

88. Theod. Salzer: Bemerkung über Normal-Boraxlösung.

(Eingegangen am 20. Februar.)

Es sei mir gestattet, den Ausführungen Rimbach's in dem letzten Hefte dieser Berichte hinzuzufügen, dass ich lange vor Joly eine Fünftel Normal-Boraxlösung wegen ihrer leichten Darstellbarkeit und Unveränderlichkeit als Grundlage der Alkalimetrie empfohlen habe. Ich that dies im Wintersemester 1856/57, allerdings nur in einer Zuschrift an Mohr, aber es wurde dann von Mohr in der 2. Aufl. d. Lehrb. der Titrirmethode mitgetheilt. Der allgemeinen Anwendung der Boraxlösung stand damals wohl nur die Thatsache im Wege, dass sie nicht von Normalstärke hergestellt werden konnte; es war wünschenswerth, Flüssigkeiten von annähernd gleicher Stärke zu verwenden, weil die entsprechend schärferen Messröhren damals noch nicht angefertigt wurden.

Noch sei erwähnt, dass ich bei meinen Versuchen Lacmus als Indicator angewendet und als genügend erkannt hatte; Methylorange ist aber wohl in allen Fällen vorzuziehen.

Worms, den 19. Februar 1893.

89. Robert Otto und Georg Zuschlag: Fernere Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Sulfinssäureester.

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

(Eingegangen am 25. Februar.)

In einer Abhandlung, die betitelt ist: Neue Beiträge zur Kenntniss der Sulfinssäureester, hat der Erstere von uns in Gemeinschaft mit A. Rössing den ersten wohlcharakterisirten Sulfinssäureester, den Methyläther der β -Naphthalinsulfinssäure, beschrieben und u. A. dargelegt, dass sich die Sulfinssäureester von den »verseifbaren« Sulfonen dadurch unterscheiden, dass sie

1. schon durch Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt werden können,
2. unter der Einwirkung von Oxydantien in Sulfonsäureester sich verwandeln lassen,
3. selbst bei Ausschluss von Wasser durch nascenten Wasserstoff Reduction erleiden ¹⁾.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden Kategorien von Verbindungen haben wir nun in dem Verhalten gegen Schwefel-

¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 47, 152.

wasserstoff gefunden, wodurch die Sulfinsäureester, nicht aber die verseifbaren Sulfone, unter Abspaltung von Alkohol einer Reduction unterliegen.

I. Verhalten des Benzolsulfinsäureäthyläthers¹⁾ gegen Schwefelwasserstoff.

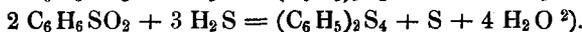
Durch den Ester, welcher sich in einer mit Vorlage verbundenen Retorte befand, wurde bei möglichstem Ausschluss von Wasser und bei einer Temperatur von etwa 110° ein Strom von sorgfältigst getrocknetem Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Langsam destillirte in dem Gase eine reichliche Menge einer Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des Aethylalkohols besass. Die z. B. daraus durch Oxydation dargestellte Säure gab ein Silbersalz von der Krystallform des essigsauen Silbers, 64.4 pCt. Silber enthaltend, gegenüber 64.7 pCt., d. i. die der Formel $C_2H_3AgO_2$ entsprechende Menge Silber. Die Zusammensetzung des in der Retorte verbleibenden Productes, das in jedem Falle ein dickes, mehr oder weniger bräunlich gefärbtes Oel darstellte, scheint wesentlich abhängig zu sein von der Dauer der Einwirkung des Gases auf den Sulfinsäureester. Als der Versuch in einem Falle unterbrochen wurde, sobald in die Vorlage anscheinend kein Alkohol mehr überdestillirte, erstarrte das in Alkohol unter Hinterlassung von wenig Schwefel lösliche Product nach und nach fast vollständig unter Abscheidung einer Verbindung, welche nach Abtrennung des flüssigen Antheiles aus Alkohol in ansehnlichen Krystallen erhalten werden konnte, die den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des Phenyläthers der Benzothiosulfonsäure (sogen. Benzoldisulfoxyd) zeigten.

