

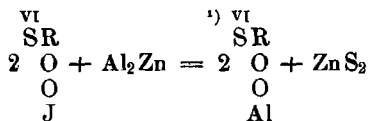
reichliche Mengen von Sulfonsäure, wie der Geruch annehmen lässt, auch etwas Mercaptan, wahrscheinlich als Product der Reduction der Sulfinsäure durch den Jodwasserstoff anzusehen, der seinerseits bei der Oxydation der Sulfinsäure zu Sulfonsäure durch das Jod entstehen muss.

84. Robert Otto und Julius Tröger: Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Jodide aromatischer Sulfonsäuren.

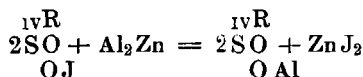
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

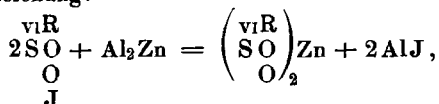
Ausgangs der vorstehenden Abhandlung über Jodide aromatischer Sulfonsäuren haben wir uns weitere Versuche zur Characterisirung dieser interessanten, die Erscheinung der Tautomerie zeigenden Verbindungen vorbehalten, zunächst in Aussicht gestellt, das Verhalten derselben gegen Zinkalkyle zu erforschen. Wir glaubten damals annehmen zu können, dass die Jodide dadurch entweder gemäss der Gleichung:



in Sulfone oder aber nach Gleichung:



in die isomeren Sulfinsäureester würden verwandelt werden. Die Versuche haben nun ergeben, dass weder das Eine noch das Andere der Fall ist, dass vielmehr die Jodide sich analog den Chloriden verhalten, nach Gleichung:



unter Bildung von Jodalkylen in Zinksalze der Sulfinsäuren übergeführt werden, eine Reaction, welche schon im Jahre 1861 von Wilhelm Kalle für Benzolsulfonchlorid und Zinkäthyl nachgewiesen worden ist²⁾.

¹⁾ R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest, Al ein Alkyl bedeutend.

²⁾ Ueber Benzylschwefligsäure: Ann. Chem. Pharm. 119, 153.

p-Toluolsulfonjodid und Zinkäthyl.

Setzt man zu in einer reichlichen Menge von niedrig siedendem Petroleumäther suspendirtem Toluolsulfonjodid¹⁾ Zinkäthyl, so findet sofort lebhaftere Reaction statt, die sich u. A. dadurch zu erkennen giebt, dass ein entsprechender Antheil des Jodids in Lösung geht. Führt man mit dem Zusatz des Zinkalkyls so lange fort, bis nur noch eine geringe Menge von ungelöstem Toluolsulfonjodid sich in der Flüssigkeit befindet, so enthält diese ausser Jodäthyl nur noch das Zinksalz der Toluolsulfinsäure, welches aus der von dem ungelösten Jodid abgetrennten Flüssigkeit beim Verdunsten derselben als weisse, voluminöse Masse, rein zurückbleibt.

Zur Identificirung wurde der Verdunstungsrückstand mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat längere Zeit gelinde erwärmt. Es entstand, indem das Zinkoxyd in Carbonat verwandelt wurde, eine Lösung, die nach angemessener Concentration auf Zusatz von Salzsäure durch Abscheidung der Sulfinsäure zu einem Krystallbrei erstarrte. Die so erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der Paratoluolsulfinsäure, gab z. B. mit nascentem Wasserstoff bei 43° schmelzendes Toluolsulfhydrat (Thioparakresol), welches seinerseits leicht zu bei 43° schmelzendem Disulfid oxydirt werden konnte.

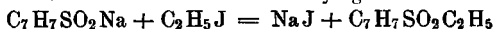
Zur Nachweisung des Jodäthyls wurde die bei Einwirkung des Zinkäthyls auf das Jodid resultirende Flüssigkeit nach Beseitigung des Ueberschusses des letzteren im Wasserbade der Destillation unterworfen. Das über 50° übergehende Destillat gab in Alkohol mit toluolsulfinsaurem Natrium erhitzt bei 55—56° schmelzendes Aethylparatolylsulfon, $C_2H_5SO_2C_7H_7$, wodurch das Vorhandensein von Jodäthyl in dem Destillate als bewiesen angesehen werden kann²⁾.

Benzolsulfonjodid und Zinkäthyl.

Auf Benzolsulfonjodid, welches sich in Petroleumäther suspendirt befindet, reagirt Zinkäthyl ebenso prompt und glatt wie auf die entsprechende Toluolverbindung. Auch hier ergab sich eine Flüssigkeit, welche nach Beseitigung des ungelösten Jodanhydrides beim Verdunsten ein weisses Salz hinterliess, welches sich als benzolsulfinsaures Zink zu erkennen gab. Die aus demselben in oben angegebener Weise abgeschiedene Säure besass alle Eigenschaften der Benzolsulfinsäure, röthete blaues Lakmuspapier und bleichte es dann schnell, gab beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die bekannte indig-

¹⁾ In der Kälte ist Toluolsulfonjodid, wie die entsprechende Benzolverbindung, in Petroleumäther nur wenig löslich.

