

heisser, verdünnter Natronlauge und fällte den Oxykörper aus der rosenrothen, prächtig fluorescirenden Lösung mit Essigsäure. Die ausgefallenen rothen Flocken gaben nach dem Umkrystallisiren aus Pyridin schöne, metallglänzende Prismen des Oxyrosindons (Naphtosafuranols).

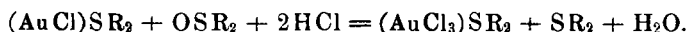
610. F Herrmann: Ueber spaltende Wirkung des Chlorwasserstoffs.

[Mitth. a. d. Techn.-chem. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingeg. am 31. October 1906; vorgetr. in der Sitzung am 22. October vom Verf.)

Bei der Herstellung complexer Goldverbindungen aus Aurichlorid und organischen Sulfoxiden war erkannt worden, dass beim Uebergang der höheren Verbindungsstufe des Goldes in die niedrigere, wobei Chlor sich abspaltet, das im Ueberschuss zugesetzte organische Sulfoxid unter Mitwirkung des vorhandenen Wassers in das Sulfoxid verwandelt wird:



Es zeigte sich, dass diese Reaction umkehrbar ist, wenn man die complexe Auroverbindung in einem indifferenten Lösungsmittel bei Gegenwart von Sulfoxid mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt:



Das Sulfoxid verhält sich also dem Chlorwasserstoff gegenüber wie ein Superoxyd¹⁾.

Wie das zunächst benützte Dibenzylsulfoxid verhielt sich auch das auf ganz verschiedenem Wege (durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid) hergestellte Diphenylsulfoxid, $\text{OS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ein quantitativ angestellter Versuch ergab Folgendes: Aus der Chloroformlösung von 5.50 g der Verbindung $(\text{AuCl})\text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ und 1.20 g Diphenylsulfoxid wurden durch Einleiten von Chlorwasserstoff 4.30 g der schwer löslichen intermediären Auriverbindung $(\text{AuCl}_2)\text{S}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ (berechnet 5.37 g) erhalten. In dem Filtrat war Diphenylsulfoxid nicht mehr nachzuweisen; dieses war in Phenylsulfid verwandelt worden, welches aus Aether als gelbes Oel erhalten wurde²⁾.

Es lag nahe, dieses Verhalten der Sulfoxide gegen die Auroverbindung auch gegen andere leicht oxydirbare Substanzen zu prüfen.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2823 [1905]. ²⁾ Daselbst S. 2824.

Als solche wurden Hydrochinon und die Leukobase des Bittermandelölgrüns gewählt. Allein beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gemischte Lösung der Sulfoxyde und der genannten Körper (Lösungsmittel Chloroform oder Benzol) zeigte sich keine Spur einer oxydierenden Wirkung. Die durch Chlorwasserstoff unter den oben gekennzeichneten Verhältnissen hervorgebrachte intermolekulare Reaction ist also nicht im Stande, irgend welche chemische Umsetzungsarbeit zu leisten, sondern beschränkt sich auf die Entstehung einer Additionsverbindung.

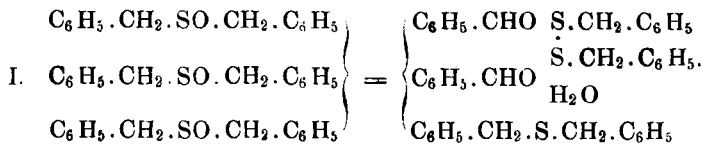
Dagegen findet bei Abwesenheit der Auroverbindung bei Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Dibenzylsulfoxyd eine bemerkenswerthe intramolekulare Reaction statt, die in einem Spaltungsvorgange besteht, an welchem mehrere Molekeln ungleichartig theilnehmen. Nur das genannte Sulfoxyd, nicht das Diphenylsulfoxyd, welches von Chlorwasserstoff nicht verändert wird, erleidet diese Spaltung.