Analyse: Gef. Proc.: C 57.2, H 4.1; ber. für $C_6H_5SO_2$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{S Proc.: C 57.6, H 4.0} \\ C_6H_5 \end{array} \right.$

Wurde der Sulfinsäureester noch längere Zeit nach dem Aufhören der Alkoholabspaltung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, dann enthielt der Retortenrückstand kein Disulfoxyd, dafür aber etwas grössere Mengen freien Schwefels, als bei dem zuerst beregten Versuche erhalten wurden, und in Alkohol weit schwieriger lösliche Reactionsproducte, welche denen durchaus gleichen, die u. A. aus Benzolsulfinsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung sich ergeben und aus Phenyldisulfid und höheren Schwefelverbindungen des Phenyls bestehen, wie der Eine von uns vor längerer Zeit schon nachgewiesen hat:²⁾

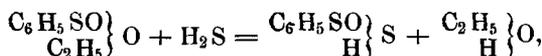
¹⁾ Der zu diesen und den später zu beschreibenden Versuchen benutzte Ester war nach dem kürzlich (diese Berichte 26, 308) beschriebenen Verfahren erhalten und chemisch rein, namentlich auch frei von Phenylsulfonameisensäureäther.

²⁾ Vergl. Ueber Benzoltetrasulfid und *p*-Toluoltetrasulfid. Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 207.

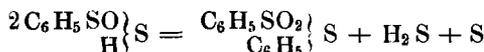


Entsprechend dieser Auffassung gaben die Producte bei Behandlung mit farblosem Schwefelammon, unter Bildung von Mehrfach-Schwefelammon, bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid, bei Behandlung mit Zink und Salzsäure reichlich Thiophenol.

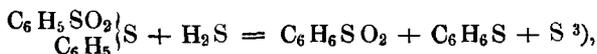
Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man gegenüber den mitgetheilten Verhältnissen wohl annehmen, dass der Schwefelwasserstoff auf den Sulfinssäureester zunächst im Sinne der Gleichung:



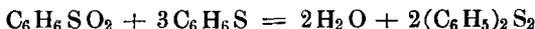
also unter Bildung von Alkohol und einer hypothetischen Benzolthio-sulfinssäure einwirkt, dass diese intermediäre Verbindung aber sofort weiter, gemäss der Gleichung:



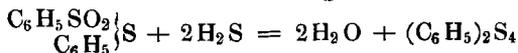
in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Benzoldisulfoxyd zerfällt, woraus dann schliesslich die Polysulfurete des Phenyls auf dem Wege der Reduction hervorgehen. Dass bei den in Rede stehenden Versuchen nicht auch Sulfinssäure und Sulfhydrat auftraten, wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoldisulfoxyd in alkoholischer Lösung:



darf nicht Wunder nehmen in Anbetracht dessen, dass bei der Temperatur, bei welcher der Ester mit dem Gase behandelt wurde und bei Ausschluss eines Lösungsmittels, beide zunächst entstehenden Verbindungen sich nach der Gleichung:



zu Disulfid vereinigen mussten, wenn man nicht annehmen will, dass der Schwefelwasserstoff wenigstens auf den grösseren Theil des Disulfoxyds sofort im Sinne der Gleichung:



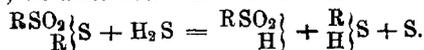
1) In verdünnter alkoholischer Lösung.

2) In concentrirter alkoholischer Lösung.

3) Vergl. R. Otto und A. Rössing: Reduction der Ester von Thio-sulfonsäuren mit ein- und zweiwerthigen Alkylen durch Schwefelwasserstoff. Diese Berichte 20, 2090. In dieser Abhandlung ist die diesen Vorgang generell behandelnde Gleichung zu:



angegeben worden; sie muss aber selbstverständlich lauten:



reducirend wirkte. Zudem haben wir uns durch einen besonderen Versuch davon überzeugen können, dass bei der Reduction des Benzoldisulfoxyds durch das Agens, bei Ausschluss von Wasser und Erwärmen auf etwa 110°, nur Phenylpolysulfuret, kein Thiophenol und auch keine Sulfinssäure entsteht.

