

546. Emil Fromm: Über die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.,
Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Die niedersten Oxyde des Schwefelwasserstoffs sind das Schwefelhydrat, H_2SO , und die Sulfoxylsäure, $H_2SO_2^1)$.

Das Schwefelhydrat ist weder frei, noch in irgend einer anorganischen Verbindung bekannt. Derivate desselben sind die allbekanntesten Sulfoxyde $R.SO.R_1$ und die hypothetischen Verbindungen $R.SOH$, deren Existenz mehrfach angenommen, aber noch nie mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. In Gemeinschaft mit A. Roesicke wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Verbindungen $R.SOH$ zu gewinnen und zu isolieren; diese Versuche sind im ersten Teil der folgenden Abhandlung beschrieben.

Auch die Sulfoxylsäure ist bisher in freiem Zustand noch nicht erhalten worden. Komplizierte Salze der Sulfoxylsäure (und der schwefligen Säure) sind die Hydrosulfite. Ein einfaches Salz der Sulfoxylsäure, nämlich das Zinksulfoxylat, $ZnSO_2$, habe ich gemeinsam mit Palma²⁾ mit Hilfe von Benzylchlorid als Reagens nachgewiesen, aber nicht isoliert. Nähere Studien dieser Reaktion und der Derivate der Sulfoxylsäure, insbesondere der Aldehyd- und Keton-Sulfoxylate finden sich im zweiten Teil der folgenden Abhandlung. Diese Versuche wurden gemeinsam mit O. Gaupp ausgeführt.

Gemeinsam mit A. Roesicke: Derivate des Schwefelhydrats, H_2SO . — Alle organischen Disulfide mit benachbarten Doppel-

bindungen der allgemeinen Formel:
$$\begin{array}{c} X:C.S.S.C:Y \\ R \quad R_1 \end{array}$$
, zerfallen durch

Wasser, Alkalien und Amine unter Abspaltung von elementarem

Schwefel³⁾, z. B.:
$$\begin{array}{c} X:C.S.S.C:Y + H_2O = S + X:C.SH + HO.C:Y \\ R \quad R_1 \quad R \quad R_1 \end{array}$$

und
$$\begin{array}{c} X:C.S.S.C:Y + NH_3 = S + X:C.SH + H_2N.C:Y \\ R \quad R_1 \quad R \quad R_1 \end{array}$$

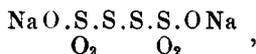
Aus Angaben, die von Kessler⁴⁾ und von Klobukow⁵⁾ herühren, und die das Natriumtetrathionat betreffen, konnte man

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3317 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3321 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **348**, 144 [1906]; **356**, 178 [1907]; **361**, 302 [1908].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **47**, 33. ⁵⁾ Diese Berichte **18**, 1871 [1885].

schließen, daß die Abspaltbarkeit von Schwefel auch bei den anorganischen Disulfiden mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen zu beobachten sein würde. Beide genannten Autoren geben an, daß das Tetrathionat mit Wasser leicht Schwefel abspalte. Das Natriumtetrathionat:



ist aber ein Disulfid mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen. Den eben erwähnten Angaben stehen allerdings Beobachtungen von Fordos und Gelis¹⁾, sowie von A. Gutmann²⁾ entgegen, welche bei der Spaltung des Tetrathionats mit Alkali Thiosulfat und Sulfit, bei konzentrierter Lauge auch Sulfid erhalten. Indessen dürfte es wohl kaum zweifelhaft sein, daß von diesen Autoren zum Teil bereits sekundäre Umsetzungsprodukte beobachtet worden sind.

Aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen geht ohne Zweifel hervor, daß Tetrathionat sowohl beim Kochen mit Wasser als auch beim Kochen mit alkalischem Wasser unter Abspaltung von elementarem Schwefel, also ganz wie die organischen Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen, zerfällt. Es ist zwar bisher nicht möglich gewesen, diesen Zerfall so zu leiten, daß er durchaus quantitativ verläuft, auch führen nicht sämtliche Resultate zu eindeutigen Gleichungen: zweifellos ist aber, daß bei all den erwähnten Reaktionen elementarer Schwefel abgespalten wird.

Darstellung des Natriumtetrathionats.

Das tetrathionsaure Natrium wurde nach der Vorschrift von N. v. Klobukow³⁾ aus dem thioschwefelsauren Natrium durch Oxydation mit Jod dargestellt. Das tetrathionsaure Natrium krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser. Diese Tatsache ist nicht überall in der Literatur klar ersichtlich, jedoch findet sich diese Angabe bei Sonstadt⁴⁾ und Villier⁵⁾. Um der Zusammensetzung des Salzes ganz sicher zu sein, wurde es analysiert.

0.1263 g Sbst.: 0.3832 g BaSO₄. — 0.0604 g Sbst.: 0.1850 g BaSO₄. —
0.3243 g Sbst.: 0.9746 g BaSO₄. — 0.2398 g Sbst.: 0.1123 g Na₂SO₄. —
0.1118 g Sbst.: 0.0516 g Na₂SO₄. — 0.2972 g Sbst., bei 110° getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0.0351 g.

Na₂S₄O₆ + 2H₂O. Ber. S 41.83, Na 15.03, H₂O 11.77.
Gef. » 41.66, 42.05, 41.26, » 15.19, 14.97, » 11.80.

1) Ann. d. Chem. **44**, 227.

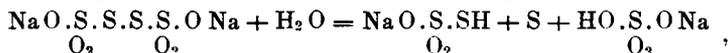
2) A. Gutmann, diese Berichte **40**, 3614 [1907].

4) Diese Berichte **18**, 1871 [1885]. 3) Chem. News **26**, 98.

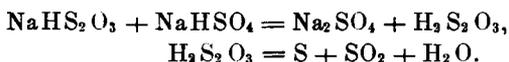
5) Compt. rend. **108**, 402.

Natriumtetrathionat und Wasser.

Folgt das Natriumtetrathionat als Disulfid mit beiderseits benachbarten Doppelbindungen den oben erwähnten, von Fromm aufgestellten Regeln, so sollte es nach der Gleichung:



zerfallen. Es ist ganz klar, daß primäres Natriumthiosulfat und primäres Natriumsulfat sich in sekundäres Sulfat und freie Thioschwefelsäure umsetzen müssen, und daß die Thioschwefelsäure dabei in Schwefel, Schwefligsäure und Wasser zerfällt:

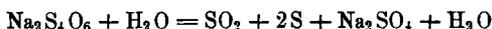


So würde theoretisch die Gesamtgleichung der Reaktion die folgende sein:



In der Tat entspricht das quantitative Ergebnis des folgenden Versuchs ungefähr dieser Ansicht.

1.5012 g Natriumtetrathionat, entsprechend 1.3256 g entwässertem Salze, wurden mit Wasser in einer Schale wiederholt zur Trockne eingedampft. Der hierbei ausgeschiedene Schwefel wog 0.2466 g. Nach der Gleichung:



war zu erwarten:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
S 0.3148 g	0.2466 g	78.34%.

2.9982 g Natriumtetrathionat, entsprechend 2.6450 g wasserfreiem Salz, wurden bei einem in gleicher Weise angestellten Versuche angewandt. Es wurden gefunden 0.4852 g Schwefel. Das Filtrat vom Schwefel wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt. Hierbei wurden gefunden 2.1426 g BaSO₄, die 1.3040 g Na₂SO₄ entsprechen würden. Legt man die obige Gleichung zugrunde, so ergibt sich:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
S 0.6281 g	0.4852 g	77.25%.
Na ₂ SO ₄ 1.3927 »	1.3040 »	93.63 »
2.0208 g	1.7892 g	

Es ist wohl selbstverständlich, daß in einem solchen Fall die Ausbeute an Schwefel nicht mit der Schärfe einer quantitativen Analyse bestimmt werden kann, und daß, wie sich auch aus der Ausbeute an Sulfat ergibt, die Reaktion nicht absolut bis zu Ende gegangen ist.

Natriumtetrathionat und Ammoniak.

Wie oben auseinandergesetzt worden ist, sollte der Zerfall des Tetrathionats durch Wasser außer elementarem Schwefel Sulfat und Thiosulfat liefern und das letztere in einer sekundären Reaktion in freie Thioschwefelsäure, d. h. in Schwefel, Schwefligsäure und Wasser, zerfallen. Die sekundäre Reaktion wird dadurch verschuldet, daß das Reaktionsprodukt sauer wird. Man konnte hoffen, den Eintritt der sekundären Reaktion dadurch zu verhindern, daß man das Reaktionsprodukt von vornherein alkalisch machte.

Deshalb wurden 1.7556 g Natriumtetrathionat, entsprechend 1.5490 g kristallwasserfreiem Salz, mit verdünntem Ammoniak wiederholt zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und vom Schwefel abfiltriert. Der gefundene Schwefel wog 0.3604 g. Das Filtrat vom Schwefel wurde zu folgenden Bestimmungen verwandt: Zuerst wurde eine Titration mit Jod vorgenommen. Für $\frac{1}{10}$ der Lösung wurden 0.9 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht, das entspricht 0.1332 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ in der Gesamtmenge. Die eine Hälfte des Filtrats vom Schwefel wurde mit Salzsäure angesäuert; hierbei schied sich nach kurzer Zeit eine Trübung aus, welche vom Schwefel des Thiosulfats herrührte. Ohne zu filtrieren, wurde mit Bariumchlorid gefällt, denn der vom Bariumsulfat mit niedergerissene Schwefel mußte ja beim Glühen des Bariumsulfats flüchtig gehen und konnte also das Resultat der Sulfatbestimmung nicht beeinträchtigen. Gefunden wurden in der Hälfte des Filtrats 1.0062 g BaSO_4 ; dies entspricht 2.0124 g BaSO_4 und 1.2250 g Na_2SO_4 für die Gesamtmenge.

