

## Mittheilungen.

### 100. Emil Fromm und Oscar Achert: Ueber schwefelhaltige Benzyl-derivate und deren Zersetzung durch trockene Destillation.

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Fast alle Autoren, welche sich mit der Darstellung der Sulfide des Benzyls befasst haben, haben auch die Producte der Zersetzung dieser Stoffe durch trockne Destillation studirt. Von den älteren Autoren waren dies Märcker<sup>1)</sup>, Fleischer<sup>2)</sup>, Laurent<sup>3)</sup>, Dorn<sup>4)</sup> und Forst<sup>5)</sup>. Alle diese Autoren haben beobachtet, dass sich Benzylsulfid und Benzyldisulfid bei der trocknen Destillation unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzen und dabei eine ganze Reihe von schwefelhaltigen und schwefelfreien Producten liefern.

An schwefelfreien Producten wurden beobachtet: Toluol von Märcker, Fleischer und Forst, Dibenzyl,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , von Forst, und Stilben oder Toluylen,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , von allen Autoren. An schwefelhaltigen Producten beobachtete Laurent Schwefelkohlenstoff, Märcker und Fleischer Benzylsulfhydrat,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$ , alle Autoren das sogenannte Thionessal,  $C_{28}H_{20}S$ , welches nach mancherlei Discussionen später von Ziegler<sup>6)</sup> als Tetraphenylthiophen angesprochen und von Japp und Klingemann<sup>7)</sup> in Tetraphenylfuran übergeführt wurde. Endlich beobachteten noch alle Autoren eine Substanz, welcher angeblich die Formel  $C_{14}H_{10}S$  zukommen soll, und welche Tolallylsulfür benannt wurde. Märcker und Dorn geben den Schmelzpunkt der Substanz zu verschiedenen Zeiten zu 143—145° an, Fleischer findet, dass das Tolallylsulfür bei 165°, Forst endlich gar, dass dasselbe bei 172—173° schmelze.

Das Auftreten einer so grossen Anzahl von Producten bei der Zersetzung der Benzylsulfide durch trockne Destillation weist wohl schon ohne Weiteres darauf hin, dass der Verlauf dieser Zersetzung ein äusserst complicirter sein muss, und es war Forst, der es zum ersten Male versuchte, den Verlauf der Zersetzung zu erklären, ohne jedoch für diese Erklärung eine experimentelle Unterlage zu beschaffen.

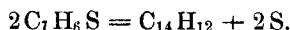
1) Ann. d. Chem. 136, 88.    2) Ann. d. Chem. 144, 203.

3) Gmelin's Handbuch VI, 132.    4) Ann. d. Chem. 153, 352.

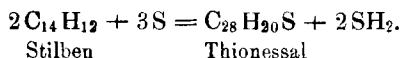
5) Ann. d. Chem. 178, 370.    6) Diese Berichte 23, 2473 [1890].

7) Diese Berichte 21, 2982 [1888] und 22, 2880 [1889].

Die ersten Anfänge einer solchen experimentellen Unterlage ergaben sich bei Versuchen, die mit den Benzylsulfiden eigentlich nichts zu thun hatten, nämlich bei Untersuchungen, die Baumann und Fromm über die aromatischen Thioaldehyde angestellt haben. Schon Laurent<sup>1)</sup> beobachtete bei der Destillation seines Thiobenzaldehydes das Auftreten von Schwefelwasserstoff, Stilben und Thionessal, auch Klinger<sup>2)</sup> erhielt bei der Destillation des  $\beta$ -Trithiobenzaldehydes mit Kupfer Stilben. Baumann und Fromm<sup>3)</sup> zeigten endlich, dass die Thiobenzaldehyde beim trocknen Erhitzen sich in zwei deutlich unterscheidbaren Phasen zersetzen. Wird nämlich ein Thiobenzaldehyd, am besten der hochpolymere, vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so zerfällt derselbe glatt in Stilben und Schwefel:

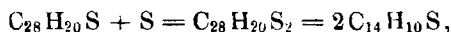


Stilben und Schwefel reagiren aber, wie Baumann und Fromm sich besonders überzeugten, bei höherer Temperatur mit einander unter Bildung von Thionessal und Schwefelwasserstoff. Baumann und Fromm haben diese Reaction durch folgende Gleichung zu erklären versucht:



Diese Untersuchungen haben späterhin Baumann und Klett<sup>4)</sup> wieder aufgenommen und im Wesentlichen die Resultate von Baumann und Fromm bestätigt. Auch sie fanden, dass die Thiobenzaldehyde in erster Phase in Stilben und Schwefel zerfallen, und dass Stilben und Schwefel in zweiter Phase aufeinander unter Bildung von Thionessal reagiren. Baumann und Klett erhielten Thionessal oder Tetraphenylthiophen bei dieser Reaction in einer Ausbeute von 60—70 pCt. des angewandten Stilbens und waren der Meinung, dass sich diese Ausbeute noch höher bis zu einer quantitativen treiben lassen müsse, da sie bei der Reaction nur ein einziges Nebenproduct, und dieses nur in sehr geringen Mengen, beobachteten. Dieses Nebenproduct war in Alkohol bedeutend schwerer löslich als Thionessal, schmolz bei 240—250° und enthielt nur 4.47 pCt. Schwefel, während dem Tetraphenylthiophen vom Schmp. 184° 8.24 pCt. Schwefel zukommen.

