

fällt. Die Gesamtausbeute beträgt 34–36 g, entsprechend circa $\frac{2}{3}$ der Theorie.

Das Thiophenylacetanilid krystallisirt aus Benzin in langen, seidenartigen, weichen Nadeln von hellgelber Farbe. Es schmilzt bei 88° und löst sich schon in der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Benzin ist es nur in der Siedehitze leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich. Von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgenommen.

0.1580 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 9.25 ccm N (11°, 748 mm). — 0.1838 g Sbst.: 0.1923 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃NS. Ber. C 73.94, H 5.77, N 6.18, S 14.11.

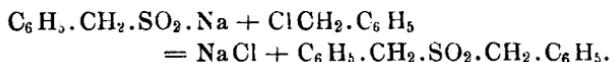
Gef. » 73.71, » 6.07, » 6.34, » 14.36.

521. Emil Fromm und José de Seixas Palma: Ueber Benzyl-sulfinsäure und Benzyl-disulfoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br., Abtheilung der philosophischen Facultät.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Robert Otto und R. Lüders haben zuerst die Benzyl-sulfinsäure darzustellen versucht¹⁾. Durch Behandlung von Benzylsulfonchlorid mit Zinkstaub oder Natriumamalgam erhielten diese Autoren wenig befriedigende Ausbeuten und isolirten die Säure in Gestalt ihres Natriumsalzes. Identificirt wurde die Benzylsulfinsäure von Otto und Lüders durch eine Natriumbestimmung des Salzes und dadurch, dass das Salz mittels Benzylchlorid in Benzylsulfon übergeführt wurde²⁾.



Otto und Lüders berichten von einer auffallenden Unbeständigkeit der Sulfinsäure, welche in freiem Zustande sogleich in »schweflige Säure und ein dickliches Oel von bittermandelölähnlichem Geruch« zerfallen soll und auch in Gestalt ihrer Salze wenig beständig sei. Diese auffällige Zersetzlichkeit der Sulfinsäure schien einer näheren Untersuchung werth.

Bei der Darstellung der Sulfinsäure nach der von Otto und Lüders gegebenen Vorschrift hat sich zunächst ergeben, dass die Reaction, welche Otto und Lüders zum Nachweise der Sulfinsäure

¹⁾ Diese Berichte 13, 1283 [1880].

²⁾ Diese Berichte 13, 1277 [1880].

ausgeführt haben, keine Beweiskraft besitzt. Der Beweis von Otto und Lüders stützt sich nämlich darauf, dass bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf die Sulfinsäure Benzylsulfon entsteht. Wir haben aber gefunden, dass sich Benzylsulfon schon bei der Darstellung der Benzylsulfinsäure bildet, dass also das Sulfon stets eine Verunreinigung der Sulfinsäure darstellt. Auch wenn absolut reines Benzylsulfochlorid als Ausgangsmaterial angewendet wird, entsteht stets Benzylsulfon.

Trotz diesem Mangel in der Beweisführung von Otto und Lüders existirt die Benzyl-sulfinsäure und entsteht bei der von jenen Forschern gegebenen Reaction. Man konnte die Lösung des benzylsulfinsauren Natriums leicht von Benzylsulfon befreien und in der so gereinigten Lösung die Sulfinsäure nachweisen, indem man sie in Benzyl-methyl-sulfon oder Benzyl-äthyl-sulfon überführte, indem man ferner, wie Otto und Lüders das Natriumsalz krystallisirt erhielt, und indem man endlich das Natriumsalz in das sehr schwer lösliche, gut krystallisirende Bleisalz überführte.

Die Salze der Benzylsulfinsäure zersetzen sich übrigens in der That leicht und oxydiren sich vor allem schon durch den Luftsauerstoff (besonders leicht in feuchtem Zustande) zu Benzylsulfonsäure.

Trotz mehrfacher Versuche haben wir bisher nicht ausfindig machen können, welcher Nebenreaction das Benzylsulfon seine Entstehung bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Benzylsulfochlorid verdankt.