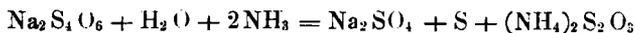
An diesem Resultat ergibt sich, daß der Versuch ungefähr so verlaufen ist, als wenn Ammoniak gar nicht zugegen gewesen wäre. Vielleicht wird das Ammoniak flüchtig, ehe die Reaktion zwischen Wasser und Tetrathionat eintritt. Nach der oben gegebenen Gleichung



berechnen sich folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
S 0.3678 g	0.3604 g	97.99%
Na_2SO_4 0.8156 g	1.2250 g	

Hier stimmt die Ausbeute an Schwefel fast mit der Theorie überein, dagegen ist ein unerklärliches Plus an Sulfat gewonnen worden. Wäre das Ammoniak mit in Reaktion getreten, so hätte das Tetrathionat nach der folgenden Gleichung:



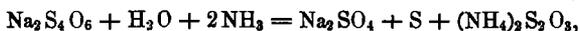
in Schwefel, Thiosulfat und Sulfat zerfallen müssen, dieser Gleichung würden die folgenden Werte entsprechen:

Berechnet:	Gefunden:
S 0.1839 g	0.3604 g
Na ₂ SO ₄ 0.8156 »	1.2250 »
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 0.8491 »	0.1332 »
<hr/> 1.8486 g	<hr/> 1.7186 g

Man sieht, daß diese Gleichung nicht zu Recht bestehen kann, da doppelt so viel Schwefel als berechnet, gefunden worden ist, und kaum mehr als $\frac{1}{10}$ des berechneten Thiosulfats.

Hierbei ist noch zu bemerken, daß die Jodtitration nicht durchaus die Anwesenheit von Thiosulfat beweist, daß vielmehr die Reduktion des Jods auch durch Sulfit oder Sulfid hervorgerufen sein kann. Da bei dieser Versuchsanordnung das Ammoniak nicht imstande gewesen ist, die sekundäre Reaktion hintanzuhalten, wurde der nächste Versuch nicht in offener Schale, sondern durch Kochen mit Ammoniak am Rückflußkühler ausgeführt.

1.4001 g Natriumtetrathionat, die 1.2353 g wasserfreiem Tetrathionat entsprechen, wurden mit überschüssigem Ammoniak am Rückflußkühler längere Zeit erhitzt. Der sich hierbei ausscheidende Schwefel wog 0.1650 g. Es wurde dann versucht, im Filtrat die Menge des vorhandenen Thiosulfats durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zu finden. Für die Gesamtmenge wurden verbraucht 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, das entspräche 0.3700 g Ammoniumthiosulfat. Berechnet man in diesem Fall die Werte nach der Gleichung:



so ergeben sich die folgenden Zahlen:

Berechnet:	Gefunden:
S 0.1467 g	0.1650 g
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 0.6771 »	0.3700 »

Auch hier wird der Wert des Schwefels etwas höher gefunden als der Theorie entspricht, während der Wert für das Thiosulfat weit hinter der Theorie zurückbleibt. Immerhin nähern sich diese Werte viel mehr der Gleichung, bei der das Ammoniak mit in Reaktion getreten ist, als der Gleichung, bei der es gänzlich aus dem Spiel bleibt.

Natriumtetrathionat und Bicarbonat.

Es gelingt also augenscheinlich nicht, durch Zufuhr von Ammoniak die sekundäre Reaktion, von der oben die Rede war, gänzlich hintanzuhalten. Statt des Ammoniaks verdünnte Natronlauge der Reaktion beizugeben, hat aber deswegen seine Bedenken, weil Natronlauge mit dem ausgeschiedenen Schwefel zu reagieren vermag. Es ist bekannt, daß bei dieser Reaktion zwischen Schwefel und Natronlauge Thiosulfat entsteht, und daß durch dieselbe Oxydationswirkungen hervorgerufen werden können:



Deshalb wurde beim nächsten Versuche statt freier Natronlauge Natriumbicarbonat mit Tetrathionat in wäßriger Lösung zur Reaktion gebracht.

3 g (ein Mol.) Natriumtetrathionat, welche 2.7 g wasserfreiem Salz entsprechen, wurden mit 1.7 g (zwei Mol.) Natriumbicarbonat und wenig Wasser fünf Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach kurzem Kochen entstand eine klare Lösung, die sich bald durch ausgeschiedenen Schwefel trübte. Dieser Schwefel wurde abfiltriert und gewogen (0.0682 g). Das Filtrat vom Schwefel wurde mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und 50 ccm davon mit 15 ccm Salzsäure angesäuert. Hierbei schied sich nach einiger Zeit Schwefel ab, ein Beweis für das Vorhandensein von Thioschwefelsäure. Ohne diesen Schwefel abzufiltrieren — aus dem schon oben erörterten Grunde —, wurde nunmehr erhitzt und mit Bariumchlorid gefällt. Die gefundenen 0.2792 g BaSO_4 entsprechen 0.1700 g Na_2SO_4 , in der fünffachen Menge waren also 0.8500 g Na_2SO_4 vorhanden. Weitere 50 ccm des verdünnten Filtrats wurden mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung titriert. Hierbei wurden 28.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbraucht; das sind 144 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung auf das ganze Filtrat, welche 2.2710 g wasserfreiem Natriumthiosulfat entsprechen. Nach der Gleichung:



ergibt sich folgende Berechnung:

Berechnet:	Gefunden:	In Prozenten der theoretischen Ausbeute:
S 0.3200 g	0.0682 g	21.31 %
Na_2SO_4 1.4200 g	0.8500 g	59.86 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1.5800 g	2.2710 g	
3.3200 g	3.1892 g	

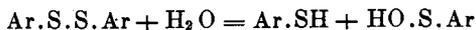
Während bisher bei den Versuchen mit Ammoniak stets mehr als die nach der primären Gleichung berechnete Menge Schwefel gefunden wurde, ergibt dieser Versuch außerordentlich viel weniger Schwefel; umgekehrt wurde bei den Versuchen mit Ammoniak stets zu wenig Thiosulfat, hier viel zu viel gefunden. Dies läßt darauf schließen, daß zwar die sekundäre Reaktion, die bei den ersten Spaltungen des Tetrathionats vor sich gegangen ist, hier verhindert wurde, daß aber hier eine andere sekundäre Reaktion eingetreten ist, nämlich eine Reaktion zwischen Soda und Schwefel, welche zur Neubildung von Thiosulfat geführt hat. Der für Sulfat gefundene Wert erlaubt vielleicht den Schluß, daß die Grundreaktion überhaupt bis zu ungefähr 60% verlaufen ist.

Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich zwar, daß es allerdings in keinem Falle gelungen ist, die Reaktion quantitativ und ohne Nebenreaktionen zu Ende zu führen; dennoch scheint durch die vorgeführten Bestimmungen wahrscheinlich gemacht, daß Tetrathionat durch Wasser in erster Phase in Sulfat, Schwefel und Thioschwefelsäure zerfällt. Bewiesen ist jedenfalls, daß Tetrathionat wie die orga-

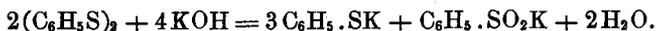
nischen Disulfide mit beiderseits benachbarten doppelten Bindungen bei der Spaltung mit Wasser und Alkalien elementaren Schwefel abspaltet.

Spaltung des Phenyldisulfids.

Organische Disulfide mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen zerfallen aber nur dann unter Abspaltung elementaren Schwefels, wenn die Doppelbindungen nicht beständigen, etwa aromatischen, Ringen angehören. Ist das letztere aber der Fall, so werden die (aromatischen) Disulfide zwar durch Erhitzen mit Alkalien noch zerlegt, spalten aber dabei keinen elementaren Schwefel mehr ab. Hier lag die Möglichkeit vor, zu Derivaten des Schwefelhydrats H_2SO zu kommen; denn die Spaltung konnte nach der einfachen Gleichung



verlaufen. Schiller und Otto¹⁾ geben aber an, daß das Diphenyldisulfid, das einfachste Beispiel der Reihe, durch Alkalien in Mercaptan und Sulfinsäure zerfalle:



Da diese Angaben aber durch analytische Belege nicht gestützt sind, wurden diese entsprechenden Versuche wiederholt mit der Abänderung, daß die Spaltung in Gegenwart von Benzylchlorid vorgenommen wurde. Benzylchlorid mußte das Phenylmercaptan in Phenylbenzylsulfid, die Benzolsulfinsäure in Phenylbenzylsulfon verwandeln und konnte vielleicht dazu dienen, etwa vorhandenes $C_6H_5.SOH$ in $C_6H_5.SO.CH_2.C_6H_5$ überzuführen und so nachzuweisen.

6.1 g (2 Mol.) Diphenyldisulfid wurden mit 4.5 g (8 Mol.) alkoholischer Natronlauge und 5.3 g (3 Mol.) Benzylchlorid etwa 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich reichlich Kochsalz ab, von dem man die heiße Flüssigkeit abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich eine neue Verbindung ab, die als Phenylbenzylsulfid, $C_6H_5.S.CH_2.C_6H_5$, erkannt wird. Das neue Sulfid kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 42° .

0.0902 g Sbst.: 0.1080 g $BaSO_4$. — 0.0978 g Sbst.: 0.1138 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}S$. Ber. S 16.1. Gef. S 16.44, 15.98.