Aethylphenyldisulfid oder andere Aethylphenylpolysulfurete konnten in den Producten der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Sulfinssäureester nicht enthalten sein¹⁾. Wir schliessen dieses daraus, dass dieselben nach der Behandlung mit Zinkstaub in Alkohol in geschlossener Röhre auf 100° bei der darauf folgenden Destillation mit Zink und Salzsäure wohl reichlich Phenylsulfhydrat, aber keine Spur Aethylmercaptan gaben.

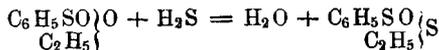
Das Verhalten des Sulfinssäureesters gegen Schwefelwasserstoff beweist wiederum, dass in dem Ester die Gruppe OC₂H₅ enthalten ist, und dieses, dass unter Umständen die Sulfinssäure sich wie eine Hydroxyverbindung der Formel S^{IV}. C₆H₅. O. OH verhält.

Im Gegensatz zu dem Benzolsulfinssäureester wurde nun das verseifbare Aethylendiphenylsulfon²⁾ durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, weder bei längerer Behandlung mit dem Gase in benzolischer Lösung bei 80°, noch für sich bei einer etwas über dem Schmelzpunkte des Sulfons liegenden Temperatur.

II. Verhalten des Benzolsulfinssäureäthyläthers gegen Kaliumsulfhydrat.

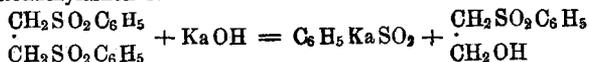
Schüttelt man Benzolsulfinssäureäther mit einer concentrirten farblosen wässrigen Lösung von Kaliumsulfhydrat, die etwas mehr als die äquimoleculare Menge der Schwefelverbindung enthält, so findet fast sofort Einwirkung statt, unter erheblicher Wärmeentwicklung und Gelbfärbung der Flüssigkeit, wobei sich der Ester in ein dickes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel (Ö) verwandelt. Dieses stellt ein Gemenge von Phenylsulfid (Schmp. 60°) und flüssigen höheren Schwefelverbindungen des Phenyls dar, was daraus entnommen werden darf, dass es sich durch farbloses Schwefelammon unter Bildung von Ammonpolysulfuret in Phenylsulfid verwandeln lässt. Die von diesem Producte (Ö) abgetrennte wässrige Flüssigkeit enthält

¹⁾ Diese hätten entstehen können, wenn der Schwefelwasserstoff auch nach Gleichung:



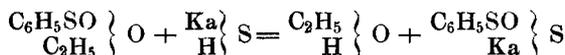
zunächst auf den Ester eingewirkt hätte.

²⁾ Es zersetzt sich bei Einwirkung von Kalilauge in Sulfinssäuresalz und Phenylsulfonäthylalkohol:



Alkohol und lässt bei Behandlung mit Kohlensäure ein gelbes Oel (\ddot{O}_1) fallen, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen Thio-phenol liefert, unter Hinterlassung eines dickflüssigen Oeles (\ddot{O}_2), das ausser freiem Schwefel Phenyldisulfid und höhere Schwefelverbindungen des Phenyls enthält. In der von \ddot{O}_1 abgehenden alkalischen Flüssigkeit liess sich ausser Carbonat thiosulfonsaures Salz als we-licher Bestandtheil nachweisen. Dieses daraus dargestellte Salz ent- hielt 21.5 pCt. Kalium (die Formel $C_6H_5SO_2SKa$ verlangt 21.8 pCt. Kalium), gab mit einer Lösung von Kupfervitriol unter Bildung von Benzolsulfthiosulfonsäureanhydrid, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, den charakteristischen weissen Niederschlag des Doppelsalzes aus Kupferoxydulbenzolphio- sulfonsäuresalz und Kaliumbenzolphio sulfonsäuresalz¹⁾, sowie bei Be- handlung mit Aethylenbromid den bei 84—85° schmelzenden Aethylen- äther der Benzolphio sulfonsäure: $(C_2H_4)(S.SO_2C_6H_5)_2$ ²⁾.