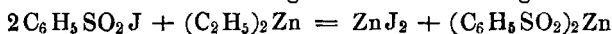
²⁾ Toluolsulfinsaures Natrium und Jodäthyl geben nach Gleichung:



Aethyltolylsulfon und Jodnatrium.

blaue Reaction und wurde durch nascenten Wasserstoff in das penetrant riechende Benzolsulfhydrat übergeführt, welches sich leicht auf dem Wege der Oxydation in bei 59—60° schmelzendes Phenyldisulfid verwandeln liess.

Die Reaction war demnach gemäss der Gleichung:



vor sich gegangen.

Es ist nun in hohem Grade auffallend und verdient desshalb besonders berücksichtigt zu werden, dass in dem einen wie dem anderen Falle die Flüssigkeit, in welcher in Folge der, wohl gemerkt, sofort sich vollziehenden Reaction zwischen Sulfonsäurejodid und Zinkäthyl das Sulfinsäuresalz entsteht, zunächst vollkommen klar bleibt, kein Sulfinsäuresalz abscheidet, dass dieses bei ruhigem Stehen der Lösung vielmehr erst nach längerer Zeit zur völligen Abscheidung gelangt oder unter anderen noch zu erwähnenden Umständen, obgleich sowohl das benzolsulfinsäure Salz als auch die entsprechende Toluolverbindung in Petroleumäther völlig unlösliche Verbindungen darstellen! Giesst man die bei der Reaction entstehende Petrolätherlösung in ein anderes mit Luft oder Kohlensäure gefülltes Gefäss um, so scheidet sich selbst dann sofort Sulfinsäuresalz ab, wenn das letztere ein dem Volumen jener gleiches Volumen Petroläther enthält, also unter Umständen, die zu der Annahme berechtigten sollten, dass hier in Folge der Vermehrung des Lösungsmittels das Salz erst recht gelöst bleiben müsste.

Giesst man die Petrolätherlösung des Salzes in ein Uhrgläschen, so findet fast sofort Trübung der Lösung und, dem Anschein nach, lange bevor der Aether vollständig verdunstet ist, völlige Abscheidung des Salzes statt, während dieser Punkt beim ruhigen Stehenlassen der Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe erst nach vielen Stunden erreicht wird. In der bei einem Versuche erhaltenen Flüssigkeit war noch nach Ablauf von 24 Stunden, während welcher dieselbe ruhig in einem mit Glasstöpfel versehenen Gefässe gestanden hatte, eine deutliche Menge des Salzes gelöst, so dass die Lösung beim Verdunsten in einem Uherschälchen einen reichlichen weissen Rückstand hinterliess.

Diese Thatsachen lassen ganz entschieden der Vermuthung Raum, dass die bei der Reaction zwischen Zinkäthyl und Sulfonsäurejodid neben Jodäthyl entstehenden Verbindungen andere sind, als die aus der Petrolätherlösung sich abscheidenden und mit den gewöhnlichen Zinksalzen der jenen Sulfonsäuren entsprechenden Sulfinsäuren identischen Verbindungen.¹⁾ Unter Berücksichtigung der hier in Betracht

¹⁾ Man könnte vielleicht geneigt sein, anzunehmen, dass in dem Petroläther wasserfreie Zinksalze enthalten seien und dass diese durch Aufnahme von Wasser aus der Luft sich in petrolätherunlösliche, wasserhaltige Salze

kommenden Thatsachen, wozu wir die bestimmt nachgewiesene Isomerie der Jodide wie auch der Alkylabkömmlinge der Sulfinsäuren rechnen, erscheint es dann wohl nicht allzu gewagt, anzunehmen, dass die Zinkverbindungen im Verhältniss der Tautomerie stehen, sich etwa wie die Sulfone zu der Sulfinsäureestern verhalten, wonach die

einen als Abkömmlinge der Jodide: $\begin{matrix} \text{viR} \\ \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{J} \end{matrix}$, die anderen hingegen als

Abkömmlinge der Jodide: $\begin{matrix} \text{ivR} \\ \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{J} \end{matrix}$ angehen werden könnten. Bevor

aber diese Frage endgültig diskutirt werden kann, halten wir es für unerlässlich, die thatsächliche Grundlage dafür zu vermehren. Indem wir uns demnach die weiteren darauf hinielenden Versuche vorbehalten haben wollen, bemerken wir nur noch, dass auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzolsulfonchlorid in Petroleumäther, die ebenso plötzlich sich vollzieht, wie die zwischen den Sulfonsäurejodiden und dem Zinkalkyl, die Flüssigkeit zunächst völlig klar bleibt und sich genau so verhält, wie die bei den oben besprochenen Versuchen erhaltene Petrolätherlösung, d. h. unter gewissen Bedingungen ihre »labile« Zinkverbindung in Form der gewöhnlichen, »stabilen«, fallen lässt.

85. Robert Otto und Julius Tröger: Kleine Mittheilungen über aromatische Thiosulfonsäuren.

{Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über Sulfanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren, über welche wir in nächster Zeit der Gesellschaft zu berichten hoffen dürfen, haben wir eine Anzahl geringfügiger Beobachtungen über Benzolthiosulfonsäure und Toluolthiosulfonsäure gemacht, die, weil sie nicht wohl in den Rahmen jener Arbeit passen, als Material zur Ver-

verwandten, wie sich solche aus der wässrigen Lösung der Verbindungen ergeben. Dem gegenüber bemerken wir, dass besondere Versuche zeigten, dass auch die wasserfreien sulfinsäuren Salze in Petroläther unlöslich sind.