Im alkoholisch-alkalischen Filtrat von diesem Sulfid kann man die Anwesenheit von Sulfinsäure durch die Entfärbung von Jodtinktur nach Entfernung der störenden Stoffe wahrscheinlich machen. Ein bündiger Beweis der Anwesenheit von Benzolsulfinsäure gelang auf die folgende Weise. Man fällte aus der alkoholischen Lösung

¹⁾ Diese Berichte 9, 1637 [1876].

durch Zusatz von Wasser das Sulfid vollständig, filtrierte ab und kochte das Filtrat, welche die Sulfinsäure enthalten mußte, nach Zusatz von weiteren 1.7 g Benzylchlorid nochmals längere Zeit unter Rückfluß. Beim Erkalten dieses Produkts fällt Phenyl-benzyl-sulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus, welches in Übereinstimmung mit den Angaben von Knoevenagel¹⁾ bei 148° schmilzt.

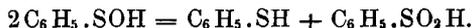
0.0930 g Sbst.: 0.0970g $BaSO_2$.

$C_{13}H_{12}SO_2$. Ber. S 13.81. Gef. S 14.32.

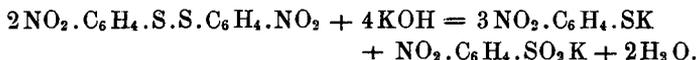
Ein Phenylbenzylsulfoxyd wurde in dem Reaktionsprodukt nicht aufgefunden. Demnach wird das Diphenyldisulfid in der Tat wie Schiller und Otto angegeben haben, in Phenylmercaptan und Benzolsulfinsäure gespalten. Dabei ist allerdings die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Bisulfid in erster Phase nach der folgenden Gleichung zerfällt:



Man müßte nur annehmen, daß die Verbindungen $R \cdot SOH$ in Mercaptane und Sulfinsäuren weiter zerfallen:



Diese Annahmen entbehren nicht ganz der Begründung. Auch Dinitrodiphenyldisulfid zerfällt, wie vor kurzem gezeigt worden ist²⁾, in Gegenwart von Benzylchlorid in Nitrophenylmercaptan und Nitrobenzolsulfinsäure:



Bei dieser Reaktion wird aber ein Teil des zugesetzten Benzylchlorids zu Benzoesäure oxydiert. Diese Oxydation ist sicher nicht durch das Mercaptid bewirkt, dürfte auch wohl kaum von der Sulfinsäure hervorgerufen sein. So bleibt fast nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß bei der Spaltung des Dinitrodisulfids ein Zwischenprodukt entstehe, welches im Stande ist, Benzylchlorid zu Benzoesäure zu oxydieren.

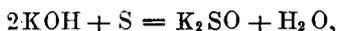
Für die Annahme, daß das Zwischenprodukt $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot SOH$ das Oxydationsmittel sein könne, spricht die Beobachtung, die von Fromm und Palma gemacht wurde, als sie mit Hilfe von Benzylchlorid nachzuweisen suchten, daß bei der Auflösung von Schwefel in Natronlauge die Verbindung Na_2SO entsteht. Bei diesem Versuch wurden statt des erwarteten Dibenzylsulfoxyds Benzoesäure und Thiolbenzoesäure erhalten. Also war auch in diesem Falle eine Oxydation des Benzylchlorids eingetreten. Diese Oxydation konnte allerdings lediglich da-

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1349 [1888]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 2267 [1908].

durch bewirkt worden sein, daß bei der Auflösung von Schwefel in Lauge Sauerstoff verfügbar wird:



Die Oxydation konnte aber auch erfolgt sein, weil in erster Phase K_2SO entsteht:



und weil K_2SO analog K_2O_2 ein starkes Oxydationsmittel ist.

Eine weitere Stütze dieser Ansicht kann in den im Folgenden beschriebenen Beobachtungen gefunden werden.

Gutmann¹⁾ hat sich in einigen Arbeiten mit der Zersetzung beschäftigt, welche das Natriumäthylthiosulfat durch Alkalien erfährt.

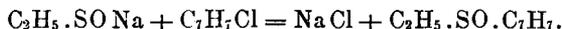
Gutmann zeigte, daß dieser Stoff durch Alkali gespalten wird. Dabei entsteht Sulfit, welches aus der alkoholischen Lösung ausfällt und eine alkoholisch-alkalische Lösung, welche imstande ist, Arsenit zu Arseniat zu oxydieren. Gutmann nimmt an, daß die Reaktion nach der folgenden Gleichung verlaufe:



Die Verbindung, welche die oxydierenden Wirkungen ausübt, soll nach jenem Autor das Thioäthylhydroperoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SOH}$, sein.

Einwirkung von Benzylchlorid auf das hypothetische Thio-äthylhydroperoxyd.

In der Absicht, das hypothetische Thioäthylhydroperoxyd endgültig nachzuweisen, haben wir die alkoholisch-alkalische Lösung nach den Vorschriften von Gutmann hergestellt und mit Benzylchlorid behandelt. Dabei sollten Thioäthylhydroperoxyd, Benzylchlorid und Alkali Benzyl-äthyl-sulfoxyd liefern:



Deshalb wurde das kalte, stark alkalische, nach Gutmann dargestellte Filtrat mit 50 ccm Benzylchlorid versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Hierbei scheidet sich Kochsalz ab. Man erhitzt dann zur Beendigung der Reaktion am Rückflußkühler zum Sieden und filtriert heiß vom Kochsalz ab. Hierbei bemerkt man deutlich den Geruch des Äthylmercaptans. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein dunkelrot gefärbtes Öl zurück. Dieses Öl wurde teils im Vakuum, teils direkt destilliert. Hierbei ergab sich als Vorlauf Benzylchlorid, das nicht in Reaktion gegangen war. Die höher

¹⁾ Diese Berichte 40, 2818 [1907]; 41, 1651 [1908].

siedenden Anteile waren schwefelhaltig und bestanden jedenfalls aus Benzyl-äthyl-sulfid, $C_7H_7 \cdot S \cdot C_2H_5$; leider konnte dieser Stoff nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da er sich augenscheinlich bei der wiederholten Destillation zersetzte.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation schieden sich beim Erkalten weiße Blättchen ab, welche aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden konnten, bei 84° schmolzen, aber keineswegs das gesuchte Sulfoxyd darstellten. Der so gewonnene Stoff ist vielmehr identisch mit dem Benzyl-äthyl-sulfon, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$, von Fromm und Palma¹⁾.

0.1008 g Sbst.: 0.2158 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.3399 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$C_9H_{12}SO_2$. Ber. C 58.70, H 6.52, S 17.39.
Gef. » 58.39, 58.16, » 6.78, 6.82.

Neben diesem Sulfon fand sich eine geringe Menge in Wasser ganz unlöslicher Substanz, die als Benzyldisulfid vom Schmp. $71-72^\circ$ erkannt wurde.

0.0946 g Sbst.: 0.1809 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}S_2$. Ber. S 26.04. Gef. S 26.26.

Aus den Mutterlaugen dieser Stoffe konnten keine weiteren Substanzen isoliert werden.

So ist es also nicht gelungen, Benzyläthylsulfoxyd zu erhalten und hierdurch den Nachweis der Anwesenheit von $C_2H_5 \cdot SOH$ zu erbringen. Es wurde vielmehr, wie gezeigt, nur Benzyl-äthyl-sulfon mit Sicherheit nachgewiesen und die Gegenwart von Äthylmercaptan, welches sich übrigens durch den Geruch stets bemerkbar machte, wahrscheinlich gemacht.

Sieht man zunächst von den Versuchen A. Gutmanns ab, so würde sich lediglich aus den oben beschriebenen Versuchen ergeben, daß das Natriumäthylthiosulfat durch Alkali eine komplizierte Spaltung in Natriumsulfid, Äthylmercaptid, $C_2H_5 \cdot S \cdot Na$, und äthylsulfinsaures Salz, $C_2H_5 \cdot SOONa$, erleidet; denn die Anwesenheit von Äthylbenzylsulfon beweist das Vorhandensein von äthylsulfinsaurem Salz, da dieses mit Benzylchlorid Sulfon liefert:

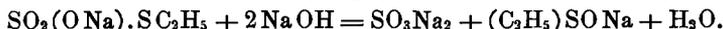


Nun hat aber Gutmann gezeigt, daß das alkoholisch-alkalische Filtrat, welches sich bei der Spaltung des Natriumäthylthiosulfats ergibt, Arsenit zu Arseniat zu oxydieren vermag. Ganz sicher kann Äthylmercaptid eine solche Wirkung nicht ausüben. Daß ferner äthyl-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3315 [1906].

sulfinsaures Salz imstande wäre, Arsenit in Arseniat zu verwandeln, ist aber äußerst unwahrscheinlich.

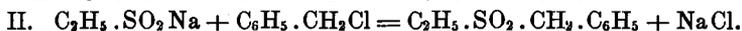
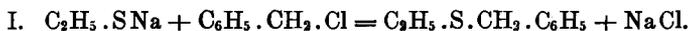
So wird nichts anderes übrig bleiben, als mit A. Gutmann anzunehmen, daß Natriumäthylthiosulfat durch Natronlauge in der Tat nach der folgenden Gleichung gespalten wird:



In diesem Falle würde das alkoholisch-alkalische Filtrat tatsächlich $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SONa}$ enthalten, den Körper, welcher Arsenit zu Arseniat zu oxydieren vermag. Dieser Körper ist aber äußerst unbeständig und zerfällt, ähnlich wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure, seinerseits in Mercaptan und Sulfinsäure:

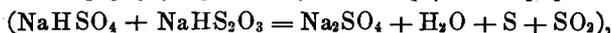
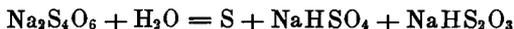


beide Zersetzungsprodukte reagieren mit Benzylchlorid unter Bildung von Sulfid und Sulfon nach den Gleichungen:

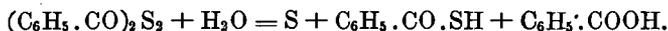


Überblickt man sämtliche bisher besprochenen Reaktionen, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Alle Disulfide, anorganische wie organische, mit beiderseitigen mehrfachen Bindungen in offenen Ketten zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Laugen hydrolytisch unter Abspaltung elementaren Schwefels. So zerfällt das Tetrathionat:

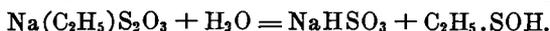


so zerfällt auch z. B. das Dibenzoyldisulfid:



2. Natriumäthylthiosulfat und die aromatischen Disulfide (Disulfide mit beiderseitig benachbarten Doppelbindungen in beständigen Ringen) verhalten sich bei der hydrolytischen Spaltung gleichartig. Diese beiden Klassen von Disulfiden werden zwar hydrolytisch gespalten, verlieren dabei aber keinen elementaren Schwefel. Höchst wahrscheinlich bildet sich bei der Hydrolyse dieser Körper stets ein Reduktionsprodukt, Mercaptan oder Alkalisulfid, und das hypothetische Oxydationsprodukt $\text{R} \cdot \text{SOH}$.