Diesen Beobachtungen gegenüber darf man wohl den Verlauf der Reaction sich so denken, dass zunächst der Ester gemäss der Gleichung:



in Alkohol und das Kaliumsalz der hypothetischen Benzolphio sulf- säure zerlegt wird, dass diese Verbindung aber sofort weiter, zum Theil im Sinne der Gleichung:



in das Kaliumsalz der Benzolphio sulfonsäure, Kaliumdisulfid und Phenyl- disulfid, zum Theil aber auch nach Gleichung:



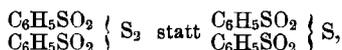
also unter Bildung von Einfachschwefelkalium und Phenyltrisulfid, neben Thiosalz, zerfällt.

Die Bildung des Thiophenols (\ddot{O}_1) anlangend, so könnte sich ein Theil der intermediären Thiosulfinsäureverbindung nach Gleichung:



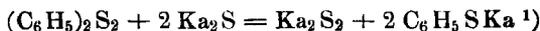
in Schwefel, Thiosulfonsäuresalz und Mercaptid zerlegen, aber auch ein Theil des Phenyldisulfids nach Gleichung:

1) Vergl. R. Otto und A. Rössing: Weitere Beiträge zur Kenntniss aromatischer Thiosulfonsäuren, diese Berichte 24, 3874. In dieser Abhand- lung ist auf Seite 3877 in Z. 4 von unten zu lesen:



und auf Seite 3875 in Z. 8 statt Benzol- bzw. Toluolphio sulfonsäureanhydrid: Benzol- bzw. Toluolsulfthiosulfonsäureanhydrid. Ebenso in Z. 11 u. 12.

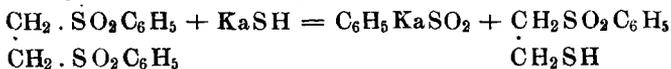
2) Vergl. R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss der Ester aroma- tischer Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen, diese Berichte 20, 2079.



Veranlassung zur Bildung der Verbindung geben.

Die Menge des entstehenden Thiophenols scheint übrigens wesentlich von dem Mengenverhältniss des Kaliumsulfhydrats zu dem Sulfinsäureester abhängig zu sein, vielleicht auch noch von anderen Bedingungen, was daraus entnommen werden darf, dass wir bei Abänderung der oben angegebenen Versuchsbedingungen entweder kleinere oder grössere Mengen des Mercaptans erhielten, und dass ähnlichen Schwankungen dann auch die Mengen der anderen Zersetzungsproducte unterlagen. Das Vorkommen von Phenylpolysulfuret neben Phenyl-disulfid in dem \ddot{O}_2 bezeichneten Producte endlich anlangend, so giebt vielleicht der bei der Behandlung der Kaliumpolysulfuret enthaltenden Flüssigkeit mit Kohlensäure frei werdende Schwefel in conditione nascendi Veranlassung zur Entstehung jener Verbindungen.

In dem erörterten Verhalten des Sulfinsäureesters gegen Kaliumsulfhydrat darf nun ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Verbindungen S einer Kategorie und den »verseifbaren« Sulfonen erblickt werden. Der Eine von uns hat für das verseifbare Aethylen-diphenylsulfon im Vereine mit H. Damköhler²⁾ nämlich nachgewiesen, dass diese Verbindung durch Kaliumsulfhydrat unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz und Zersetzungsproducten des Phenylsulfon-äthylmercaptans nach Gleichung:



zersetzt wird. Wenn Sulfinsäureester und verseifbare Sulfone eine ähnliche Constitution besässen, wie E. Baumann auf Grund ihres ähnlichen Verhaltens gegen Kali für möglich hielt³⁾, dann müssten sie sich auch gegen Kaliumsulfhydrat analog verhalten, die beiden in Rede stehenden Verbindungen dadurch entweder zu sulfinsaurem Salz und Sulfhydrat (Aethylsulfhydrat oder Phenylsulfonsulfhydrat) oder aber zu thiosulfinsaurem Salz und Aethylalkohol bzw. Phenylsulfonalkohol zerlegt werden, was, wie gesagt, nicht zutrifft.

¹⁾ In Alkohol reagiren sehr leicht die Verbindungen in dieser Weise. Vergl. R. Otto und A. Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde gegen Kaliumsulfid. Diese Berichte 19, 3129.

²⁾ Vergl. Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylen-diparatoylsulfon. Journ. f. prakt. Chem. 30, 171 und 321.

³⁾ Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester. Diese Berichte 24, 2272.