Die freie Benzyl-sulfinsäure.

Das benzylsulfonsaure Blei eignet sich vortrefflich zur Charakterisirung der Benzylsulfinsäure, nicht nur, weil es in Wasser unlöslich ist und aus Essigsäure krystallisirt werden kann, sondern auch, weil man es leicht mittels Halogenalkyl und Alkali in die betreffenden Sulfone überführen kann. Allerdings ist dieses Bleisalz nie ganz rein erhalten worden, da es stets einen etwas zu hohen Bleigehalt, vielleicht wegen beigemengten, basischen Salzes, aufweist. Immerhin lag es nahe, das durch Umkrystallisiren gereinigte Bleisalz in Wasser zu suspendiren, durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen und so zu der freien Benzylsulfinsäure zu gelangen. Bei solchen Versuchen schied sich das Bleisulfid ziemlich rasch ab. Man filtrirte und dampfte die wässrige Lösung in vacuo ein.

Hierbei zeigte sich zunächst, dass sich die Vacuumapparate mit Schwefligsäureanhydrid und Benzaldehyd füllten. Der Trockenrückstand, welcher bei dieser Vacuumbehandlung erhalten wird, ist aber augenscheinlich ein Gemenge zweier Substanzen, deren eine in Wasser wieder löslich, deren andere aber in Wasser unlöslich ist.

Wird die wässrige Lösung der ersten Substanz auf's neue eingedampft, so bilden sich neue Mengen von Benzaldehyd, Schwefeldioxyd und der unlöslichen Substanz. Die in Wasser lösliche, schön krystallisirte Substanz, welche so leicht veränderlich ist, ist augenscheinlich die freie Benzyl-sulfinsäure. Die wässrige Lösung reagirt sauer, wird von Jod sofort oxydirt und liefert mit Jodmethyl und Alkali Benzylmethylsulfon. Obwohl nach diesen Ergebnissen zweifellos freie Benzylsulfinsäure vorlag, so musste von einer Analyse derselben doch Abstand genommen werden, da sie bei jedem Versuch, sie zu reinigen, unter Abspaltung von Benzaldehyd und Schwefligsäure in jene unlösliche Verbindung zerfiel. Letztere soll aus gleich zu erörternden Gründen als Benzyl-disulfoxyd bezeichnet werden.

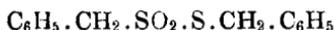
Benzyl-disulfoxyd.

Die beim Zerfall der Benzylsulfinsäure in wässriger Lösung entstehende unlösliche Substanz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und schmilzt rein bei 108°. Diese Substanz ist neutral und reducirt Jod durchaus nicht, liefert aber ähnlich der Sulfinsäure mit Kalilauge und Jodmethyl Benzylmethylsulfon. Nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung entspricht die reine Verbindung der Formel $(C_6H_5.CH_2.SO-)_2$ eines Benzyl-disulfoxyds.

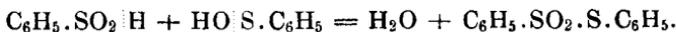
Einen ähnlichen Zerfall hat Otto¹⁾ bei der Benzolsulfinsäure beobachtet, welche beim Erhitzen mit Wasser in Phenyl-disulfoxyd (Benzolthiolsulfonsäure-phenylester) und Benzolsulfonsäure zerfällt:



Im Anschluss an die Formel des Phenylidisulfoxyds könnte man versucht sein, dem Benzylidisulfoxyd die Formel:



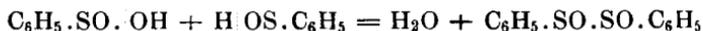
eines Benzylthiolsulfonsäure-benzylesters zuzuschreiben. Gegen die Formulirung des Phenylidisulfoxyds als Benzolthiolsulfonsäurephenylester hat aber Hinsberg²⁾ schwere Bedenken geltend gemacht, welche im wesentlichen darin bestehen, dass Phenylidisulfoxyd auf Benzolsulfochlorid und Bleimercaptid nicht entsteht. Hinsberg hat an dieser Stelle die Möglichkeit erörtert, dass das Phenylsulfoxyd sich aus Benzolsulfinsäure und der hypothetischen Verbindung $C_6H_5.SOH$ unter Wasserabspaltung bilde. Eine solche Wasserabspaltung könnte immerhin noch zur Formel eines Benzolthiolsulfonsäurephenylesters führen:



¹⁾ Ann. d. Chem. 145, 318.