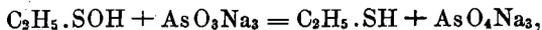
Natriumäthylthiosulfat spaltet sich nach der Gleichung:



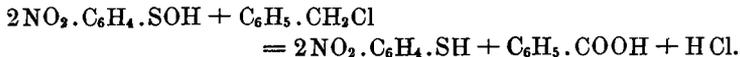
Analog das Dinitro-diphenyl-disulfid:



Dieses Zwischenprodukt R.SOH ist ein starkes Oxydationsmittel, welches Arsenit zu Arseniat:



und gelegentlich auch Benzylchlorid zu Benzoesäure oxydieren kann:



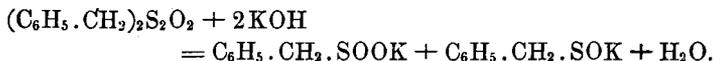
Diese Zwischenprodukte R.SOH sind ferner in alkalischer Lösung unbeständig und können auch selbst einerseits in Mercaptan, andererseits in Sulfinsäure zerfallen:



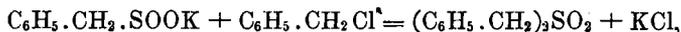
Spaltung des *p*-Toluoldisulfoxyds.

Obwohl nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, daß sowohl bei Spaltungen aromatischer Disulfide, als auch bei der Spaltung des Natriumäthylthiosulfats mit Alkalien intermediäre Zwischenprodukte der Formel R.SOH auftreten, so ist es doch bisher in keinem Falle möglich gewesen, diese Zwischenprodukte direkt nachzuweisen. Es wird vielmehr auf ihre Anwesenheit nur einerseits aus den oxydierenden Eigenschaften der alkalischen Lösungen und andererseits aus der Gegenwart von Mercaptan und Sulfinsäure geschlossen.

Fromm und Palma¹⁾ haben nun Benzylidisulfoxyd mit Kalilauge und Benzylchlorid gekocht und als Spaltungsprodukte dabei Benzylsulfon, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$, und Benzylsulfoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_2\text{SO}$, allerdings in sehr geringen Mengen, erhalten. Sie deuten diese Resultate folgendermaßen: Benzylidisulfoxyd wird durch Kalilauge hydrolytisch gespalten:



Die beiden Spaltungsprodukte setzen sich mit Benzylchlorid um: Benzylsulfinsäures Kalium liefert hierbei Benzylsulfon:



und die Kaliumverbindung des $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{SOH}$ liefert mit Benzylchlorid Benzylsulfoxyd:



Das Benzylidisulfoxyd ist nun, wie Fromm und Palma (l. c.) angeben, außerordentlich schwer zu bekommen. Wenn indessen die Spaltungen dieses Körpers so verlaufen, wie Fromm und Palma an-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3316 [1906].

geben, so läge in dieser Spaltung die erste Reaktion vor, bei der es gelungen ist, die Anwesenheit eines Stoffes R.SOK durch Überführung in R.SOR direkt nachzuweisen.

Ein bequemes Beispiel, um dieser Frage näher zu treten, schien das leichter zugängliche *p*-Toluoldisulfoxyd zu bieten. Über dieses lag schon eine ältere Beobachtung von R. Otto und A. Rössing¹⁾, sowie eine jüngere von Remsen und Turner²⁾ vor. Beide geben übereinstimmend folgende Gleichung für die Spaltung des *p*-Toluoldisulfoxyds mit Kalilauge an:



Daneben fanden Otto und Rössing eine geringe Menge Mercaptan, aber keine Sulfonsäure. Trotz der durch Remsen und Turner wiederholten Bestätigung der Versuche von Otto und Rössing schien es wichtig, die Spaltung, insbesondere in Gegenwart von Benzylchlorid, zu wiederholen, da die Frage nach dem direkten Nachweis des R.SOH prinzipielle Bedeutung gewonnen hat.

Das *p*-Toluoldisulfoxyd wurde nach der von Schiller und Otto³⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente *p*-Toluolsulfochlorid, welches die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt haben.

p-Toluoldisulfoxyd und Soda.

10 g (3 Mol.) *p*-Toluoldisulfoxyd wurden mit 2.5 g (2 Mol.) calcinierter Soda und wenig Wasser 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten des neutral reagierenden Reaktionsgemisches erstarrte ein Teil. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und ging beim Behandeln mit Äther zum Teil in Lösung. Der in Äther lösliche Teil erwies sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung als *p*-Tolyldisulfid vom Schmp. 46°.

0.0725 g Sbst.: 0.1414 g BaSO₄. — 0.2006 g Sbst.; 0.3858 g BaSO₄. — 0.2884 g Sbst.: 0.5428 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄S₂. Ber. S 26.04. Gef. S 26.78, 26.41, 25.84.

Der in Äther unlösliche Teil konnte mit Salzsäure in *p*-Toluolsulfinsäure übergeführt werden. Ebenso fiel aus dem wäßrigen Filtrat mit Salzsäure die Sulfinsäure vom Schmp. 85° aus.

0.1898 g Sbst.: 0.2908 g BaSO₄.

C₇H₈SO₂. Ber. S 20.53. Gef. S 21.04.

¹⁾ Diese Berichte **19**, 1240 [1886].

²⁾ Amer. Chem. Journ. **25**, 197.

³⁾ Diese Berichte **9**, 1548 [1876].

Demnach verläuft die Spaltung des Toluoldisulfoxyds mit Soda ebenso wie mit Natronlauge. Es war möglich, daß man etwaige primäre Spaltungsprodukte isolieren konnte, wenn man in Gegenwart von Benzylchlorid arbeitete.

p-Toluoldisulfoxyd mit Natronlauge und Benzylchlorid.

Zu 45 g (1 Mol.) *p*-Toluoldisulfoxyd wurden 32.4 g (4 Mol.) etwa 80-prozentigen Natriumhydroxyds gegeben und mit 40.8 g (2 Mol.) Benzylchlorid 4 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte ein Teil der Lösung, wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Er erwies sich als *p*-Tolyl-benzyl-sulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, krystallisierte aus Alkohol in weißen, glänzenden Nadeln und zeigte nach dem Umkrystallisieren den von R. Otto¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 144–145°.

0.0886 g Sbst.: 0.2218 g CO_2 , 0.0473 g H_2O . — 0.1198 g Sbst.: 0.1106 g BaSO_4 . — 0.1468 g Sbst.: 0.1392 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_2$. Ber. C 68.25, H 5.73, S 13.02.

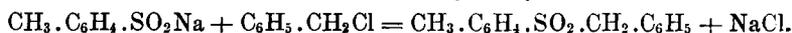
Gef. » 68.28, » 5.97, » 12.68, 13.02.

Das stark alkalische Filtrat wurde mit Alkohol verdünnt und mit Salzsäure neutralisiert, wobei sich Kochsalz abschied. Das Filtrat von diesem wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst. Mit Äther wurde aus dieser Lösung das *p*-toluolsulfinsäure Salz ausgefällt und durch Salzsäure in die freie *p*-Toluol-sulfinsäure vom Schmp. 85° übergeführt.

0.0956 g Sbst.: 0.1453 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_2$. Ber. S 20.53. Gef. S 20.87.

Die alkoholisch-ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum *p*-Tolyldisulfid vom Schmp. 46°. Den gleichen Schmelzpunkt gibt Lenckardt²⁾ für das *p*-Tolyldisulfid an, während Märcker³⁾ 41°, Beckurts und Otto⁴⁾ 43°, Ch. Rabaut⁵⁾ 45° als Schmelzpunkt anführen. Demnach verläuft auch unter diesen Bedingungen die Spaltung nach der Angabe von Otto und Rössing, sowie Remsen und Turner. Nur wird in diesem Falle die *p*-Toluol-sulfinsäure durch Benzylchlorid in *p*-Tolylbenzylsulfon verwandelt:



Ein Sulfoxyd, wie Fromm und Palma es erhielten, konnte bei diesen Versuchen nicht isoliert werden. Es wird noch weiterer eingehender Versuche bedürfen, um festzustellen, ob die geringen Mengen

¹⁾ Diese Berichte **13**, 1278 [1880]. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **41**, 190.

³⁾ Ann. d. Chem. **136**, 88. ⁴⁾ Diese Berichte **11**, 2066 [1878].

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] **27**, 690.

von Sulfoxyd, die Fromm und Palma gefunden haben wollen, tatsächlich existieren oder nur das Resultat einer Täuschung sind.

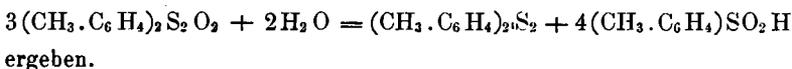
Immerhin kann man annehmen, daß auch das *p*-Toluoldisulfoxyd in erster Phase in *p*-Toluolsulfinsäure und $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SOH}$ zerfällt.