Das Tolallylsulfür haben Baumann und Klett bei der Zersetzung der Thiobenzaldehyde vergeblich gesucht. Auch der Versuch, durch Zusammenschmelzen von Thionessal und Schwefel Tolallylsulfür zu erhalten:



1) Ann. d. Chem. 38, 320.    2) Diese Berichte 10, 1872 [1877].

3) Diese Berichte 24, 1456 [1891].

4) Diese Berichte 24, 3307 [1891].

hatte nicht das gewünschte Resultat. Deshalb haben Baumann und Klett das Tolallylsulfür nach der Methode von Forst durch Destillation von Benzyldisulfid dargestellt und hierbei ein Präparat erhalten, welches höher als alle früheren, nämlich bei  $174^{\circ}$ , schmolz. Dieses Präparat wurde hauptsächlich deswegen hergestellt, um durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult die Frage der Molekulargröße des Tolallylsulfürs zu entscheiden. Ein entsprechender Versuch ergab die Zahl 197, während sich für  $C_{14}H_{10}S$  210 berechnet. Baumann und Klett änderten übrigens den Namen des Tolallylsulfürs in Tolansulfid ab.

Der Wunsch, den Verlauf der Zersetzung des Benzylsulfids und Benzyldisulfids genau kennen zu lernen und in seine einzelnen Phasen zu zerlegen, sowie die einzelnen, bei dieser Zersetzung entstehenden Producte aus einander auf- oder ab-zubauen, ferner der Wunsch, das so oft erwähnte Tolallylsulfür in seinen Entstehungsbedingungen, seiner Formel und womöglich seiner Constitution näher kennen zu lernen, haben uns veranlasst, diese Studien neu aufzunehmen.

Nachdem unser Zweck erreicht und es gelungen war, bestimmte Zersetzungsgleichungen aufzustellen, leiteten uns folgende Erwägungen zu weiteren Versuchen. Das Benzylmercaptan siedet unzersetzt, Benzylsulfid und Benzyldisulfid zersetzen sich, wie schon viele Forscher beobachtet haben, bei der trocknen Destillation.

Wie sich Benzylsulfidoxyd und Benzylsulfon bei diesem Verfahren verhalten mochten, war bis dahin noch unbekannt. Deshalb wurden auch diese Substanzen dargestellt und in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.

### Zersetzung der Benzylsulfide.

Alle Versuche haben wir mit absolut reinem Benzylsulfid resp. Benzyldisulfid angestellt, um zufällige Reactionen, welche durch die Gegenwart von Verunreinigungen veranlasst sein könnten, auszuschliessen. Wir haben zunächst Benzylsulfid, ähnlich wie die älteren Autoren, auf freiem Feuer der Destillation unterworfen und dabei mit der Zufuhr von Wärme, ebenso wie unsere Vorgänger, nicht gespart. Da indessen bei diesem Verfahren ein nicht unerheblicher Theil des Materiales in theerige und kohlige, nicht destillirbare und nicht definirbare Producte übergeht, haben wir später die Zersetzung des Benzylsulfids und auch des Benzyldisulfids dadurch bewirkt, dass diese Producte im Siedekolben mit vorgelegtem Kühler im Oelbade auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt wurden. Bei diesem Verfahren geht zwar nur der leichter flüchtige Theil der Zersetzungsproducte in das Destillat über, die Zersetzungen verlaufen aber glatt und quanti-

tativ und ohne Bildung jener nicht destillirbaren und nicht definirbaren Producte.

Als Zersetzungsproducte des Benzylsulfids und Benzyldisulfids sind von den oben citirten Forschern, nämlich von Laurent, Märcker, Fleischer, Forst, Dorn, Baumann, Fromm und Klett bisher beobachtet:

Schwefelwasserstoff und Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Tolallylsulfür, Thionessal, Benzylsulhydrat, Toluol, Dibenzyl, Stilben und der Körper vom Schmp. 240–250° mit 4.47 pCt. Schwefel.