²⁾ Diese Berichte 36, 109 Anm. [1903].

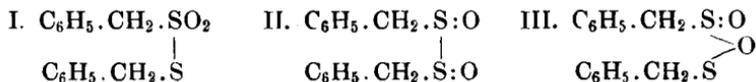
Diese Wasserabspaltung könnte aber auch nach den folgenden Richtungen verlaufen:



oder



Uebertragen wir diese Formulirung auf das Benzyl-disulfoxyd, so kämen wir zu den drei Formeln:

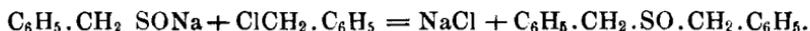


Um eine Entscheidung zwischen diesen drei Formeln herbeizuführen, haben wir das Benzylsulfoxyd mit Kalilauge und Benzylchlorid gekocht; die durch diese Behandlung eingeleitete Reaction lieferte ziemlich glatt zwei neutrale Producte, nämlich Benzylsulfon, $\text{C}_7\text{H}_7\text{.SO}_2\text{.C}_7\text{H}_7$, und Benzylsulfoxyd, $\text{C}_7\text{H}_7\text{.SO.C}_7\text{H}_7$.

Das Benzylsulfon verdankt seine Entstehung zweifellos der bei der Spaltung gebildeten Benzylsulfinsäure:



Das Benzylsulfoxyd dürfte analog seine Entstehung der intermediär gebildeten Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.SOH}$ verdanken:



Dieses Ergebniss spricht zuuächst für die oben erwähnte Annahme Hinsberg's, nach welcher das analoge Phenylsulfoxyd aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{.SOH}$ und Benzolsulfinsäure entstanden sein sollte. Dies Ergebniss scheint auch gegen die oben aufgestellte Formel I zu sprechen. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung sollte wohl durch Alkali zu benzylsulfonsaurem Natrium und Benzylmercaptan verseift werden. In Gegenwart von Benzylchlorid musste letzteres Benzylsulfid $\text{C}_7\text{H}_7\text{.S.C}_7\text{H}_7$ liefern. In dem Reactionsproduct wurde aber weder die Sulfosäure, noch das Sulfid gefunden.

Zwischen den Formeln II und III lässt die Spaltung in Sulfon und Sulfoxyd allerdings keine Entscheidung zu. Immerhiu dürfte die Leichtigkeit, mit welcher die Spaltung vor sich geht, besser durch die Formel III, als durch die Formel II erklärt werden. Zudem hat die Formel III eines Anhydrids der Benzylsulfonsäure mit dem hypothetischen Benzylsulhydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.SOH}$, den Vorzug, eine Analogie in der Formel der hydroschwefligen Säure zu finden.

Da bei der Zersetzung der Benzylsulfinsäure im Vacuum neben Benzylsulfoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.SO—})_2$, noch Benzaldehyd und Schweflig-

säureanhydrid gefunden wurden, lässt sich denken, dass ihre Zersetzung folgendermaassen vor sich geht:



Diese Reaction vollzieht sich übrigens rascher in der Wärme und bei Gegenwart von Säuren.

Beschreibung der Versuche.