Die *p*-Toluolsulfinsäure wäre in der alkalischen Lösung beständig; die hypothetische Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SOH}$ wäre aber auch in diesem Falle wieder unbeständig, nur zerfiele sie nicht in Mercaptan und Sulfinsäure, sondern dieses Mal in Disulfid und Sulfinsäure:



Eine Kombination der Gleichungen I. und II. würde in der Tat die von Otto und Rössing aufgestellte Gleichung:



Gemeinsam mit O. Gaupp:

Derivate der Sulfoxylsäure, H_2SO_2 .

Bis vor kurzem war die Sulfoxylsäure nur in Gestalt der Hydro-sulfite, z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, d. h. gepaart mit schwefligsaurem Salz, bekannt. Frei von schwefliger Säure ist die Sulfoxylsäure erst in neuerer Zeit erhalten worden; Fromm und Palma wollen ein ätherlösliches Zinksulfoxylat erhalten haben¹⁾, und durch die Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard²⁾, von Bazlen³⁾ und von Reinking, Dehnel und Labhardt⁴⁾ sind Aldehyd- und Ketonsulfoxylate bekannt geworden.

Das ätherlösliche Zinksulfoxylat.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine absolut-ätherische Lösung von SO_2Cl_2 haben Fromm und Palma⁵⁾ eine Lösung erhalten, welche Zinksulfoxylat oder eine Verbindung desselben enthalten mußte, da sie beim Kochen mit Natronlauge und Benzylchlorid Benzylsulfon, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, wenn auch in geringen Mengen, lieferte: $\text{ZnSO}_2 + 2\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl} + 2\text{NaOH} = \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 + \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$.

Da bei diesem Versuch Benzylsulfonsäure nicht aufgefunden wurde, so schien die Anwesenheit von ZnS_2O_4 (Zinkhydrosulfid) in jener Lösung ausgeschlossen. Fromm und Palma schlossen deshalb, daß

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3317 [1906].

²⁾ Rev. gén. des. Mat. col., **1904**.

³⁾ Diese Berichte **38**, 1064 [1905].

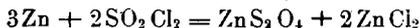
⁴⁾ Diese Berichte **38**, 1069 [1905].

⁵⁾ l. c.

die Reaktion zwischen Zink und SO_2Cl_2 ausschließlich nach der Gleichung:



und nicht nach der Gleichung:



vor sich gehe. Da die Ausbeuten bei den von Palma ausgeführten Versuchen stets sehr geringe waren, und da es noch nicht gelungen ist, aus der ätherischen Lösung das Zinksulfoxylat in Substanz zu isolieren, schien es nützlich, diese Versuche zu wiederholen. Bei allen Versuchen wurde ein sehr reiner Zinkstaub verwendet, welcher bei 100° getrocknet und nach dem Trocknen im Exsiccator aufbewahrt wurde.

In einer großen Zahl von Versuchen, deren Einzelheiten hier nicht vorgeführt werden sollen, wurde nun Zinkstaub mit Sulfurylchlorid in absolut-ätherischer Lösung zusammengebracht. Hierbei wurde bald das eine, bald das andere der Reagenzien zuletzt allmählich zugegeben. Die heftig einsetzende Reaktion wird durch Eiskühlung gemäßigt. Nach dem Ablauf der Reaktion wird immer vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert; in einem Falle geschah dieses Filtrieren erst nach drei Monaten. Die so gewonnene ätherische Lösung wird entweder direkt mit Natronlauge, Alkohol und Benzylchlorid versetzt, oder mit Wasser geschüttelt und die dabei resultierende, wäßrige Lösung mit Benzylchlorid und Lauge gekocht. Das Produkt des Kochens mit diesen Stoffen wird jedesmal mit Wasserdampf destilliert und so von flüchtigen Stoffen, insbesondere von überschüssigem Benzylchlorid, befreit. Dem Rückstand der Dampfdestillation entzieht Äther etwaiges Sulfon. Die mit Äther erschöpfte alkalische Lösung wird neutralisiert und eingedampft. Der Eindampfungsrückstand muß etwa vorhandenes benzyulsulfonsaures Salz enthalten. Man extrahiert daher diesen Rückstand mit Alkohol, dampft das alkoholische Extrakt zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Phosphorpentachlorid. Das benzyulsulfosaure Salz wird so in das bekannte Benzylsulfochlorid vom Schmp. 91° übergeführt, und dieses kann zu weiterer Identifizierung mit Anilin in Benzylsulfonanilid vom Schmp. 103° verwandelt werden.

Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind die folgenden:

1. Bei allen Versuchen wurde Dibenzylsulfon, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7$, jedoch stets nur in sehr geringer Menge erhalten. Auch als man die Ausgangsmaterialien drei Monate auf einander wirken ließ, vermehrte sich die Ausbeute an Sulfon nicht.

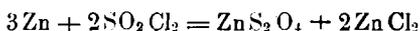
2. Bei allen Versuchen gelang es, im Gegensatz zu den Angaben von Frömm und Palma, die Anwesenheit geringer Mengen von Benzylsulfonsäure nachzuweisen.

3. Bei der Einwirkung von Zink auf Sulfurylchlorid kann stets die Entwicklung gewisser Mengen von Schwefligsäure wahrgenommen werden.

4. Bei allen Reaktionen bildet sich neben den Stoffen, welche mit Benzylchlorid Sulfon und Sulfonsäure liefern, eine sehr übelriechende Substanz, die sich im Äther auflöst. Durch einen besonderen Versuch, bei welchem wir SO_2Cl_2 3 Monate mit absolutem Äther in Berührung ließen, haben wir festgestellt, daß dieser übelriechende Körper lediglich aus Äther und SO_2Cl_2 ohne Mitwirkung von Zink entsteht.

Die schlechten Ausbeuten sowohl an Sulfon als auch an Sulfonsäure erklären sich nun wohl am einfachsten daraus, daß die unter 2 und 3 angegebenen Reaktionen eintreten und den größten Teil des Sulfurylchlorids in Anspruch nehmen.

Die Beobachtung, daß entgegen der früheren Angabe bei der Benzylisierung neben dem Sulfon stets Sulfonsäure erhalten wird, könnte den Schluß nahe legen, daß die Reaktion zwischen Zink und SO_2Cl_2 nach der ehemals von Frömm und Palma verworfenen Gleichung:

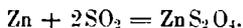


vor sich gehe, daß also nicht Zinksulfoxylat, sondern Zinkhydrosulfit entstehe. In diesem Falle mußte aber das Hydrosulfit in Äther löslich sein, da ja nur die ätherischen Lösungen der Reaktionsprodukte zur Darstellung des Sulfons und der Sulfonsäure gedient hatten. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die folgenden Versuche über die Löslichkeit der Hydrosulfite in Äther unternommen.

Versuche zur Prüfung der Löslichkeit der Hydrosulfite in Äther.

Je 10 g trocknes Natriumhydrosulfit, welches wir der liebenswürdigen Freigebigkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanken, wurden mit je 50 ccm a) absolutem Äther, b) wasserhaltigem Äther, c) gewöhnlichem alkoholhaltigem Äther und d) chlorzinkhaltigem Äther 2 Stdn. lang geschüttelt. Man filtrierte ab und kochte das ätherische Filtrat mit Benzylchlorid und Natronlauge. In allen Fällen wurde weder Sulfon noch Sulfonsäure erhalten, woraus sich ergibt, daß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Äther unter allen Bedingungen unlöslich ist.

Wenn nun auch Natriumhydrosulfit selbst in chlorzinkhaltigem Äther absolut unlöslich ist, so konnte doch Zinkhydrosulfit in diesem Mittel löslich sein. Nach Bernthsen¹⁾ entsteht Zinkhydrosulfit aus Zink und schwefliger Säure:



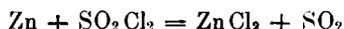
¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 178.

Deshalb wurde in eine Suspension von 10 g Zinkstaub in etwa 200 cem chlorzinkhaltigem Äther 2 Stunden lang unter häufigem Umschütteln ein mäßiger Strom nicht getrockneter Schwefligsäure eingeleitet. Nach dreitägigem Stehen filtrierte man vom nicht gelösten Zinkstaub ab, wusch die Ätherlösung mehrmals mit Wasser und kochte die vereinigten Wasserauszüge mit Benzylchlorid und Natronlauge. Man erhielt dabei weder Sulfon noch Sulfonsäure. Der Versuch beweist, daß Zinkhydrosulfit in Äther absolut unlöslich ist.

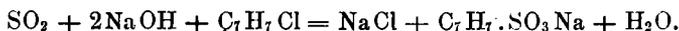
Leitet man in die erwähnte Zinkstaub-Suspension gut getrocknete Schwefligsäure ein, so entsteht überhaupt weder Zinkhydrosulfit noch Sulfoxylat; denn in diesem Falle liefert weder die ätherische Lösung noch auch der zinkhaltige Rückstand mit Benzylchlorid und Natronlauge Sulfon oder Sulfonsäure.

Da Zinkhydrosulfit in Äther nicht löslich ist, also in dem ätherlöslichen Reaktionsprodukt aus Zink und Sulfurylchlorid nicht enthalten sein kann, so muß doch wohl in diesem Äther Zinksulfoxylat $ZnSO_2$ oder vielleicht eine Verbindung desselben mit Chlorzink, etwa $ClZn \cdot SO_2 \cdot ZnCl$, enthalten sein und diejenige Verbindung darstellen, welche das Benzylsulfon liefert.