Einige dieser Körper entstehen nun bei den Zersetzungen des Benzylsulfids und Benzyldisulfids überhaupt nicht, und zwar weder bei der Destillation über freier Flamme noch bei der Zersetzung im Oelbade. Schon Fleischer hat nachgewiesen, dass Schwefelkohlenstoff bei diesen Zersetzungen nicht entsteht. Auch wir haben diesen Stoff niemals gefunden. Auch Benzylsulhydrat und Dibenzyl haben wir bei keiner der zahlreichen Zersetzungen, die wir ausgeführt haben, nachzuweisen vermocht, obwohl stets auf diese Stoffe besonders gefahndet wurde. Weder bei directer Destillation noch bei der Zersetzung im Oelbade konnten wir jemals Benzylsulhydrat oder Dibenzyl auch nur in Spuren nachweisen. Bei einer näheren Durchsicht der Litteratur ergiebt sich indessen, dass die älteren Autoren, welche gerade diese Spaltungsproducte beobachteten, sehr unreine Ausgangsmaterialien destillirt haben. So hat Forst bei der Destillation von 1½ kg eines Rohproductes nicht weniger als 100 g »Chloride des Benzyls« unter den Destillationsproducten aufgefangen, und diese Verunreinigungen mögen das Auftreten mancher Producte erklären, die sich bei der Destillation der reinen Ausgangsmaterialien nicht bilden.

Bei allen Destillationen und Zersetzungen, sowohl des Benzylsulfids als auch des Benzyldisulfids, sowohl über freier Flamme als auch im Oelbade, erhielten wir dagegen neben den übrigen, oben erwähnten Producten solche von den Schmelzpunkten 143°, 145°, 165°, 172–174°, also von den Schmelzpunkten, welche die verschiedensten Autoren für das Tolallylsulfür angegeben haben. Wir haben unser Augenmerk natürlich ganz besonders auf diese Producte gerichtet und dieselben der sorgfältigsten Reinigung und Untersuchung unterworfen. Es hat sich dabei als vortheilhaft erwiesen, solche Producte abwechslungsweise aus verschiedenen Lösungsmitteln, Aceton und Alkohol, umzukrystallisiren. Dies Verfahren hat in allen untersuchten Fällen zu demselben Resultat geführt, nämlich zu dem Ergebniss, dass alle diese Producte als sehr schwer trennbare Gemenge verschiedener Körper aufzufassen sind. Das sogenannte Tolallylsulfür oder Tolansulfid entsteht also bei der Zersetzung und Destillation der Benzylsulfide nicht und existirt demnach überhaupt nicht. Die

unter diesem Namen beschriebenen Producte sind also wechselnde Gemenge verschiedener Körper, und die Namen sind demnach aus der Litteratur zu streichen.

Zersetzung des Benzylsulfids,  $C_7H_7.S.C_7H_7$ .

Beim Erhitzen im Oelbade beginnt die Zersetzung des Benzylsulfids bei  $185^{\circ}$ , da bei dieser Temperatur die ersten Quantitäten von Schwefelwasserstoff nachzuweisen sind. Lebhaft wird diese Zersetzung indessen erst bei  $262^{\circ}$ , bei dieser Temperatur entweicht durch den vorgelegten Kühler Schwefelwasserstoff in starken Strömen, während sich gleichzeitig in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit sammelt. Die Temperatur wurde nun solange auf  $262^{\circ}$  gehalten, als noch ölige Flüssigkeit überging; sobald die Destillation aufhörte, wurde der Versuch unterbrochen. Das Destillat wurde durch Behandlung mit Wasserdampf in einen flüssigen, leicht flüchtigen Antheil und in einen festen Rückstand zerlegt. Der flüssige Antheil zeigte bei der directen Destillation den Siedepunkt  $110^{\circ}$  des Toluols und wurde durch eine Analyse identificirt:

$C_7H_8$ . Ber. C 91.23, H 8.77.  
Gef. » 91.14, » 8.86.

Der in der Retorte verbliebene Rückstand erstarrte krystallinisch und wurde, vereinigt mit dem festen Rückstand der Wasserdampfdestillation, fractionsweise erst mit kleinen Portionen siedenden Alkohols, dann mit ebensolchen Mengen siedenden Acetons ausgezogen. Aus jeder dieser Fractionen krystallisiren Substanzen, von denen sich die leichter löslichen als Stilben vom Schmp.  $124^{\circ}$ , die schwerer löslichen als Thionessal vom Schmp.  $184^{\circ}$  erweisen.

Das Stilben wurde identificirt durch Ueberführung in Stilbenbromid vom Schmp.  $237^{\circ}$ .

Mit dem Thionessal wurde zur Identificirung eine Schwefelbestimmung vorgenommen:

$C_{28}H_{20}S$ . Ber. S 8.25. Gef. S 8.07.