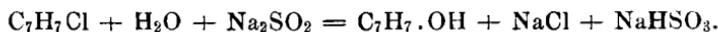
Benzyl-sulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Barbaglia hat durch Oxydation von Benzyl-disulfid Benzylsulfonsäure erhalten¹⁾ und sie als Kaliumsalz isolirt. Köhler liess schweflig-saures Kalium und Benzylchlorid auf einander in concentrirter Lösung einwirken und erhielt so gleichfalls benzylsulfonsaures Kalium²⁾.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschliesslich das Verfahren von Böhler benutzt, nur verwendete man statt des Kaliumsulfits Natriumsulfit.

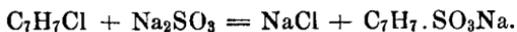
Lässt man das Benzylchlorid statt auf eine concentrirte Lösung von Alkalisulfit auf eine verdünnte, wässrige Lösung einwirken, so erhält man kein oder fast kein sulfonsaures Salz, sondern hauptsächlich Benzylalkohol und Dibenzyläther.

In diesem Falle wirkt das Alkalisulfit lediglich als verseifendes Mittel. Diese Reaction kann man in folgender Weise formuliren:



Steigert man aber die Concentration der Sulfitlösung nach der Vorschrift von Böhler so weit als möglich, so steigt die Ausbeute an sulfonsaurem Salz bis auf 85.8 pCt.

Verwendet man endlich als Lösungsmittel für das Alkalisulfit statt reinen Wassers ein ebenso grosses Volumen an 10-procentiger Natronlauge, so steigt die Ausbeute abermals, und zwar bis auf 97 pCt., d. h. die Reaction verläuft nahezu quantitativ nach der Gleichung:



Als Darstellungsverfahren hat sich das folgende am besten bewährt: 250 g krystallisirtes, fein gepulvertes Natriumsulfit werden mit 125 g Benzylchlorid und 200 ccm 10-procentiger Natronlauge $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wird sofort mit Wasserdampf destillirt und so überschüssiges Benzylchlorid und der Alkohol entfernt. Der Rückstand wird in einer Schale concentrirt. Beim Abkühlen scheidet sich das benzylsulfonsaure Natrium in Schuppen aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch weiteres Einengen noch etwas Material. Das sulfonsaure Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt; es krystallisirt mit einem Molekül Wasser, verwittert aber leicht an der Luft.

¹⁾ Diese Berichte 5, 687 [1872]. ²⁾ Ann. d. Chem. 154, 50.

0.2557 g Sbst. verloren bei 100° 0.0214 g H₂O.

C₇H₇SO₃Na + H₂O. Ber. H₂O 8.49. Gef. H₂O 8.37.

0.1142 g Sbst. (wasserfrei): 0.0423 g Na₂SO₄.

C₇H₇SO₃Na. Ber. Na 11.85. Gef. Na 12.01.

Da das Natriumsalz der Benzylsulfonsäure in Wasser und besonders in Alkohol schwer löslich ist und aus letzterem Mittel sehr schön krystallisirt, so kann es gut zum Nachweis der Benzylsulfonsäure dienen.

Beim Aufbewahren in einem geschlossenen Gefässe zersetzt sich das benzylsulfonsaure Natrium in geringem Maasse unter Bildung von Benzaldehyd. Zur Identificirung des Benzaldehyds wurde ein mehrere Wochen altes Präparat mit Aether ausgeschüttelt und die abfiltrirte Lösung mit Phenylhydrazin behandelt. Beim Eindampfen der Lösung ergab sich reines Benzal-phenylhydrazin vom Schmp. 157°.

Auch bei der trocknen Destillation des benzylsulfonsauren Natriums entweicht zunächst Benzaldehyd neben etwas Schwefligsäure; bei weiterer Temperatursteigerung entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es gehen in das Destillat Benzoësäure, Stilben, Schwefel und etwas Thionessal über.

Benzylsulfon-chlorid.

Das Benzylsulfonchlorid wurde nach den Angaben von v. Pechmann¹⁾ aus benzylsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid dargestellt und schmilzt in Uebereinstimmung mit jenen Angaben bei 92—93°. Zur Controlle der Reinheit des Präparates wurden sein Chlor- und Schwefel-Gehalt bestimmt.

