwärmte sich beim Schütteln mit Quecksilberoxyd und erstarrte zu einem weissen Krystallbrei, welcher nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol die langen, glänzenden Nadeln des Benzylquecksilbermercaptids lieferte. Das Oel war demnach Benzylmercaptan.

Das beschriebene Verfahren lieferte eine sehr befriedigende Ausbeute an Benzylmercaptan resp. Benzyldisulfid. Benzoësäure¹⁾ wurde indessen in so geringer Menge gefunden, dass ich es nicht wage, die

¹⁾ Die von M. Fleischer l. c. beschriebene Säure $C_6H_5\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{S}}OH$ entstand nicht.

Reaction als das Analogon der Umwandlung von Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure anzusprechen. Aber ich hege die sichere Erwartung, dass alle aromatischen, gewefelten Aldehyde ein entsprechendes Verhalten zeigen werden.

II. Sulfo benzaldehyd.

Dieser Körper ist zuletzt von H. Klinger¹⁾ beschrieben worden. Dieser Chemiker versprach auch einen Bericht über die Substanzen zu erstatten, welche zugleich mit dem Sulfo benzaldehyd entstehen und in den alkoholischen Mutterlaugen aufgelöst bleiben, weshalb ich hierüber nur das zum Verständniss Nöthige erwähnen werde.

Der Sulfo benzaldehyd besass die von Klinger beschriebenen Eigenschaften. Zunächst fiel beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Bittermandelöls ein fester, dann ein öliger Körper aus. Beide vermengten sich zu einer röthlichen Substanz von halbfester Beschaffenheit, welche dieselbe auch nach dem Entfernen aus der Flüssigkeit und nach öfterem Auskochen mit Alkohol beibehielt. Der Körper ähnelte in den physikalischen Eigenschaften der Muskelfaser. Er roch stark nach Bittermandelöl.

Eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, alkoholische Lösung von Bittermandelöl, aus welcher sich eine gewisse Menge des festen Sulfoaldehyds ausgeschieden hatte, wurde längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols fiel ein röthlich gefärbtes Oel aus, welches sich über dem festen Sulfaldehyd ablagerte. Als der Letztere mit einem Glasstabe gerieben wurde, löste er sich in dem überstehenden Oele vollständig auf. Diese Lösung sonderte sich zwar auf Zusatz von Alkohol und nach längerem Stehen wieder in zwei Schichten, aber keine derselben erlangte wiederum feste Beschaffenheit. Diese Beobachtung drängte mir die Vermuthung auf, dass der Sulfo benzaldehyd seine unangenehmen Eigenschaften der Beimengung eines Additionsproduktes²⁾ $C_7H_6O + C_7H_6S$ verdankte.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Körper war wiederholt mit Alkohol ausgekocht und theilweise aus hochsiedendem Benzol umkrystallisirt worden.

Der Sulfo benzaldehyd löste sich nicht in einer warmen, concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natrium. Er schmolz, erstarrte aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder zu einem röthlichen, oberflächlich erhärteten Klumpen. Der Körper hatte in Folge der Operation eine bedeutende Menge, aber doch nicht den ganzen Gehalt an Bittermandelöl an das saure schwefligsaure Salz abgegeben. Das Bittermandelöl wurde aus seiner Verbindung mit saurem, schwefligsauren Natrium abgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1895 und X, 1877.

²⁾ Siehe Benzalsulfid.

Der Sulfobenzaldehyd löste sich selbst in grossen Massen siedenden Alkohols nicht oder doch nur in geringer Menge auf. Ich erwärmte den Körper mit einer alkoholischen Lösung von absoluter Blausäure, fand aber, dass er nicht wesentlich verändert wurde. In nur geringem Grade schien er angegriffen zu werden, als der Flüssigkeit noch concentrirte Salzsäure beigemischt und das Erwärmen tagelang fortgesetzt wurde. Die alkoholisch-salzsäure Lösung enthielt neben unveränderter Blausäure deren Zersetzungsprodukte, etwas Bittermandelöl, sowie Spuren eines unangenehm riechenden Oeles. Der ungelöst gebliebene Sulfobenzaldehyd zeigte sich bedeckt mit zahllosen, weissen Sternchen, welche aus dem von Klinger entdeckten, polymeren Sulfobenzaldehyd¹⁾ bestanden. Dieser Körper krystallisirte aus siedendem Alkohol in langen, bei 224° schmelzenden Nadeln. Nach Klinger soll der Körper bei 225—226° schmelzen.

Als der Sulfobenzaldehyd mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) auf 150° erhitzt wurde, fand allerdings Reduction aber auch zugleich so tief gehende Zersetzung statt, dass die Versuche zu keinen günstigen Resultaten führten und deshalb bald aufgegeben werden mussten. In Anbetracht des Verhaltens des Benzylmercaptans, Benzyldisulfids in höheren Temperaturen liess sich auch kein günstiger Erfolg erwarten. Das Reactionsprodukt wurde mit Natronlauge entfärbt und mit Wasser destillirt. Sehr kleine Mengen eines farblosen, widerlich riechenden Oeles gingen über. Das Letztere wurde in Aether aufgenommen und der Aether verdunstet. Der Rückstand bildete eine nach dem Reinigen farb- und geruchlose Masse, welche bei 118—119° schmolz. Von diesem Körper erhielt ich nur sehr kleine Mengen, derselbe war nicht Stilben, denn seine ätherische Lösung lieferte mit Brom keinen Niederschlag.

Günstigere Resultate lieferte mir die Behandlung des Sulfobenzaldehyds mit Kalilauge. Ich fasse dieselben in Kürze zusammen. Der Sulfobenzaldehyd löste sich schon in erwärmter, 30 procentiger Kalilauge unter Hinterlassung kleiner Mengen gelbbrauner Flocken auf. Das weitere Verfahren ist bereits beim Benzalsulfid beschrieben worden. Es waren dieselben Körper, auch ziemlich grosse Mengen Benzoësäure entstanden, doch vermag der letzterwähnte Umstand meine früher geäusserte Meinung über der Process nicht zu ändern, da die Säure theilweise auch dem Bittermandelöl, welches dem Sulfobenzaldehyd anhaftete, entstammen konnte.

Braunschweig, 17. Mai 1879.

¹⁾ Der Körper findet sich auch in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Sulfobenzaldehyds.