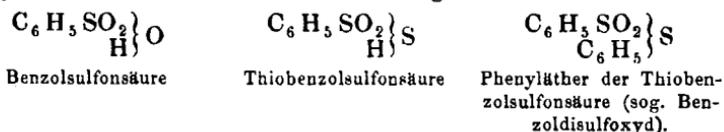


dungen von Thiosulfonsäuren seien ¹⁾), die erwähnte, der unitären Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$ entsprechende Verbindung demnach als der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure aufgefasst werden könne:



Ich liess desshalb auf das Kaliumsalz der von Spring ²⁾ durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Benzolsulfonchlorid oder von Schwefel auf benzolsulfinsaures Kalium dargestellten Thiobenzolsulfonsäure (der benzolunterschwefligen Säure von Spring) Bromäthyl in alkoholischer Lösung einwirken; es zeigte sich, dass dabei die Säure leicht und glatt ätherificirt wurde und ein Körper entstand, der nach seinem ganzen chemischen Verhalten nur als das dem Benzoldisulfoxyde (Diphenyldisulfoxyd) entsprechende Aethylphenyldisulfoxyd aufgefasst werden kann. Während sich nämlich die Verbindung durch Wasser selbst unter Druck bei 120^0 nicht zerlegen liess, wurde sie durch Kalilauge leicht verseift, durch nascirenden Wasserstoff ebenso leicht zu Benzol- und Aethylsulfhydrat reducirt und durch Zinkstaub (in alkoholischer Lösung) unter Bildung von benzolsulfinsaurem Zink und Zinkäthylmercaptid gespalten, so dass ich nicht anstehe sie als eine in die Kategorie der Disulfoxyde gehörende Verbindung, als Aethylphenyldisulfoxyd anzusprechen und demnach vermuthete, dass sie sich auch aus dem Aethylphenyldisulfid durch Oxydation, wie die derselben Gruppe angehörenden Körper, darstellen lassen wird.

Ich hoffe der Gesellschaft bald Ausführlicheres über die in Rede stehende Reaktion und die dabei sich bildenden Körper mittheilen zu können.

317. Robert Otto und R. Lüders: Beiträge zur Kenntniss der schwefelhaltigen Benzylverbindungen.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Der in vorstehender Abhandlung beschriebene Versuch der Synthese des Dibenzylsulfons aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid veranlasste uns nicht nur der bislang unbekanntem Benzyl-

¹⁾ Vergl. C. Pauly und R. Otto: Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 1639; Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, ebendas. X, 2181 und Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sog. Disulfoxyde des Benzols und Toluols, ebendas. XI, 2070.

²⁾ Diese Berichte VII, 1157.

sulfinsäure, sondern auch anderen mit dieser mehr oder weniger verwandten, nicht genügend erforschten Körpern näher zu treten. Obgleich die hierbei angestellten Versuche nicht sämmtlich zu abschliessenden Resultaten geführt haben, so glauben wir doch die Veröffentlichung derselben nicht länger hinausschieben zu sollen, weil wir vor der Hand nicht beabsichtigen uns mit dem Gegenstande weiter zu beschäftigen und die Fragmente für Andere, welche etwa dasselbe Thema bearbeiten wollen, mindestens nicht ganz ohne Werth sein dürften.

Benzylsulfhydrat, $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$.

Während sich bekanntlich Phenyl- und Paratolylsulfhydrat vermittelst Brom ausnehmend leicht in Disulfide überführen lassen, gelingt es nicht die entsprechende, von C. Märcker¹⁾ zuerst dargestellte Benzylverbindung durch dasselbe Agens in Disulfid zu verwandeln. Als Benzylsulfhydrat (1 Mol.) mit Brom (1 At.) versetzt mehrere Tage gelinde erwärmt wurde, enthielt das unter reichlichem Austritt von Bromwasserstoff entstandene, ölige Reaktionsprodukt noch freies Brom und liess sich durch nascirenden Wasserstoff in Sulfhydrat zurückverwandeln, welches an seinen Eigenschaften und der Leichtigkeit, womit es, in ammoniakalischer Lösung in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, in bei 66—67° schmelzendes Disulfid überging, erkannt werden konnte.