Neben diesen Hauptfractionen entstehen zahlreiche Zwischenfractionen von den Schmelzpunkten  $145^{\circ}$ ,  $165^{\circ}$ ,  $172^{\circ}$ . Diejenige Substanz, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp.  $172^{\circ}$  erreichte, und demnach das gesuchte Tolallylsulfür sein konnte, wurde einer Schwefelbestimmung unterworfen:

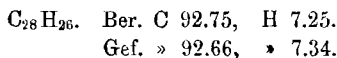
$C_{14}H_{10}S$ . Ber. S 15.25. Gef. S 6.21.

Da dieser Werth nicht nur weit unter dem des vermeintlichen Tolallylsulfürs, sondern sogar unter dem des Thionessals liegt, musste das vermeintliche Tolallylsulfür wohl zweifellos ein Gemenge sein.

Darum wurden alle die Zwischenproducte abwechselungsweise und wiederholt aus Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Hierbei gelang

es, stets neue Mengen von leicht löslichem Stilben, Schmp.  $124^{\circ}$  und schwer löslichem Thionessal, Schmp.  $184^{\circ}$ , abzuscheiden, wobei ganz zuletzt ein sehr hoch schmelzender, sehr schwer löslicher Rückstand erhalten wurde, welcher bei  $255^{\circ}$  schmolz.

Dieser Rückstand ist ohne Zweifel mit der Substanz identisch, welche bereits Baumann und Klett beobachtet haben. Schon der Umstand, dass Baumann und Klett für diese Substanz den Schmp.  $240-250^{\circ}$  angeben, während wir einen scharfen Schmelzpunkt von  $255^{\circ}$  beobachteten, zeigt, dass die zuerst beobachtete Substanz nicht ganz rein war. In der That fanden auch Baumann und Klett bei ihrer hoch schmelzenden Substanz über 4 pCt. Schwefel, während dieselbe in reinem Zustande schwefelfrei ist. Der hochschmelzende Körper stellt in Wirklichkeit einen Kohlenwasserstoff dar, welchem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sowie nach einer weiter unten zu beschreibenden Synthese die Formel eines symmetrischen Tetraphenylbutans,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , zukommt:



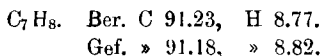
0.1874 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 11 g Naphtalin um  $0.34^{\circ}$ ; Molekulargewicht gef. 350, ber. 362.

So entstehen also bei der Zersetzung des Benzylsulfids: Schwefelwasserstoff, Toluol, Stilben, Thionessal und Tetraphenylbutan.

Schwefel tritt bei dieser Zersetzung auch nicht in Spuren auf. Alle die Producte, welche bei dieser Zersetzung als Tolallylsulfür angesprochen werden konnten, sind Gemenge von Stilben, Thionessal und Tetraphenylbutan. Der Menge nach ist Stilben das Hauptproduct bei der Zersetzung des Benzylsulfids.

#### Zersetzung des Benzyldisulfids, $C_7H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_7H_7$ .

Die Zersetzung dieser Substanz verläuft äusserlich ganz ebenso wie die des Monosulfids, bedarf jedoch einer Temperatur von  $270^{\circ}$ . Auch bei dieser Zersetzung entweicht Schwefelwasserstoff in Strömen, und es bildet sich ein Destillat, sowie ein fester Rückstand. Das Destillat wurde wie oben mit Wasserdampf behandelt; es ergab, neben wenig Stilben, Schmp.  $124^{\circ}$ , in der Hauptsache Toluol, vom Sdp.  $110^{\circ}$ :



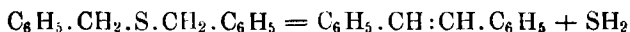
Der feste Rückstand wurde gleichfalls wie beim Monosulfid aufgearbeitet und ergab Stilben, Schmp.  $124^{\circ}$ , allerdings in bedeutend geringerer Menge als beim Monosulfid, dafür viel mehr Thionessal, Schmp.  $184^{\circ}$ , und elementaren Schwefel.

Auch in diesem Falle wurden Zwischenproducte von den interessanten Schmelzpunkten von 143—174<sup>0</sup> erhalten. Eines dieser Zwischenproducte, welches den Schmp. 174<sup>0</sup> erreichte, das ist diejenige Temperatur, welche Baumann und Klett als den Schmelzpunkt des Tolallylsulfür angegeben haben, wurde analysirt und enthielt 22.02 pCt. Schwefel, während für Tolallylsulfür 15.25 pCt. zu berechnen sind. Eine Besichtigung dieses und der übrigen Zwischenproducte unter dem Mikroskop liess erkennen, dass sowohl der analysirten Substanz, wie auch allen übrigen elementarer Schwefel beigemischt war. Nachdem dieser theils mechanisch, theils durch Extraction mit farblosem Schwefelammonium entfernt war, liessen sich die Zwischenproducte nach dem oben beschriebenen Verfahren in Stilben, Thionessal und Tetraphenylbutan vom Schmp. 255<sup>0</sup> zerlegen.