Wird ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffs in die Chloroformlösung des Dibenzylsulfoxyds nur kurze Zeit eingeleitet, so trübt sich die klare Lösung nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur durch Ausscheidung von Wasser, das sich bald in deutlich erkennbaren Tröpfchen an der Oberfläche ansammelt. Man leitet um die Reaction zu vollenden, noch kurze Zeit Chlorwasserstoff ein und lässt nach längerem Stehen das Chloroform verdunsten, wobei eine stark nach Benzaldehyd riechende, breiige Krystallmasse hinterbleibt. Von dieser kann der Benzaldehyd durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von saurem Natriumsulfit abgetrennt und in bekannter Weise aus der Lösung abgeschieden werden. Die vom Benzaldehyd befreite, im Exsiccator getrocknete Krystallmasse kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol, wobei neben flachen Prismen rhombische oder sechsseitige Tafeln auftreten, und durch sorgfältige Auslese in zwei Bestandtheile getrennt werden. Die flachen Prismen erweisen sich als Dibenzyldisulfid, $C_7H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_7H_7$, vom Schmelzpunkt 70° (etwas herabgedrückt durch Spuren von anhaftendem $C_7H_7 \cdot S \cdot C_7H_7$), die charakteristischen Tafeln als Dibenzylsulfid, $C_7H_7 \cdot S \cdot C_7H_7$, vom Schmelzpunkt 49° . Dibenzylsulfoxyd, welches durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol leicht hätte nachweisbar sein müssen, war nicht mehr vorhanden.

Benzaldehyd und Dibenzylsulfid sind auch von Fromm und Achert¹⁾ als Producte der trocknen Destillation des Dibenzylsulfoxydes aufgefunden worden.

¹⁾ Diese Berichte 36, 544, 545 [1903].

Die einfachste Gleichung, durch welche die beschriebene Spaltung des Dibenzylsulfoxyds ausgedrückt wird, würde die folgende sein:



Hiernach würden 3 Mol. Dibenzylsulfoxyd in 2 Mol. Benzaldehyd und je 1 Mol. Dibenzylsulfid, Dibenzylsulfid und Wasser gespalten werden. Für die Annahme, dass die Spaltung auch quantitativ im Sinne der aufgestellten Gleichung verläuft, möge als Stütze dienen, da s keines der kohlenstoffhaltigen Spaltungsproducte, welche in annähernd gleichen Gewichtsmengen auftreten müssten, in untergeordneter Menge beobachtet wurde.

Da die Elemente des spaltenden Agens, des Chlorwasserstoffes, sich an dem Aufbau der Spaltungsproducte nicht betheiligen, so gewinnt es den Anschein als ob die Reaction auf katalytischer Wirkung beruhte. Bei dieser Erklärung des Vorganges ist nicht einmal die Annahme nöthig, dass bestimmte Mengen von Chlorwasserstoff im Stande seien, unbegrenzte Mengen von Dibenzylsulfoxyd katalytisch zu spalten, da durch Absorption des Chlorwasserstoffs durch das bei der Reaction entstehende Wasser der katalytischen Wirkung nach einiger Zeit ein Ziel gesetzt würde.

Indessen haben weitere Versuche zu einer anderen und verständlicheren Auffassung des Vorgangs geführt.

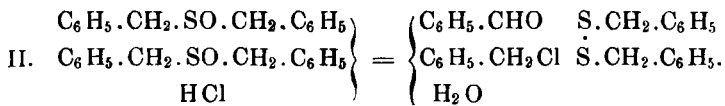
Wird in eine Lösung von 8 g Dibenzylsulfoxyd in 100 g Chloroform andauernd ein mässiger Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet, so findet nach Verdrängung der Luft aus dem Entwicklungsgefäss eine deutliche Absorption des Gases in der Flüssigkeit statt, wobei ein eingesenktes Thermometer von 20° auf 40° steigt. Das Einleiten des Gases wurde fortgesetzt, bis die Absorption aufhörte und das Thermometer zu fallen begann.

Nach Verlauf von etwa einer Viertelstunde wurde ohne äusseren Anlass aus dem verschlossenen hingestellten Gefässe der Stopfen mit Heftigkeit herausgeschleudert, der klare Inhalt gerieth durch das entweichende Chlorwasserstoffgas in wallende Bewegung und trübte sich augenblicklich durch ausgeschiedenes Wasser. Die stürmisch eintretende Reaction ist, wie bei einem anderen Versuche ausdrücklich festgestellt wurde, von einer Erhöhung der Temperatur nicht begleitet. Die Untersuchung des nach Verdunstung des Chloroforms bleibenden Rückstandes ergab das Vorhandensein derselben Spaltungsproducte, die oben beschrieben sind, nur war neben dem Geruch des Benzaldehydes

auch der scharfe, charakteristische Geruch des Benzylchlorids wahrnehmbar. Nach Abtrennung des Benzaldehyds konnten jedoch nur sehr geringe Mengen von Benzylchlorid isolirt werden.

Das Benzylchlorid verdankt seine Entstehung einer Spaltung des Dibenzylsulfoxydes, bei welcher das spaltende Agens selbst an der Bildung der Reactionsproducte theilnimmt.