0.1035 g Sbst.: 0.1301 g BaSO₄ und 0.0767 g AgCl.

C₇H₇SO₂Cl. Ber. S 16.78, Cl 18.62.

Gef. » 17.26, » 18.32.

Mit Ammoniumcarbonat setzt sich das Sulfonchlorid zu Benzylsulfonamid, C₆H₅.CH₂.SO₂.NH₂, um. Benzylsulfonamid wird aus Aether krystallisirt und schmilzt rein (in Uebereinstimmung mit den Angaben v. Pechmann's) bei 105° (Otto und Lüders haben 102° angegeben).

0.1289 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 752 mm).

C₇H₇.SO₂.NH₂. Ber. N 8.18. Gef. N 8.29.

Durch Erwärmen des Benzylsulfonchlorids mit aromatischen Aminen und darauffolgende Behandlung mit Alkali und Säure wurden eine Reihe von substituirten Amidn erhalten:

Benzylsulfon-anilid, C₆H₅.CH₂.SO₂.NH.C₆H₅, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 103.5°.

0.1345 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₃H₁₃SO₂N. Ber. N 5.66. Gef. N 5.93.

¹⁾ Diese Berichte 6, 534 [1873].

Benzylsulfon-*p*-toluidid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, weisse Prismen aus verdünntem Alkohol; Schmp. 113°.

0.1270 g Sbst.: 6.2 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{14}H_{15}SO_2N$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.46.

Benzylsulfon-*o*-phenetidid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$, weisse Prismen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 85°.

0.1370 g Sbst.: 6.3 ccm N (26°, 745 mm).

$C_{15}H_{17}O_3SN$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.98.

Benzylsulfinsaures Natrium, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2Na$.

25 g reines Benzylsulfonchlorid werden in einem Kolben bei Gegenwart von 500 g Alkohol durch 12 g reinen Zinkstaub reducirt. Das Hinzufügen des Metalles geschieht unter tüchtigem Umrühren bei möglichst niedriger Temperatur, um das Aufkochen zu vermeiden und dadurch die Bildung von Dibenzylsulfon einzuschränken. Es bildet sich zunächst ein weisser Niederschlag, hierauf wird der Kolben einige Minuten zum Kochen erhitzt und solange Soda zugesetzt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen noch alkalisch reagirt. Die Flüssigkeit wird kochend abfiltrirt, der Filtrerrückstand ein paar Mal mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der organischen Substanzen ausgekocht.

Im Rückstand bleiben Zink und Zinkverbindungen, das Filtrat, welches die Natriumsalze enthält, wird im Vacuumapparat zur Trockne abdestillirt.

Das Destillat enthält Benzaldehyd, welcher durch Ueberführung in sein Phenylhydrazon charakterisirt wurde. Zieht man den Trockenrückstand mit heissem Alkohol aus, so bleiben Soda, Kochsalz und schwefligsaures Natrium ungelöst, während die organischen Verbindungen in Lösung gehen. Diese Lösung wird im Vacuum bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, wobei nur das benzylsulfinsaure Natrium in Lösung geht. Das zurückbleibende Benzylsulfon wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigt den Schmp. 150°.

0.1563 g Sbst.: 0.1483 g $BaSO_4$.

Benzylsulfon, $(C_7H_7)_2SO_2$. Ber. S 13.0. Gef. S 13.2.

Das benzylsulfinsaure Natrium wird durch Eindampfen in vacuo gewonnen. An der Luft oxydirt sich das Salz leicht zu sulfonsaurem Salz.

0.2135 g Salz: 0.0859 g Na_2SO_4 .

$C_7H_7SO_2Na$. Ber. Na 12.92. Gef. Na 13.04.