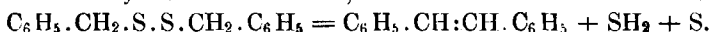
So zerfällt also Benzylidisulfid bei höherer Temperatur in Schwefelwasserstoff, Schwefel, Toluol, Stilben, Thionessal und Tetraphenylbutan. In diesem Falle ist die Ausbeute an Stilben geringer als beim Monosulfid; die Ausbeute an Thionessal dafür grösser. Die Ausbeute an Tetraphenylbutan ist auch hier gering, wenn auch etwas besser als beim Monosulfid. Die Producte, welche in diesem Falle die Schmelzpunkte des sogenannten Tolallylsulfürs zeigen, sind Gemenge von Stilben, Thionessal, Tetraphenylbutan und Schwefel.

#### Zersetzungsgleichungen.

Obwohl es bisher in keinem der untersuchten Fälle gelungen ist, die Zersetzungen, sowohl des Benzylsulfids wie des Benzylidisulfids, bei der allerersten Phase festzuhalten, so ergiebt sich doch aus den oben mitgetheilten Thatsachen wohl zweifellos, dass das erste organische Zersetzungsproduct sowohl des Benzylsulfids wie des Benzylidisulfids das Stilben ist. Demnach zerfällt also Benzylsulfid in Stilben und Schwefelwasserstoff:



und das Benzylidisulfid in Stilben, Schwefel und Schwefelwasserstoff:



Diesen Zersetzungsgleichungen entsprechend ist auch das Stilben das Hauptproduct bei der Zersetzung des Benzylsulfids. Dass die Ausbeute an dieser Substanz zwar eine wesentliche, aber immerhin eine geringere bei der Zersetzung des Disulfids ist, kann nicht Wunder nehmen, da ja, wie Baumann und Fromm gezeigt haben, Stilben mit Schwefel leicht in Thionessal übergeht, und da ferner, wie wir gleich zeigen werden, Stilben auch von Schwefelwasserstoff angegriffen wird.

Wenn in der That Stilben und Schwefelwasserstoff die ersten Zersetzungsproducte des Benzylsulfids sind, so mussten alle übrigen

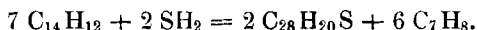
Producte, welche sich bei dieser Zersetzung vorfinden, aus Stilben und Schwefelwasserstoff entstehen können. Darum wurde Stilben im Oelbade auf etwa 260°, die Zersetzungstemperatur des Benzylsulfids, erhitzt und getrockneter Schwefelwasserstoff in die Schmelze eingeleitet. Trat hierbei auch keine lebhaftere Reaction ein, so war doch nach Verlauf einiger Stunden eine ziemliche Menge Thionessal, Schmp. 184°, und das entsprechende Quantum Toluol, Sdp. 110°, gebildet. Der Sicherheit halber wurden auch diese Producte analysirt:

Toluol, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 91.23, H 8.77.

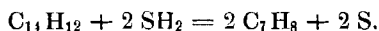
Gef. » 91.13, » 8.87.

Thionessal, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>S. Ber. S 8.25. Gef. S 8.17.

Stilben wird also in der That durch Schwefelwasserstoff in Thionessal und Toluol verwandelt:



Es lag nahe, anzunehmen, dass der Schwefelwasserstoff bei der hohen Temperatur von 260° als ein starkes Reductionsmittel wirkt und Stilben zu Toluol reducirt, indem er dabei selbst zu freiem Schwefel oxydirt wird:



Es wäre dann der bei dieser Reaction ausgeschiedene Schwefel der Grund zur Bildung des Thionessals, da ja nach Baumann, Fromm und Klett aus Stilben und Schwefel Thionessal entsteht. Man konnte dann ferner annehmen, dass auch der Schwefelwasserstoff als Reductionsmittel Stilben, wenn auch langsam, in Tetraphenylbutan verwandle:



Gegen diese Annahme sprechen schwerwiegende Gründe. Zunächst kommt hier der Umstand in Betracht, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Stilben weder Tetraphenylbutan, noch auch, was viel wichtiger ist, freier Schwefel unter den Reactionproducten gefunden wurde. Ferner aber sprechen gegen diese Annahme noch viel mehr die folgenden Versuche, welche dargethan haben, dass die Muttersubstanz des Tetraphenylbutans nicht das Stilben, sondern merkwürdigerweise das Thionessal ist.