Dibenzylsulfon, $\left. \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot CH_2 \\ C_6H_4 \cdot CH_2 \end{array} \right\} SO_2$.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung bildete das Benzylsulfür, welches, wie Märcker zuerst fand, sich leicht aus Benzylchlorid durch Einwirkung von Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung darstellen und durch Oxydation mittelst kalt zu haltender Salpetersäure von dem specifischen Gewichte 1.3 ebenso leicht und fast ganz glatt²⁾ in Oxybenzylsulfür überführen lässt, dessen Schmelzpunkt nach unseren Erfahrungen nicht bei 130°, sondern etwas höher, bei 133°, liegt. Durch nascirenden Wasserstoff (Eisen in essigsaurer Lösung) wurde die Verbindung zu Benzylsulfür reducirt, welches aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung in kleinen, seidenglänzenden Blättchen, die übereinstimmend mit der Angabe von Märcker bei 49—50° schmolzen, krystallisirte.

Die Ueberführung des Oxybenzylsulfürs in das entsprechende Sulfon gelingt leicht und ganz glatt nach dem in der vorigen Abhandlung bei Aethylparatolylsulfon angegebenen Verfahren durch

¹⁾ Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols; Ann. Chem. Pharm. 135, 75.

²⁾ Kleine Mengen Benzoëssäure bilden sich auch bei vorsichtigster Leitung der Oxydation, wie schon Märcker angegeben hat.

Oxydation mittelst übermangansaurem Kalium in der zur Lösung des Sulfoxyds erforderlichen Menge von Eisessig¹⁾). In Wasser die Oxydation vorzunehmen empfiehlt sich nicht, weil das Oxybenzylsulfür hierin zu wenig löslich ist und im Falle ein Theil der Verbindung sich in ungelöstem Zustande in der Flüssigkeit befindet, erfahrungsmässig die Reaktion über das Ziel hinausgeht, wobei, indem ein Theil des Oxy-sulfürs unangegriffen bleibt, ein anderer unter Abspaltung des Schwefels als Schwefelsäure in Benzoësäure verwandelt wird. Direkt konnten wir das Benzylsulfür (durch die theoretisch erforderliche Menge von übermangansaurem Kalium und in Eisessig) nicht glatt in Sulfon überführen; während hier wiederum ein Theil des Sulfürs sich der Wirkung des Oxydationsmittels entzog, wurde ein anderer unter Austritt des Schwefels als Schwefelsäure in Benzoësäure verwandelt.

Das aus dem Dibenzylsulfür erhaltene Dibenzylsulfon glich durchaus dem aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid dargestellten Körper und lieferte bei seiner Analyse zu der Formel $(C_7H_7)_2SO_2$ stimmende Resultate.

0.2249 g gaben 0.5610 Kohlensäure und 0.1200 Wasser, entsprechend 68.0 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff. Die Formel verlangt 68.3 pCt. Kohlenstoff und 5.7 pCt. Wasserstoff.

Thiobenzoësäurebenzyläther, $\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \end{array} \right\} S$.

Diese Verbindung entsteht leicht, wie die entsprechenden Phenyl- und Tolyläther²⁾, durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzylsulfhydrat und Chlorbenzoyl auf beiläufig 120—130°. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol, Alkohol und Aether und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in sehr ansehnlichen, farblosen, durchsichtigen, stark glasglänzenden Krystallen, welche bei 39.5° schmelzen.

0.2745 g gaben 0.28 BaSO₄ = 14 pCt. Schwefel (die Formel verlangt 14 pCt.).

Herr Dr. Grünling hatte die Gefälligkeit dieselben im Mineralogischen Institute der Universität Strassburg krystallographisch zu untersuchen und uns darüber Folgendes mitzutheilen:

„Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5912 : 1 : 0.3435.$$

$$\alpha = 67^\circ 33'$$

$$\beta = 111^\circ 50\frac{1}{2}'$$

$$\gamma = 103^\circ 55\frac{1}{2}'.$$

¹⁾ Auf je 25 g Sulfoxyd verwandten wir 12.5 g Kaliumpermanganat.