Eine kleine Probe des Salzes entfärbt Jodlösung, aber nicht Indigo. Wie schon Otto und Lüders angegeben haben, zersetzt sich das Salz mit starken Säuren unter Entwicklung von Schweflig-

säureanhydrid und unter Bildung von Benzaldehyd. Zum Beweis, dass wirklich sulfinsaures Salz vorliegt, wurden aus diesem Salz das Methyl- und Aethyl-Benzylsulfon dargestellt.

Methyl-benzyl-sulfon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$.

Benzylsulfinsaures Natrium wird in wässriger Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Jodmethyl unter Zusatz von Natriumhydroxyd einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die kalte Lösung wird ausgeäthert, der Aether verdampft. Aus Wasser krystallisirt das Sulfon in langen Nadeln. Schmp. 127° .

0.1124 g Sbst.: 0.2331 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.1170 g Sbst.: 0.1617 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}SO_2$. Ber. C 56.47, H 5.88, S 18.82.
Gef. » 56.56, » 5.77, » 18.97.

Benzyl-äthyl-sulfon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf benzylsulfinsaures Natrium erhalten. Die Darstellungsweise ist vollständig analog derjenigen des oben beschriebenen Präparats. Dies Sulfon krystallisirt in Schuppen oder Nadeln aus Wasser. Schmp. 84° .

0.1854 g Sbst.: 0.3998 g CO_2 , 0.1058 g H_2O . — 0.1031 g Sbst.: 0.1325 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 58.80, H 6.52, S 17.39.
Gef. » 58.75, » 6.38, » 17.65.

Benzylsulfinsaures Blei, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot Pb \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Benzylsulfinsaures Natrium wird in wässriger Lösung mit Bleiacetat solange versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Durch Zusatz von Alkohol wird die Fällung vollständig; nach längerem Stehen wird der weisse Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wird in verdünnter, kochender Essigsäure aufgelöst, abfiltrirt, mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und sich selbst überlassen. So fällt das Bleisalz in rosettenartig angeordneten Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen werden. — Die Analyse des Bleisalzes hat noch nach 5-maligem Umkrystallisiren einen zu hohen Bleigehalt ergeben, woraus man vielleicht auf die Gegenwart von etwas basischem Salz schliessen kann.

Dass diese Substanz trotz des zu hoch gefundenen Bleigehalts als Bleisalz der Sulfinsäure anzusehen ist, ergibt sich daraus, dass es Jod entfärbt und noch rascher als das benzylsulfinsaure Natrium mit Jodmethyl oder Jodäthyl die entsprechenden Sulfone liefert.

Benzyl-sulfinsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$.

Möglichst reines, in Wasser suspendirtes, benzylsulfinsaures Blei wird mit Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfällung des Bleies behandelt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser und schliesslich mit Alkohol ausgewaschen. Sämmtliche Filtrate werden

vereinigt und im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft. Dabei wird ein in sehr langen Nadeln krystallisirtes Product neben Benzaldehyd und Schwefligsäureanhydrid erhalten. Diese Nadeln lösen sich nicht mehr vollständig in Wasser auf. Der in Wasser lösliche Theil reagirt sauer, entfärbt stark Jod und liefert auch mit Jodmethyl und Alkali Benzylmethylsulfon vom Schmp. 127°. Die wässrige Lösung wird wiederum zur Trockne eingedampft, wobei sich abermals ein in Wasser unlöslicher Theil, sowie Benzaldehyd und Schwefligsäureanhydrid bilden. Erwärmung befördert die Bildung des unlöslichen Productes. Von einer Analyse der Benzylsulfinsäure musste angesichts ihrer Unbeständigkeit abgesehen werden. Dass dieser Stoff die Benzylsulfinsäure war, wurde dadurch bewiesen, dass er, mit Jodmethyl und Natronlauge gekocht, Benzylmethylsulfon lieferte.

Benzyl-disulfoxyd, $C_{14}H_{14}S_2O_2$.

Der in Wasser unlösliche Antheil krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 108°.

0.1406 g Sbst.: 0.3107 g CO_2 , 0.0624 g H_2O . — 0.1004 g Sbst.: 0.1668 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}S_2O_2$. Ber. C 60.40, H 5.03, S 23.00.
Gef. » 60.26, » 4.96, » 22.91.