Es war ja von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, dass ein Thiophenderivat bei irgend einer Reductionsreaction seinen Schwefel verlieren könnte. Es war dies um so unwahrscheinlicher, als Fleischer und Dorn angeben, dass das Thionessal selbst bei hohen Temperaturen weder an metallisches Natrium noch an metallisches Kupfer seinen Schwefel abgibt; wir haben es aber dennoch für nützlich gehalten, zu prüfen, wie sich Thionessal gegen Wasserstoff in statu nascendi verhalte. Als zu diesem Zwecke reines Thionessal in

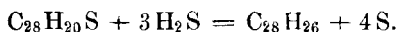


Alkohol-Benzol-Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt wurde, trat sofort eine deutlich nachweisbare Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und nach einigen Stunden war ein nicht unerhebliches Quantum von Tetraphenylbutan gebildet:

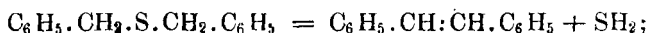


Es ist also wirklich möglich, einem Thiophenderivat durch Wasserstoff in statu nascendi seinen Schwefel in Gestalt von Schwefelwasserstoff zu entziehen!

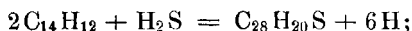
Ausgehend von der oben erwähnten Ansicht, dass der Schwefelwasserstoff bei 260° als Reduktionsmittel fungire, haben wir nunmehr Thionessal auf 260° erhitzt und stundenlang Schwefelwasserstoff durchgeleitet — in der Meinung, wir müssten hierbei reiche Ausbeuten an Tetraphenylbutan erhalten:



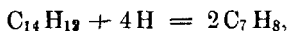
Bei diesem Verfahren bildet sich aber nicht die Spur von Tetraphenylbutan. Hiermit haben wir ein Argument mehr, und zwar das wichtigste, gegen die Ansicht, dass der Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung des Benzylsulfids als Reduktionsmittel fungirt; Reduktionsmittel ist allein bei dieser Zersetzung Wasserstoff in statu nascendi. Die Zersetzung verläuft also folgendermassen: Benzylsulfid zerfällt in Stilben und Schwefelwasserstoff,



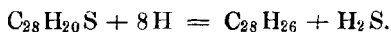
Stilben und Schwefelwasserstoff reagiren unter Bildung von Thionessal und Wasserstoff in statu nascendi:



dieser Wasserstoff in statu nascendi endlich ist es, welcher hauptsächlich Stilben in Toluol:



und in der Nebensache Thionessal in Tetraphenylbutan verwandelt:

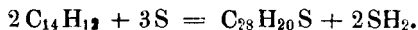


Nach diesen Erörterungen bietet die Erklärung der Zersetzung des Benzyldisulfids keine Schwierigkeiten mehr. Diese Substanz zerfällt analog dem Monosulfid, nur dass hier neben Stilben und Schwefelwasserstoff auch elementarer Schwefel auftritt:



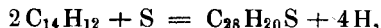
Es ist klar, dass hier wie beim Monosulfid Stilben und Schwefelwasserstoff auf einander unter Bildung von Toluol, Thionessal und Tetraphenylbutan wirken, und Baumann und Klett haben ja gezeigt, dass aus Stilben und Schwefel bei 250° Thionessal und nebenbei Tetraphenylbutan entstehen. Nur über die Gleichung, welche

Baumann und Fromm, sowie Baumann und Klett früher aufgestellt haben, ist noch einiges zu erwähnen. Diese Forscher waren der Ansicht, dass sich Stilben mit Schwefel nach der folgenden Gleichung umsetzt:

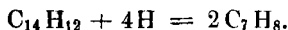


Als daher Baumann und Klett bei einer daraufhin angestellten Reaction 70 pCt. des angewandten Stilbens an Thionessal erhielten, glaubten sie, dass sich diese Ausbeute noch steigern liesse, indem alles Stilben in Thionessal übergeführt würde. Zu dieser Ansicht kamen sie um so eher, als sie, ausser minimalen Mengen der Substanz vom Schmp. 240—250°, Nebenproducte bei dieser Reaction nicht beobachteten. Diese Beobachtung ist indessen irrig; denn wie wir uns in einem eigens angestellten Versuch überzeugten, tritt allerdings ein Nebenproduct, und zwar in recht erheblichen Mengen auf, und dieses Nebenproduct ist Toluol.

Berücksichtigt man das oben beim Benzylsulfid über die Reductionerscheinungen bei der Zersetzung Gesagte, so dürfte die Reaction zwischen Stilben und Schwefel so verlaufen, dass aus diesen Stoffen Thionessal und Wasserstoff in statu nascendi gebildet wird:



und dass dieser Wasserstoff im Wesentlichen Stilben in Toluol überführt:



Verläuft die Reaction ganz oder doch im Wesentlichen nach den eben erwähnten beiden Gleichungen, so ist die höchste, theoretisch mögliche Ausbeute an Thionessal 72 pCt. des angewandten Stilbens, eine Zahl, die Baumann und Klett, wie erwähnt, beinahe erreicht haben. Der Wasserstoff in statu nascendi wirkt aber nicht allein auf Stilben, sondern auch auf Thionessal unter Bildung von Tetraphenylbutan und endlich auch auf Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Demnach ist also Schwefelwasserstoff nicht das primäre Product der Einwirkung von Schwefel auf Stilben, sondern ein secundäres Product der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Schwefel.