Es erübrigt nur noch, eine Erklärung für das Auftreten von Benzylsulfonsäure zu suchen. Man kann diese Erklärung darin finden, daß Zink auf Sulfurylchlorid auch nach der Gleichung:

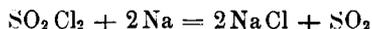


reagiert. Die nach dieser Gleichung entstehende Schwefligsäure bleibt im Äther gelöst und liefert bei der darauffolgenden Behandlung mit Benzylchlorid und Natronlauge Benzylsulfonsäure:



Magnesium, Kupferpulver, Eisenpulver, ja sogar metallisches Natrium wirken auf eine absolut-ätherische Lösung von Sulfurylchlorid nicht ein.

Natriumamalgam wirkt allerdings heftig auf Sulfurylchlorid ein. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts mit Benzylchlorid und Natronlauge lieferte in diesem Falle jedoch nur Benzylsulfonsäure und kein Sulfon. Wahrscheinlich hat das Amalgam ausschließlich nach der Gleichung:

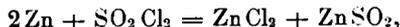


gewirkt. Wendet man statt des absoluten Äthers Petroläther als Lösungsmittel für das SO_2Cl_2 an, so hört auch die Reaktion mit dem Zinkstaub auf, wahrscheinlich weil Zinksulfoxylat im Petroläther unlöslich ist.

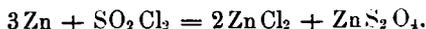
Ergebnis dieser Untersuchung ist also: Zink (nur dieses Metall) wirkt in absolutem Äther (nur in diesem Mittel) nach den beiden Gleichungen:



und



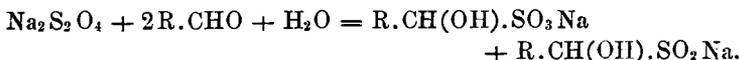
und nicht nach der Gleichung:



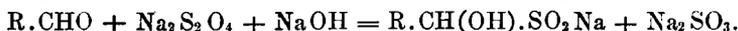
Das Auftreten von Benzylsulfonsäure ist kein Beweis für die letzterwähnte Gleichung. Die schlechten Ausbeuten an Sulfon und an Sulfonsäure erklären sich aus den Verlusten an SO_2Cl_2 , welche einmal durch die Einwirkung dieses Stoffes auf den Äther, dann aber durch die Reaktion mit Zink, bei welcher Schwefligsäure gebildet wird, verursacht werden.

Sulfoxylate der Aldehyde und Ketone.

Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst a./M. (Engl. Patent 5867 [1903]), nach den Untersuchungen von Baumann, Thesmar und Frossard¹⁾ und nach den Arbeiten von Bazlen²⁾ reagieren Aldehyde mit Hydrosulfit entsprechend der Gleichung:



Bei dieser Reaktion entstehen also Bisulfitverbindungen und Sulfoxylate der Aldehyde. Da die Bisulfitverbindungen gegen kaltes, verdünntes Alkali unbeständig, die Sulfoxylate gegen dieses Mittel aber beständig sind, verläuft die Reaktion zwischen Hydrosulfit und Aldehyden in Gegenwart von Alkali nach der folgenden Gleichung:



Nach der letzteren Gleichung wird insbesondere das Sulfoxylat des Formaldehyds gewonnen, welches unter dem Namen »Rongalit C« in den Handel kommt und zur Herstellung von Ätzartikeln in der Färberei gebraucht wird. Auch Ketone reagieren nach einer Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a./M.³⁾ ähnlich mit Hydrosulfit.

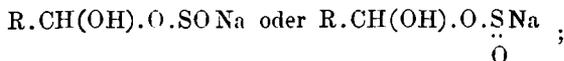
Das saure Natriumsulfoxylat kann an die Aldehyde derart addiert sein, daß Oxysulfinsäuren entstehen: $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2\text{Na}$; es ist aber

¹⁾ Rev. gén. des Mat. col., 1904.

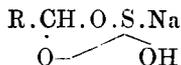
²⁾ Diese Berichte 38, 1064 [1905].

³⁾ Chem. Zentralbl. 1906, I, 423.

auch möglich, daß die Addition unter Bildung von Estern der Sulfoxylsäure erfolgt:



endlich kann man mit Bazlen annehmen, daß die Aldehydsulfoxylate Derivate einer Orthosulfoxylsäure von der Formel

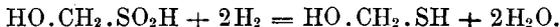


sind¹⁾.

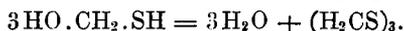
Um unter diesen Formeln eine Wahl treffen zu können, haben wir eine Reihe von Versuchen zunächst mit dem leicht zugänglichen Rongalit, welcher von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, dann aber auch mit den Sulfoxylaten des Acetons und des Benzaldehyds angestellt.

Reduktion von Rongalit.

Sulfinsäuren werden bekanntlich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Mercaptane übergeführt. Wenn daher dem Rongalit die Formel einer Oxymethan-sulfinsäure zukommt, so mußte er durch Reduktion in Oxymethyl-mercaptan verwandelt werden:



Es ist sehr wahrscheinlich, daß ein solches Oxymercaptan sofort Wasser verlieren und sich zu Trithioformaldehyd polymerisieren wird:



Zu einer wäßrigen Lösung von 16 g Rongalit wurden 25 g granuliertes Zinn gegeben. Man erwärmt am Rückflußkühler und setzt allmählich 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach 2 Stunden saugt man ab und zieht den ungelösten Filterrückstand mit heißem Benzol aus. Aus dem erkaltenden Benzol krystallisiert in der Tat ein Körper, der bei 216° schmilzt und auch im übrigen mit dem von BAUMANN beschriebenen Trithioformaldehyd identisch ist¹⁾.

0.0955 g Sbst.: 0.4846 g BaSO₄.

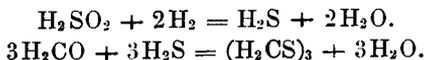
C₃H₆S₃. Ber. S 69.57. Gef. S 69.67.

So sehr diese glatte Überführung des Rongalits in Trithioformaldehyd zugunsten der Oxymethansulfinsäureformel spricht, so darf man den aufklärenden Wert der Reaktion doch nicht überschätzen. Es war immerhin auch möglich, daß der Rongalit durch die Salzsäure in Formaldehyd und freie Sulfoxylsäure zerlegt wurde:



¹⁾ Diese Berichte **38**, 1068 [1905].

Wurde dann weiter die Sulfoxylsäure zu Schwefelwasserstoff reduziert, so mußten Formaldehyd und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von starker Salzsäure Trithioformaldehyd liefern:



Eine Spaltbarkeit des Rongalits in Formaldehyd und Sulfoxylsäure würde aber keineswegs zugunsten einer Oxymethansulfinsäure-Formel sprechen.

Der folgende Versuch spricht in der Tat sehr zugunsten der letzterwähnten Ansicht. Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Rongalit erhält man einen gelblichen Niederschlag, welcher sich als ein Gemenge erweist. Farbloses Schwefelammonium entzieht diesem Gemenge elementaren Schwefel. Der Rückstand wurde analysiert und erwies sich als ein Gemenge von $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$:

0.1625 g Sbst.: 0.1336 g CO_2 , 0.0567 g H_2O . — 0.1055 g Sbst.: 0.5644 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$. Ber. C 23.09, H 4.35, S 69.57.

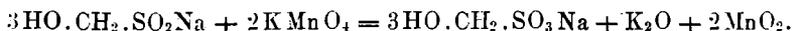
$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$. Ber. » 21.18, » 3.53, » 73.29.

Gef. » 22.06, » 3.90, » 73.46.

Die gefundenen Werte passen gut für ein Gemenge der genannten Körper; daß in der Tat ein solches vorlag, ließ sich leicht dadurch erweisen, daß man demselben mit Benzol reinen Trithioformaldehyd vom Schmp. 216° entziehen konnte. So wird der Rongalit also auch durch Schwefelwasserstoff und Salzsäure in Trithioformaldehyd übergeführt. So leicht man diese Überführung mit Hilfe der oben erwähnten Spaltung des Rongalits deuten kann, so spricht doch auch diese Reaktion umgekehrt nicht durchaus gegen die Oxymethansulfinsäure-Formel des Rongalits; denn der Schwefelwasserstoff konnte schließlich in diesem Falle lediglich als Reduktionsmittel gewirkt haben, eine Ansicht, die eine Stütze darin finden könnte, daß in dem Reaktionsprodukt elementarer Schwefel aufgefunden wurde.

Oxydation des Rongalits.

Die Oxydation einer Oxymethansulfinsäure konnte zur bereits bekannten Oxymethansulfonsäure führen. Zu einer sehr verdünnten wäßrigen Lösung von Rongalit wurde allmählich unter Kühlung die nach der folgenden Gleichung berechnete Menge Kaliumpermanganat gegeben:



¹⁾ Diese Berichte 23, 66 [1890].

Die Oxydation ging zwar glatt vor sich, lieferte aber keine organische Substanz, dagegen erhebliche Mengen von Schwefelsäure. Demnach war der Rongalit bei der Oxydation gänzlich zerstört worden. Das Ergebnis war übrigens dasselbe, wenn statt Permanganat Brom- oder Chlorwasser verwendet wurden. So haben also weder die Reduktionen noch die Oxydationen einen endgültigen Aufschluß über die Konstitution des Rongalits gegeben. Bessere Resultate wurden mit den im Folgenden beschriebenen Alkylierungen erzielt.

Einwirkung von Benzylchlorid und Alkali auf Rongalit.

60 g Rongalit und 22 g Ätznatron werden in 200 ccm Wasser gelöst; man gibt 90 ccm Benzylchlorid in 200 ccm Alkohol hinzu und kocht 3 Stunden unter Rückfluß. Die erhebliche Menge von Krystallen, welche sich beim Erkalten ausscheidet, wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Zuerst krystallisiert fast reines Benzylsulfon vom Schmp. 151° aus:

0.1683 g Sbst.: 0.1566 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}_2$. Ber. S 13.01. Gef. S 12.78.