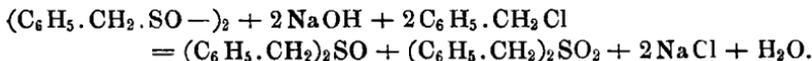
0.1073 g Sbst. brachten in 10 g Naphtalin eine Erniedrigung von 0.27° hervor.

Ber. Mol.-Gew. 278. Gef. Mol.-Gew. 277.

Das Benzylidisulfoxyd reagirt neutral, entfärbt Jod nicht, liefert aber mit Jodmethyl und Natronlauge wie die Sulfinsäure Benzylmethylsulfon, welches durch seinen Schmelzpunkt 127° und eine Schwefelbestimmung (ber. S 18.82, gef. S 18.93) identificirt wurde.

Zur Bestimmung der Constitution der neuen Verbindung werden 2 g Benzylidisulfoxyd mit 2 g Natronlauge und einem Ueberschuss von Benzylchlorid in alkoholischer Lösung so lange gekocht, bis das abgesetzene Kochsalz nicht mehr zunimmt.

Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Man filtrirt vom Kochsalz ab, vertreibt mittels Wasserdampf den Alkohol und das überschüssige Benzylchlorid und dampft die rückständige wässrige Lösung ein. Aether entzieht dem Trockenrückstand Benzylsulfon, $(C_7H_7)_2SO_2$, welches durch seinen Schmelzpunkt 151°, einen Mischschmelzpunkt mit einem auf gewöhnlichem Wege hergestellten Präparat und durch eine Schwefelbestimmung identificirt wurde.

0.1116 g Sbst.: 0.1078 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄SO₂. Ber. S 13.00. Gef. S 13.26.

Der mit Aether gewaschene Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dadurch wird das überschüssige Alkali neutralisirt und gelöst; unlöslich bleibt eine geringe Menge organischer Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 128° schmilzt. Obwohl das Benzylsulfoxyd nach allen Angaben bei 133° schmilzt, ist unsere Substanz trotz des etwas zu niedrig gefundenen Schmelzpunktes mit Benzylsulfoxyd identisch. Dies geht sowohl aus dem Ergebniss einer Bestimmung des Mischschmelzpunktes, der bei 130° gefunden wurde, als ganz besonders aus der folgenden Analyse hervor.

0.1206 g Sbst.: 0.3216 g CO₂, 0.063 g H₂O.

C₁₄H₁₄SO. Ber. C 73.04, H 6.08.

Gef. » 72.62, » 5.25.

Benzylsulfonsaures Natrium und Benzylsulfid, nach welchem eigens gefahndet wurde, sind in dem Product der eben beschriebenen Reaction nicht vorhanden.

522. Emil Fromm und José de Seixas Palma: Die Oxyde des Schwefelwasserstoffes.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.,
Abtheilung der philosophischen Facultät.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Wenn man die Schwefelsäure als das sauerstoffreichste Oxyd des Schwefelwasserstoffes betrachtet, so sollte man erwarten, dass noch die sauerstoffärmeren Oxyde



existiren.

H₂SO₃ ist bekanntlich die schweflige Säure, ist aber auch die Muttersubstanz der Sulfonsäuren R.SO₃H. H₂SO₂ ist bisher in freiem Zustande nicht bekannt. Nach einem Vorschlag von Bernthsen¹⁾ soll diese hypothetische Substanz Sulfoxylsäure genannt werden. Auch Salze der Sulfoxylsäure sind bisher nicht isolirt worden, wohl aber complicirtere, anorganische Verbindungen, die Hydrosulfite, z. B. Na₂S₂O₄, und eine grosse Reihe organischer Derivate der Sulfoxylsäure, nämlich die Sulfinsäuren k.SO₂H, die Sulfone

¹⁾ Diese Berichte 38, 1048 [1905].