#### Benzylsulfoxyd und seine Zersetzung.

Benzylsulfoxyd wurde nach den Angaben von Märcker<sup>1)</sup> dargestellt, und zeigte die Eigenschaften, die Otto und Lüders schon beschrieben haben, vornehmlich den Schmp. 133°. Dem Benzylsulfoxyd kommt nach der herrschenden Ansicht die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 136, 89.

zu. Da in dieser Formel sich die Sulfoxydgruppe SO zwischen zwei Kohlenstoffatomen befindet, ähnlich wie in den Ketonen die Carbonylgruppe, so lag es wohl nahe, zu versuchen, ob das Sulfoxyd nicht ketonartige Reactionen zeigen möchte. Versuche, die aus diesem Grunde angestellt wurden, Benzylsulfoxyd mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin zu condensiren, hatten indessen stets völlig negative Erfolge. Etwas bessere Resultate ergaben Versuche, Benzylsulfoxyd mit Benzaldehyd unter dem Einfluss von starkem Alkali zu condensiren. Bei dieser Reaction entsteht in sehr geringen Mengen ein Product  $C_{21}H_{18}SO$ , welches aus Chloroform oder Aceton in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt und bei  $203^{\circ}$  schmilzt.

$C_{21}H_{18}SO$ . Ber. C 79.19, H 5.71, S 10.06.  
Gef. » 79.18, » 5.81, » 9.85.

Es haben also je ein Molekül Benzaldehyd und Benzylsulfoxyd unter Austritt von einem Molekül Wasser miteinander reagirt. Die Ausbeuten bei dieser Reaction waren indessen viel zu schlechte, als dass ein weiteres Studium Aussicht auf Erfolg gehabt hätte.

Weitaus das meiste Interesse erregte aber die Zersetzung des Benzylsulfoxyds durch Erhitzen. Auch diese Substanz zersetzt sich, wie man sich mit einem Reagensglasversuche überzeugen kann, stürmisch beim Erhitzen unter zwar in zwei experimentell deutlich unterscheidbaren Phasen.

Nimmt man die Zersetzung des Benzylsulfoxyds im Oelbade unter der oben beim Benzylsulfid beschriebenen Anordnung vor, so lässt sich die erste Zersetzung bei  $210^{\circ}$  unter ruhiger Gasentwicklung durchführen. Hierbei entwickelt sich in Strömen Schwefligsäureanhydrid, welches wir durch Einleiten in erwärmte Zinnchlorürlösung nachgewiesen haben. Auch bei dieser Zersetzung destillirt mit dem Gase eine Flüssigkeit über. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Destillation bei  $210^{\circ}$  beendet war. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten im Destillirkolben.

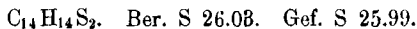
Das ölige Destillat liess sich mit Wasserdampf vollständig überreiben und bei der fractionirten Destillation in zwei Producte zerlegen, deren Ersteres bei  $110^{\circ}$ , deren Letzteres bei  $179^{\circ}$  überging.

Die bei  $110^{\circ}$  siedende Substanz ist Toluol.

$C_7H_8$ . Ber. C 91.23, H 8.77.  
Gef. » 91.10, » 8.90.

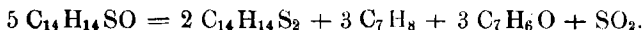
Die Substanz, welche bei  $179^{\circ}$  destillirte, wurde schon durch den Geruch als Benzaldehyd erkannt. Der Siedepunkt dieser Substanz ist ein weiterer Beweis ihrer Identität, welche zweifellos wird dadurch, dass wir unser Product mittels Phenylhydrazin in Benzylidenphenylhydrazon, Schmp.  $152.5^{\circ}$ , überführen konnten.

Der im Destillirkolben verbliebene feste Rückstand liess sich aus Alkohol leicht unkrystallisiren und so reinigen, und zeigte in reinem Zustande Form, Löslichkeit, Schmp. 71—72° und Schwefelgehalt des Benzylidisulfids:



Demnach zerfällt also Benzylsulfoxyd bei 210° in schweflige Säure, Toluol, Benzaldehyd und Benzylidisulfid.