²⁾ Vergl. Otto und Schiller: Ueber Thiobenzoësäurephenyläther und Parathiobenzoësäuretolyläther, diese Berichte IX, 1634.

Beobachtete Flächen: $\infty \bar{P} \infty$ (010), $\infty \bar{P} 00$ (100), $0P$ (001), ∞P (110), $\bar{P} \infty$ (10 $\bar{1}$). Nach der Vertikalaxe verlängerte Combinationen, meist tafelartig nach (010).

$$(100) (010) = *84^{\circ} 15'$$

$$(100) (001) = *68 \ 37$$

$$(010) (001) = *108 \ 30$$

$$(100) (110) = *28 \ 46\frac{1}{2}$$

$$(001) (\bar{1}01) = *40 \ 45$$

$$(\bar{1}01) (010) = *67 \ 9 \text{ (berechnet } 67^{\circ} 7\frac{1}{2}').$$

Nach $0P$ (001) unvollkommen spaltbar⁴.

Durch alkoholische Kalilauge wird der Aether leicht in Benzylsulfhydrat und Benzoësäure gespalten. Die nach kurzem Erwärmen der Verbindung mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali entstandene Flüssigkeit schied beim Stehen an der Luft nach Hinzufügung von etwas Ammoniak bald Krystalle von Benzyldisulfid ab und der von diesem getrennten Lösung liess sich nach dem Ansäuern mit Aether Benzoësäure entziehen. Es verhält sich demnach der Thiobenzoësäurebenzyläther den bekannten Thioäthern analog, welche bei der Verseifung in Oxysäuren und Thioalkohole zerlegt werden.

Auch gegen Kaliumpermanganat zeigt die Verbindung ein normales Verhalten, indem sie, wie die von E. Beckmann¹⁾ untersuchten ähnlichen Körper, dadurch zu Benzoësäure und Benzolsulfonsäure oxydirt wird. 3.5 g in Eisessig gelösten Aethers wurde langsam unter Erwärmen mit 5 g Kaliumpermanganat versetzt; der mit Wasser vermischten Flüssigkeit entzog Aether bei 120° schmelzende Benzoësäure und die vom Manganhyperoxyd getrennte Lösung hinterliess beim Eindunsten benzolsulfonsaures Kalium (gef. für Ka = 18.5 pCt., ber. 18.6 pCt.).

Benzylsulfinsäure.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Benzylsulfinsäure bildete das benzylsulfonsaure Kalium, welches nach der Strecker'schen Methode aus Benzylchlorid und Kaliumsulfid, entsprechend der Vorschrift von O. Böhler²⁾, leicht zu erhalten war. Das aus dem sulfonsauren Salze mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Benzylsulfonchlorid ist ein aus Benzol, worin es sich beim Erwärmen, wie auch in Aether, leicht löst, in weissen oder gelblich weissen, seidenglänzenden, häufig zu Rosetten vereinigten Nadeln oder zugespitzten Säulen krystallisirender, bei 92—93° schmelzender Körper,

1) Journ. f. pr. Chem. (N. F.) XVII, 478.

2) Ueber einige Sulfosäuren des Benzyls. Ann. Chem. Pharm. CL, 50.

welcher selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren noch einen schwachen, an Bittermandelöl erinnernden Geruch zeigt.

0.442 g gaben 0.328 Ag Cl, entsprechend 18.4 pCt. Cl. (Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot Cl$ 18.6 pCt. Cl).

Die Verbindung ist relativ beständig gegen Wasser, wird dadurch erst bei Siedehitze in Sulfonsäure verwandelt, wobei wir anfangs selbst bei Anwendung eines anscheinend reinen Chlorürs regelmässig Abspaltung einer geringen Menge von schwefliger Säure und eines in Wasser unlöslichen Körpers (Kohlenwasserstoffs?) beobachteten. In der nach der Zersetzung des Chlorids resultirenden Flüssigkeit ist nach Entfernung der soeben erwähnten Körper ausser Salzsäure nur Benzylsulfonsäure enthalten. 0.383 g des aus derselben dargestellten, bei 140^0 getrockneten Kaliumsalzes gaben $0.156 Ka_2SO_4 = 18.3$ pCt. Kalium ($C_7H_7KaSO_3$ enthält 18.6 pCt. Ka). Durch Weingeist scheint Benzylsulfonylchlorid nicht ätherificirt zu werden. Durch nasirenden Wasserstoff wird es zu Sulphydrat reducirt.