Stellt man die alkoholische Mutterlauge in Eis, so erhält man eine zweite Krystallisation einer neuen Substanz, welche aber noch mit Benzylsulfon verunreinigt ist und nur durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol davon befreit werden kann. Rein schmilzt der Körper bei $80-81^{\circ}$; er soll Dibenzylrongalit heißen, von seiner Konstitution wird nachher die Rede sein.

0.1081 g Sbst.: 0.2577 g CO_2 , 0.0591 g H_2O . — 0.1127 g Sbst.: 0.0942 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{SO}_3$. Ber. C 65.22, H 5.80, S 11.59.

Gef. » 65.02, » 6.11, » 11.48.

0.2296 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.575° hervor.

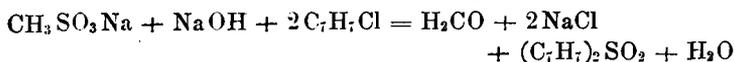
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{SO}_3$. Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 279.5.

Die erste wäßrig-alkoholische Mutterlauge wird durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Benzylchlorid befreit und eingedampft. Dem Trockenrückstand entzieht Alkohol etwas benzylsulfonsaures Salz, welches durch Überführung in Benzylsulfochlorid vom Schmp. 92° und in Benzylsulfonanilid vom Schmp. 103° identifiziert wurde.

Kocht man eine Rongalidlösung mit Benzylchlorid ohne Natronlauge zuzusetzen, so entsteht nur Benzylsulfon, und die Lösung wird dabei stark sauer.

Sieht man zunächst davon ab, daß in dem einen Falle der Dibenzylrongalit entsteht, von dem nachher die Rede sein soll, so bildet

sich beim Kochen von Rongalit mit Benzylchlorid gleichviel, ob Alkali zugegen ist oder nicht, stets Benzylsulfon. Die Entstehung dieses Körpers setzt aber die Abspaltung von Sulfoxylsäure voraus. Die Reaktion verläuft in alkalischer Lösung:



in saurer Lösung:



dabei tritt aber jedenfalls die in der letzten Gleichung aufgeführte Salzsäure nicht in freiem Zustande auf, sondern wird weiter auf Rongalit spaltend einwirken. Das leichte Absplittern von Sulfoxylsäure läßt es aber nunmehr sehr unwahrscheinlich erscheinen, daß dem Rongalit die Formel einer Oxymethansulfinsäure zukomme, spricht vielmehr sehr zugunsten einer der anderen Formeln, nach welcher der Rongalit als ein Ester der Sulfoxylsäure erscheint.

Die Aufklärung der Konstitution des Dibenzyl-rongalits ist wichtig für die Bestimmung der Konstitution des Rongalits selbst. Der Dibenzylrongalit entsteht neben Dibenzylsulfon bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Rongalit in alkalischer Lösung. Die erste Frage war daher die, ob eines der beiden Produkte in sekundärer Reaktion aus dem anderen entsteht? Dibenzylrongalit bleibt nun beim Kochen mit Alkali in Gegenwart und in Abwesenheit von Benzylchlorid unverändert und liefert daher nicht etwa in sekundärer Reaktion das Benzylsulfon. Umgekehrt wird aber auch das Sulfon durch Kochen mit Alkali und Rongalit nicht in Dibenzylrongalit verwandelt.

Diformal-dibenzylsulfon, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{SO}_3$.

Zuletzt liegt noch die Möglichkeit vor, daß primär gebildetes Benzylsulfon in zweiter Phase durch den bei der Reaktion abgespaltenen Formaldehyd in Dibenzylrongalit verwandelt würde:



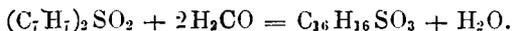
Auch diese Möglichkeit kann aber ausgeschlossen werden; denn aus Benzylsulfon und Formaldehyd entsteht zwar ein neuer Körper, derselbe ist aber weder Dibenzylrongalit, noch kann er aus Dibenzylrongalit und Formaldehyd erhalten werden.

20 g Benzylsulfon wurden mit 20 ccm 40-prozentigem Formaldehyd und 10–20 ccm 10-prozentiger Natronlauge 2–3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsproduktes scheiden sich feine, glänzende Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188° schmelzen.

0.1170 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 0.0916 g BaSO₄.

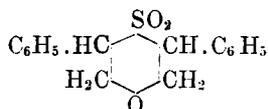
C₁₆H₁₆SO₃. Ber. C 66.67, H 5.56, S 11.11.
Gef. » 66.50, » 5.60, » 11.20.

Demnach ist die Reaktion nicht nach der obigen Gleichung, sondern vielmehr nach der folgenden vor sich gegangen:



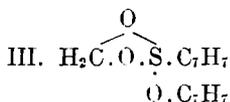
Der neue Körper möge als Diformal-dibenzylsulfon bezeichnet werden. Der neue Körper hat sich weder benzoylieren noch acetylieren lassen; er ist unempfindlich gegen kochende Eisessig-Salzsäure und auch gegen Permanganat.

Diesen negativen Daten dürfte vielleicht die folgende Formel des Diformal-dibenzylsulfons gerecht werden:



Dibenzyl-rongalit, C₁₅H₁₄SO₂.

Der Dibenzylrongalit ist also kein sekundäres, aus Sulfon entstandenes Produkt; er muß demnach tatsächlich dibenzylierter Rongalit sein. Bei dieser Benzylierung sind die zwei Benzylgruppen für das Natriumatom und für ein Wasserstoffatom des Rongalits eingetreten. Da wir zeigen können, daß von beiden Benzylgruppen des Dibenzylrongalits eine an einem Sauerstoffatom, die andere an einem Schwefelatom haftet, so dürften von allen Formelmöglichkeiten nur noch die folgenden in Betracht kommen:



Da ferner der Dibenzylrongalit sehr leicht gespalten werden kann, dürfte die Formel I, welche ein Derivat einer Oxymethansulfinsäure wäre, wenig Wahrscheinlichkeit haben. Zwischen den Formeln II und III können wir einstweilen nicht entscheiden.

Spaltung des Dibenzyl-rongalits mit Salzsäure.

Eine Eisessiglösung des Dibenzylrongalits wird wiederholt mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und dann jedesmal eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Dampf destilliert und liefert so zwei Stoffe, einen mit Wasserdämpfen flüch-

tigen und einen nicht flüchtigen. Mit Wasserdämpfen flüchtig ist in diesem Falle Benzylchlorid, welches durch die Bestimmung seines Siedepunktes von 175° und dadurch identifiziert wurde, daß man es mit Natriumsulfid in Dibenzylsulfid vom Schmp. 49° überführte.

Die Abspaltung von Benzylchlorid beweist, daß im Dibenzylrongalit die Gruppe $C_7H_7.O$ vorhanden ist.

Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist eine Substanz, welche aus Alkohol krystallisiert, bei 108° schmilzt und der Formel $C_{15}H_{14}S_2O_2$ entspricht. Die Ausbeute an diesem interessanten Körper ist leider sehr gering.

0.1065 g Sbst.: 0.2420 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1044 g Sbst.: 0.2358 g CO_2 , 0.0471 g H_2O . — 0.1038 g Sbst.: 0.2368 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — 0.0926 g Sbst.: 0.2110 g CO_2 , 0.0449 g H_2O . — 0.1084 g Sbst.: 0.1757 g $BaSO_4$. — 0.1070 g Sbst.: 0.1761 g $BaSO_4$.



Ber C 62.07,

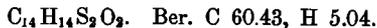
H 4.83,

S 22.07.

Gef. » 61.97, 61.60, 62.22, 62.14, » 4.83, 5.05, 5.31, 5.42, » 22.25, 22.60.

Bei derselben Temperatur wie dieses Spaltungsprodukt schmilzt auch das Dibenzyl-disulfoxyd, $C_{14}H_{14}S_2O_2$, welches früher aus Benzylsulfinsäure erhalten wurde¹⁾. Der Verdacht, daß die neue Substanz nur verunreinigtes Dibenzyl-disulfoxyd darstelle, lag natürlich nahe, um so mehr als der Schmelzpunkt eines Gemisches beider Verbindungen keine Depression zeigte. Deshalb wurde ganz reines Dibenzyl-disulfoxyd dargestellt. Die Analyse dieses Körpers ergab sofort die richtigen Werte:

0.1161 g Sbst.: 0.2578 g CO_2 , 0.0571 g H_2O .



Gef. » 60.56, » 5.50.

Die neue Substanz $C_{15}H_{14}S_2O_2$ veränderte hingegen bei noch so häufigem Umkrystallisieren weder ihren Schmelzpunkt, noch ihren Kohlenstoffgehalt, wie aus den mehrfachen, oben angeführten Analysen hervorgeht. Da die neue Substanz um ein Kohlenstoffatom mehr enthält als das Dibenzyl-disulfoxyd, so lag die Möglichkeit nahe, daß dieselbe ein Produkt aus dem letzteren und Formaldehyd sein könne. Deshalb leitete man gasförmige Salzsäure in eine Auflösung des oben analysierten Dibenzyl-disulfoxyds ein, gab Formaldehydlösung hinzu und kochte 2 Stunden unter Rückfluß. Beim Aufarbeiten dieses Reaktionsprodukts ergab sich nun in der Tat eine Substanz, welche wieder bei 108° schmolz und nunmehr dieselben Analysenwerte lieferte wie das Spaltungsprodukt des Dibenzylrongalits.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3316 [1906].

0.1134 g Sbst.: 0.2568 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 0.2385 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1155 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.0996 g Sbst.: 0.1570 g BaSO₄. — 0.1016 g Sbst.: 0.1686 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄S₂O₂. Ber. C 62.07, H 4.83, S 22.07.
Gef. » 62.19, 61.83, 61.89, » 5.46, 5.23, 5.27, » 21.64, 22 78.