Die einfachste Gleichung, nach welcher diese Reaction erfolgt, ist:



Jedoch erfolgt die Spaltung des Dibenzylsulfoxyds im Hinblick auf das nur in ganz geringer Menge nachweisbare Benzylchlorid nur in ganz untergeordnetem Maasse nach der Gleichung II. Nur durch das Uebermaass des vorhandenen Chlorwasserstoffs wird diese Spaltung eingeleitet.

Die unter Temperaturerhöhung erfolgende Absorption des Chlorwasserstoffs bei den beschriebenen Versuchen lässt auf die Bildung eines labilen, in Chloroform löslichen Additionsproductes von Chlorwasserstoff und Dibenzylsulfoxyd schliessen. Es gelang auch, dieses Additionsproduct in Substanz zu fassen. Wird in eine kalt gesättigte, mit Eis gekühlte Lösung des Dibenzylsulfoxyds in Benzol (das Sulfoxyd ist in Benzol viel schwerer löslich als in Chloroform) ein langsamer Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet, so bemerkt man alsbald das Entstehen feiner, weisser Nadeln, die sich rasch so vermehren, dass die Flüssigkeit eine breiartige Beschaffenheit annimmt. Der erhaltene Krystallbrei wird durch schnelles Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und nach dem Auswaschen mit abgekühltem Benzol im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin getrocknet. Die trocknen, weissen Krystallnadeln halten sich bei Abschluss von Feuchtigkeit, wie es scheint, längere Zeit unverändert.

Durch den Nachweis der Existenz dieses Additionsproductes lässt sich die eigenartige Spaltung, welche das Dibenzylsulfoxyd durch Chlorwasserstoff erleidet, in einfacher Weise erklären. Durch den Eintritt von Chlorwasserstoff in die Molekel des Dibenzylsulfoxyds werden die normalen Verbindungsverhältnisse des Atomcomplexes gelockert. Diese Lockerung der Verbindungsverhältnisse führt schliesslich durch das zwischen Chlorwasserstoff und Wasser bestehende Vereinigungsstreben zu einem Zerfall des Atomcomplexes. Da die Bildung von Wasser durch den Zerfall einer Molekel nicht in normaler Weise stattfinden kann, so erstreckt sich die Reaction auf mehrere Atomcomplexe gleichzeitig, welche in verschiedener Weise

afficirt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff nicht an das Sauerstoffatom, sondern an das Schwefelatom des Sulfoxydes stattfindet.

Die Veröffentlichung dieser Untersuchung in so unfertigem Zustande möge ihre Entschuldigung finden in dem Umstande, dass der Verfasser in Folge einer Aenderung seiner Lebensverhältnisse nicht in der Lage ist, die begonnene Arbeit weiterzuführen und zum Abschluss zu bringen. Diese Weiterführung der Untersuchung ist jedoch von befreundeter Seite in Aussicht gestellt.

611. W. Herz und Bruno Mylius:

Die Geschwindigkeit der Addition von Brom an Zimmtsäure.

(Eingegangen am 6. November 1906.)

Wir beabsichtigen, die Geschwindigkeit der Addition von Halogenen an Doppelbindungen zu studiren und dabei den Einfluss verschiedener Lösungsmittel und Katalysatoren zu berücksichtigen. Wir gedenken, als Abschluss dieser Versuche die bekannte Fettbestimmungsmethode durch Jodaddition vom physiko-chemischen Standpunkte zu untersuchen.

Als erstes Beispiel haben wir die Addition von Brom an Zimmtsäure gewählt. Nach Fittig und Binder¹⁾ bildet sich durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff eine Dibromhydrozimmtsäure: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH + Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$. Derselbe Vorgang spielt sich auch in Chloroform-Lösung ab, in der wir die ersten reactionskinetischen Versuche anstellten.

Das zu diesen Versuchen benutzte Chloroform stellten wir aus Kahlbaum'schem reinstem Präparat her, indem dieses mehrere Tage über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt wurde. Die Zimmtsäure (von Kahlbaum bezogen) wurde mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und besass den Schmp. 133°. Das Brom wurde von Kahlbaum als reines Brom bezogen und zur Reinigung ausfrieren gelassen²⁾.

Die Versuchsanordnung war derart, dass Zimmtsäurelösungen von bestimmtem Gehalt in Chloroform in einem grossen ausgezogenen Reagensglase mit titrirten Lösungen von Brom in Chloroform versetzt wurden, worauf die Reagensgläser zugeschmolzen und in den auf 25°

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 140.

²⁾ Siehe L. Bruner, Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 514.