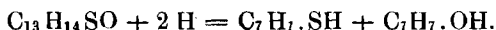
Augenscheinlich zerfallen also:



Die zweite Phase der Zersetzung des Benzylsulfoxyds ist nach diesen Resultaten wohl ohne Weiteres klar, sie besteht in der Zersetzung des in erster Phase gebildeten Benzylidisulfids und setzt erst bei 270°, dem Zersetzungspunkt der letztgenannten Substanz, ein.

Der merkwürdige Zerfall des Benzylsulfoxyds bei 210°, insbesondere die Bildung von Benzaldehyd bei dieser Zersetzung, liess Zweifel darüber aufkommen, ob die dem Sulfoxyd zugeschriebene Constitutionsformel:  $(C_6H_5.CH_2)_2S:O$ , die richtige sei. Es musste in diesem Falle ja eine Wanderung des Sauerstoffs vom Schwefel an den Kohlenstoff stattgefunden haben. Eine solche Wanderung konnte man ausschliessen, wenn man dem Benzylsulfoxyd die folgende Constitutionsformel, in welcher der Sauerstoff von vornherein an Kohlenstoff gebunden ist, zuschrieb:  $C_6H_5.CH_2.S.O.CH_2.C_6H_5$ .

Eine Substanz dieser Formel müsste durch Wasserstoff in statu nascendi in Benzylalkohol und Benzylmercaptan zerlegt werden können:



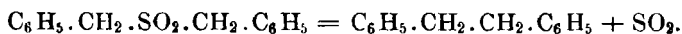
Gegen diese Auffassung spricht eine Beobachtung von Otto und Lüders, welche bei der Reduction des Benzylsulfoxyds mit Eisen und Essigsäure Benzylsulfid erhalten haben. Bei der Wichtigkeit der Frage haben wir indessen eine Controlle dieser Versuche für nöthig gehalten und ganz reines Benzylsulfoxyd mit Zink und Salzsäure reducirt. Wir können indessen die Resultate von Otto und Lüders nur durchaus bestätigen, denn es bildet sich bei dieser Reduction keine Spur von Benzylalkohol oder Benzylmercaptan, sondern quantitativ Benzylsulfid. Es muss also trotz der eigenartigen Zersetzung des Benzylsulfoxyds bei 210° bei der alten Formel bleiben.

#### Zersetzung des Benzylsulfons.

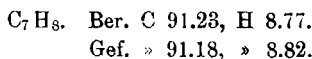
Das Benzylsulfon wurde nach Otto und Lüders aus Benzylsulfoxyd gewonnen und nach den Angaben dieser Autoren gereinigt, bis es den Schmp. 150° zeigte.

Auch Benzylsulfon zersetzt sich beim Erhitzen, allerdings erst über 290°, und auch bei dieser Temperatur nur theilweise. Auch

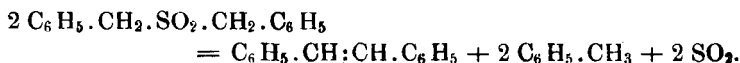
diese Zersetzung verläuft unter Gasentwicklung und Destillation eines leicht flüchtigen Antheiles und wurde so lange fortgeführt, als diese Destillation dauerte. In diesem Falle ging das ganze Product in das Destillat über. Da das bei dieser Zersetzung auftretende Gas durch seinen Geruch und die Zinnchlorür-Reaction leicht als schweflige Säure erkannt wurde, waren wir der Meinung, dieses Mal eine ganz einfache Zersetzung in Dibenzyl und schweflige Säure vor uns zu haben:



Aber auch diese Reaction verläuft wesentlich complicirter. Das Reactionsproduct enthielt nämlich, neben erheblichen Mengen unveränderten Benzylsulfons vom Schmp. 150°, Stilben, Schmp. 124°, identificirt durch Ueberführung in Stilbenbromid, Schmp. 237°, und Toluol, identificirt durch seinen Siedepunkt 110° und durch die folgende Analyse:



Demnach zerfällt also das Benzylsulfon bei 290° nur zum Theil, dieser aber in schweflige Säure, Stilben und Toluol:



Zum Schluss seien noch einmal die folgenden Reactionen zusammengestellt:

- I.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$ , destillirt unzersetzt bei 194—195°.
- II.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zerfällt bei 260°:  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{SH}_2.$
- III.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zerfällt bei 270°:  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{SH}_2 + \text{S}.$
- IV.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zersetzt sich bei 210°:  
 $5 \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO} = 2 \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2 + 3 \text{C}_7\text{H}_8 + 3 \text{C}_7\text{H}_6\text{O} + \text{SO}_2.$
- V.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , zerfällt bei 290°:  
 $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 + 2 \text{SO}_2.$

Es dürfte gewiss interessant sein, zu erforschen, welcher Zersetzungsgleichung die Benzylsulfonsäure und die Benzylsulfinssäure folgen mögen.

Freiburg i. B., Januar 1903.