Damit scheint erwiesen, daß das Spaltungsprodukt des Dibenzylrongalits identisch ist mit dem Produkt aus Formaldehyd und Dibenzyldisulfoxyd. Dieser Stoff möge Formal-dibenzylidisulfoxyd genannt werden.

Nach dieser Aufklärung stellt sich nun das Bild der Spaltung des Dibenzylrongalits folgendermaßen dar: Dibenzylrongalit dürfte durch Salzsäure zerfallen in Benzylchlorid, Benzylsulfinsäure und Formaldehyd:



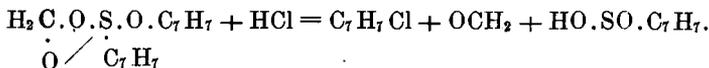
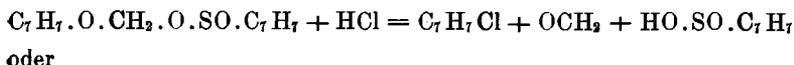
Benzylsulfinsäure verwandelt sich aber nach den Angaben von Fromm und Palma¹⁾ in Gegenwart von Salzsäure in Dibenzylidisulfoxyd. Der Sauerstoff, der dabei abgespalten wird, wird zu irgend einer Oxydation verbraucht:



Das Dibenzylidisulfoxyd reagiert endlich mit dem Formaldehyd, der im Spaltungsprodukt zugegen ist, unter Bildung von Formal-dibenzylidisulfoxyd:



Es ist oben bereits erwähnt worden, daß diese Spaltung des Dibenzylrongalits am einfachsten mit den Formeln II und III erklärt werden kann:



Einwirkung von Brom auf Dibenzylrongalit.

Im Sonnenlicht wird Brom in Chloroformlösung von Dibenzylrongalit entfärbt. Gibt man so lange Bromlösung hinzu als noch Brom aufgenommen wird, so erhält man eine Reihe von Produkten. Man verdunstet zunächst das Chloroform auf dem Wasserbade und erhält so eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Man rührt mit wenig Alkohol an und filtriert den ungelöst bleibenden kristallinen Körper ab. Durch Lösen in möglichst wenig Äther und

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3310 [1906].

Ausfällen mit Ligroin erhält man diesen Körper ziemlich rein; in diesem Zustande schmilzt der Stoff bei 79°.

0.1238 g Sbst.: 0.1672 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 0.1471 g CO₂, 0.0335 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 0.0987 g AgBr, 0.1194 g BaSO₄.

C₇H₇SO₂Br. Ber. C 35.75, H 2.98, S 13.62, Br 34.04.

Gef. » 36.83, 36.64, » 3.29, 3.42, » 13.64, » 34.94.

0.1159 g Sbst. brachten in 10 g Naphthalin 0.38° Depression hervor.

C₇H₇SO₂Br. Ber. Mol.-Gew. 235. Gef. Mol.-Gew. 214.

Aus den Analysen geht hervor, daß das vorliegende Material nicht ganz rein erhalten wurde. In der Tat wurde ein weiteres bromhaltiges Produkt vom Schmp. 115° in geringen Mengen nebenbei beobachtet, welches bei längerem Stehen der Mutterlauge ausfiel.

Der Körper vom Schmp. 79° dürfte als Benzylsulfonbromid anzusprechen sein; derselbe liefert mit Anilin eine Verbindung, welche den Schmp. 103° des Benzylsulfonanilids zeigt.

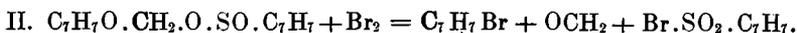
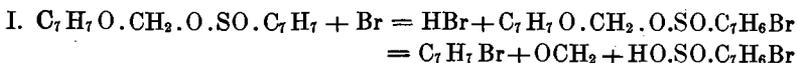


Man erhält dasselbe Benzylsulfonbromid übrigens durch Einwirkung von Brom auf Dibenzyldisulfoxyd.

Die Mutterlauge des Sulfonbromids ergab bei einer Wasserdampfdestillation ein flüchtiges, stark riechendes Öl, welches als Benzylbromid, C₇H₇Br, erkannt wurde, da es den Sdp. 198° zeigte und durch Na₂S in Benzylsulfid vom Schmp. 49° übergeführt werden konnte.

Beim Eindampfen des neutralisierten, wäßrigen Dampfdestillationsrückstandes ergab sich in einem Falle ein mit Alkohol extrahierbares, organisches Salz, welches ein Salz der *p*-Brombenzyl-sulfonsäure, BrC₇H₆·SO₃H, ist; denn es wird durch Phosphorpentachlorid in das von Mohr¹⁾ beschriebene *p*-Brombenzyl-sulfochlorid vom Schmp. 107° übergeführt.

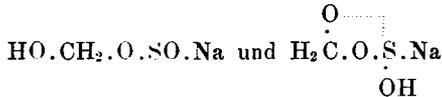
Auch diese Spaltungsprodukte, welche bei der Bromierung erhalten werden, lassen sich mit den oben gegebenen Formeln für den Dibenzylrongalit gut in Einklang bringen. Die Bromierungsreaktion kann man unter Zugrundelegung der einen Formel folgendermaßen formulieren:



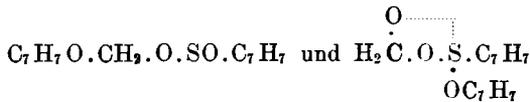
Es macht natürlich keine Schwierigkeit, die Spaltungsgleichung auch mit der anderen Formel, welche sich von der Orthosulfoxylsäure ableitet, durchzuführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 221, 222.

Die Spaltung des Rongalits bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge, ebenso die Spaltungen des Dibenzylrongalits durch Eisessig-Salzsäure und durch Brom machen es unwahrscheinlich, daß diese beiden Körper Derivate der Oxymethansulfinsäure, also $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{Na}$ und $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ sind. Demnach bleiben für den Rongalit nur die Formeln:



und für den Dibenzyl-rongalit die Formeln:



Es ist nicht unmöglich, daß der Rongalit nach beiden oben aufgeführten Formeln reagiert, indem bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge der nach der einen Formel zusammengesetzte Teil gespalten und in Sulfon verwandelt, der der anderen Formel entsprechende Teil alkyliert und so in Dibenzylrongalit übergeführt wird.

Aceton-sulfoxylat.

Eine wäßrige Lösung von je einem Molekulargewicht Hydrosulfit und Natronlauge wird erst mit überschüssigem Aceton und dann mit Benzylchlorid versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. Man destillierte nun mit Wasserdampf die flüchtigen Produkte ab und ätherte den Destillationsrückstand aus. In den Äther ging nur etwas Benzyl-disulfid vom Schmp. 71° über.

0.1275 g Sbst.: 0.2411 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$. Ber. S 26.02. Gef. S 25.96.

Das Sulfoxylat des Acetons ist also zweifellos entstanden; denn sonst müßten Hydrosulfit und Benzylchlorid ja Sulfon liefern. Das Acetonsulfoxylat ist aber auch jedenfalls beständiger als das Sulfoxylat des Formaldehyds; denn das letztere liefert bei dieser Behandlung Sulfon und Dibenzylrongalit, das Acetonsulfoxylat aber keine analogen Körper.

Aus dem Auftreten von wenig Dibenzyl-disulfid weitgehende Schlüsse zu ziehen, geht nicht wohl an, da das nicht gereinigte Einwirkungsprodukt von Aceton auf Hydrosulfit ein Gemenge verschiedener Substanzen sein dürfte.

Benzaldehyd-sulfoxylat.

Das Sulfoxylat des Benzaldehyds wurde nach den Angaben von Bazlen ¹⁾ dargestellt und roh mit Benzylchlorid und Natronlauge gekocht. Man erhielt eine kleine Menge ätherlöslicher Substanz, welche sich, wie beim Aceton-Versuch als Benzyldisulfid, Schmp. 71°, erwies und ihr Auftreten der Anwesenheit einer Verunreinigung verdankt. Der Rest der Substanz ist unlöslich in Äther, kann aber aus Alkohol in schönen, weißen Blättchen gewonnen werden und erweist sich als unverändertes Benzaldehyd-sulfoxylat:

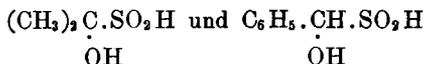
0.1764 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1666 g Sbst.: 0.1996 g BaSO₄. — 0.1660 g Sbst.: 0.0598 g Na₂SO₄.

C₇H₇SO₃Na. Ber. C 43.30, H 3.63, S 16.50, Na 11.86.

Gef. » 42.80, » 3.46, » 16.45, » 11.68.

Nunmehr wurde sorgfältig gereinigtes Benzaldehydsulfoxylat mit Benzylchlorid und Natronlauge zuerst unter Rückfluß erhitzt und dann, als dabei keine Reaktion eintrat, 4 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Die Aufarbeitung dieses Produkts ergab nun weder Disulfid noch Sulfon; das Benzaldehydsulfoxylat war auch unter diesen strengen Bedingungen gänzlich unverändert geblieben.

So verhalten sich also die Sulfoxylate des Acetons und des Benzaldehyds prinzipiell anders als der Rongalit. Während der letztere augenscheinlich beim Kochen mit Alkali leicht Sulfoxylsäure abspaltet und sich leicht benzylieren läßt, tun dies die ersteren durchaus nicht. Eine Erklärung dieses Unterschiedes könnte man darin suchen, daß den Sulfoxylaten des Acetons und des Benzaldehyds die Oxysulfinsäure-Formeln:



zukommen, deren Analogon wir oben für den Rongalit verworfen haben.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1066 [1905].