Das aus dem Chlorid dargestellte Benzylsulfonamid krystallisirte aus heissem Wasser, worin es reichlich, wie auch in Alkohol, sich löst, in geruchlosen, weissen, seidenglänzenden, bei 102^0 schmelzenden Nadeln.

0.1015 g gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0.0085 N = 8.3 pCt. ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ verlangt 8.2 pCt. N).

Bei einem Versuche, das Benzylsulfonylchlorid mittelst Aluminiumchlorid¹⁾ in einer Lösung von Toluol in Benzyltolylsulfon zu verwandeln, resultirten nur harzige, zur weiteren Untersuchung wenig geeignete Körper.

Die Ueberführung des Benzylsulfonylchlorids in Benzylsulfinsäure unter Wasser mittelst Zinkstaub geht, wahrscheinlich wegen des hohen Schmelzpunktes des Chlorids, erst bei starkem Erwärmen vor sich, und die Ausbeute an Sulfinsäure lässt einigermassen zu wünschen übrig, wird auch dadurch, dass man in Alkohol operirt, nicht oder kaum gesteigert. Bei Anwendung von Natriumamalgam, welches wir auf die mit einem Tropfen Wasser versetzte Lösung des Chlorids in Benzol einwirken liessen, wurde sogar die Abspaltung einer wesentlichen Menge von schwefliger Säure beobachtet²⁾. Dass übrigens in dem auf die

¹⁾ Vergl. H. Beckurts und R. Otto: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffe mittelst Chloraluminium; diese Berichte XI, 2066.

²⁾ Es scheint sich demnach die Wirkung des Natriumamalgams nicht auf die Bildung von Sulfinsäure zu beschränken, ähnlich wie Gabriel und Deutsch (diese Berichte XIII, 386) unlängst beobachteten, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenylmonosulfonylchlorid ein Theil des Chlorids nach Gleichung: $C_{12}H_9 \cdot SO_2Cl + H_2 = HCl + SO_2 + C_{12}H_{10}$ zerlegt wird. Der Eine von uns hat übrigens

eine oder andere Weise entstehenden Salzgemische Benzylsulfinsäure enthalten ist, geht daraus hervor, dass dasselbe mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mehr oder weniger Benzylsulfhydrat lieferte, und, wie in der vorstehenden Abhandlung „Ueber eine neue Bildungsweise von Sulfonen“ erwähnt wurde, mit Benzylchlorid Dibenzylsulfon gab. Das in Wasser leicht lösliche, benzylsulfinsäure Natrium krystallisirt aus seiner heissgesättigten Lösung in absolutem Alkohol fast vollständig in kleinen, weissen, seidenglänzenden Blättchen heraus. Bei dem Versuche aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Salzsäure die Sulfinsäure abzuscheiden, entwich schweflige Säure und es fiel ein dickliches Oel von dem Bittermandelöl ähnlichen Geruche nieder. Auch Alkalien, ja schon den kohlen-sauren Salzen derselben gegenüber ist die Sulfinsäure wenig stabil, wird unter Austritt von schwefliger Säure zerlegt. Erwärmt man das rohe Zinksalz derselben, zur Ueberführung in das Natriumsalz, mit einer Lösung von kohlen-saurem Natrium, so zeigt die Flüssigkeit regelmässig, selbst wenn ein Ueberschuss des letzteren Salzes vermieden wird, einen bittermandel-ölartigen Geruch und enthält nun Natriumsulfid.

0.119 g des bei 150^o getrockneten, benzylsulfinsäuren Natriums gaben 0.0475 Na₂SO₄ = 12.9 pCt. Natrium (die Formel C₆H₅.CH₂.SO₂Na verlangt 12.9 pCt. Na)¹⁾.

Verhalten des benzylsulfonsäuren Kaliums gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd²⁾.

25 g benzylsulfonsäures Kalium wurde mit der gleichen Menge Aetzkali in einer Retorte so lange geschmolzen, als noch etwas Übergang. Das Destillat bestand aus Wasser und einem darin unlöslichen Oele (Ö), welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen in einen damit sich verflüchtigen Antheil (Ö₁) und einen gelblichen, nicht flüchtigen, in der Kälte erstarrenden (Ö₂) zerlegt werden konnte. Ö₁ bestand höchst wahrscheinlich aus viel Toluol und wenig Benzol; es wurde durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure grösstentheils zu Benzoësäure oxydirt. Ö₂, schwach nach Benzophenon riechend, wurde aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt und lieferte als darin am

schon i. J. 1868 nachgewiesen, dass sich das Sulfonaphtalinchlorür durch Natrium-amalgam in alkoholischer Lösung völlig zu SO₂ und Naphtalin reduciren lässt und auf die Verschiedenheit im Verhalten jenes Chlorürs und des Chlorürs der Sulfobenzolsäure und deren Homologen hingewiesen. (Vergl. Otto und Möries: Ueber das Quecksilbernaphtyl und einige Derivate des Naphtalins. Ann. Chem. Pharm. 147, 164.

¹⁾ Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure durchläuft die Masse eine ähnliche Farbenskala (bis zu tief Indigblau wie die meisten sulfinsäuren Salze unter gleichen Bedingungen.

²⁾ Diese Versuche hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. stud. pharm. Gäbler angestellt.

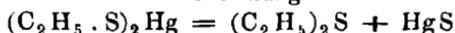
schwersten löslichen Körper kleine, weisse, glänzende, geruchlose, bei 106—107° schmelzende Blättchen, deren Menge zur Analyse nicht hinreichte. Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen und ebenfalls mit 25 g sulfonsaurem Salze angestellten Versuche resultirte (wiederum neben relativ wenig Benzol und viel Toluol) wahrscheinlich der gleiche Körper, welcher aber nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 110° schmolz. In beiden Fällen enthielt der Retortenrückstand, neben Kaliumsulfid, benzoësaures Salz, als wesentlichstes Zersetzungsprodukt.

318. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Quecksilber- und Bleiäthylmercaptids bei höherer Temperatur.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Bereits vor Jahren hat einer meiner damaligen Schüler, Hr. R. Schiller, auf meine Veranlassung und in Auknüpfung an eine frühere von mir und Dreher gemeinschaftlich veröffentlichte, kleine Arbeit: „Ueber Umwandlung von Thiophenol in Phenylbisulfid“¹⁾ das Verhalten der Quecksilber- und Bleiverbindung des Aethylmercaptans untersucht; da aber die Versuchsergebnisse kaum etwas Besonderes darboten, vielmehr lediglich die Analogie zwischen diesen Verbindungen und den entsprechenden Phenylderivaten constatirten, so unterblieb die Veröffentlichung derselben. Nachdem ich nun aber in der verbreiteten „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ von V. v. Richter auf Seite 129 (2. Aufl.) bei den allgemeinen Bemerkungen über Mercaptane und Thioäther die Angabe finde, dass die Schwefeläther auch aus den Mercaptanen durch Erhitzen ihrer Quecksilberverbindungen erhalten werden können und dabei die Gleichung:



aufgestellt sehe, scheint es mir denn doch angezeigt, die Schiller'schen Beobachtungen, so weit ich dieselben noch aus den mir vorliegenden Aufzeichnungen entnehmen kann, zu veröffentlichen.

Beim Erhitzen von Quecksilberäthylmercaptid in Weingeist und im geschlossenen Rohre kurze Zeit auf 180—190°, zerlegte sich die Verbindung glatt in metallisches Quecksilber und Aethyldisulfid, welches, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt, zwischen 150 und 151° siedete (als Siedepunkt von $(C_2H_5)_2S_2$ wird 151° angegeben) und in alkoholischer Lösung mit Sublimat einen krystallinischen, der Formel $C_2H_5\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} S_2, HgCl_2$ entsprechend zusammengesetzten Niederschlag gab.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 178.