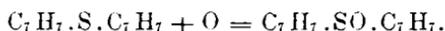


554. E. Fromm und F. Erfurt: Benzylsulfoxyd und α -Oxybenzylsulfid.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.,
Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Benzylsulfoxyd erhält man nach Märker ¹⁾ durch Oxydation von Benzylsulfid mit Salpetersäure:



Diese Darstellungsmethode läßt kaum einen Zweifel an der Konstitution des Benzylsulfoxyds zu. Jedes Bedenken an seiner Formel muß aber weichen angesichts der Beobachtung von Otto und Lüders, nach welcher Benzylsulfoxyd durch Eisen und Salzsäure glatt wieder zu Benzylsulfid reduziert werden kann:



Diese wichtige Beobachtung von Otto und Lüders ist von Fromm und Achert ²⁾ kontrolliert und bestätigt worden; auch mit Zink und Salzsäure wird das Benzylsulfoxyd in Benzylsulfid zurückverwandelt. Dabei entsteht auch nicht die Spur Benzylmercaptan.

Daß dennoch Bedenken gegen diese Konstitutionsformel auf-tauchen konnten, lag daran, daß Fromm und Achert ³⁾ beim Erhitzen des Benzylsulfoxyds auf 210° einen Zerfall desselben in schweflige Säure, Toluol, Benzyl-disulfid und Benzaldehyd beobachteten. Insbesondere das Auftreten des letztgenannten Spaltungsproduktes, nämlich des Benzaldehyds, ist geeignet, Aufsehen zu erregen, da nicht ohne weiteres einzusehen ist, auf welche Weise der Sauerstoff, der im Benzylsulfoxyd zweifellos an Schwefel gekettet ist, bei der Spaltung an den Kohlenstoff gelangen mochte.

Immerhin verläuft die von Fromm und Achert beobachtete Spaltung bei einer recht hohen Temperatur, bei welcher Wanderungen und Umlagerungen wohl nicht ausgeschlossen sein dürften. Nun hat aber Smythe ⁴⁾ in neuester Zeit gefunden, daß Benzylsulfoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäuregas in einer ganz komplizierten Art zerlegt wird. Auch dieser Autor fand Benzaldehyd unter den Spaltungsprodukten neben Benzylchlorid, Benzylmercaptan, Benzyl-disulfid, Benzylsulfid, Benzyl-disulfoxyd und dem Benzylmercaptan das Benzaldehyds. Wenn nun auch einige der von Smythe beobachteten Spaltungsprodukte, wie das Benzyl-disulfoxyd und das

¹⁾ Ann. d. Chem. **136**, 89.

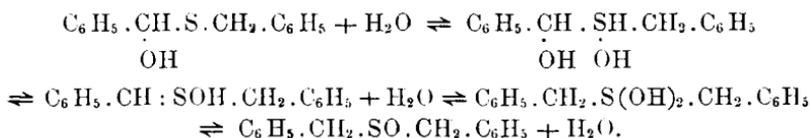
²⁾ Diese Berichte **36**, 545 [1903].

³⁾ Diese Berichte **36**, 544 [1903].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. **1909**, 349.

Benzylmercaptal des Benzaldehyds, vielleicht auch das Benzylsulfid, ihre Existenz sekundären Reaktionen verdanken dürften, so ist doch die Zahl der primären Spaltungsprodukte immer noch eine beträchtliche und das Auftreten von Benzaldehyd unter ihnen eine auffallende Erscheinung.

Die Schwierigkeit, eine solche Spaltung zu erklären, hat Smythe insofern glücklich zu lösen verstanden, als er angenommen hat, daß das Benzylsulfoxyd bei der Behandlung mit Salzsäuregas, vielleicht auch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, in verschiedenen tautomeren Formen zu reagieren vermag. Das Zustandekommen der tautomeren Formen stellt sich Smythe folgendermaßen vor:



Die Endglieder der Umwandlungsreihe, welche Smythe durch Anlagerungen und Abspaltungen von Wasser konstruiert, sind Benzylsulfoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und α -Oxybenzylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Demnach würde die Tautomerie, welche Smythe annimmt, zuletzt darauf hinauskommen, daß der Sauerstoff vom Schwefel an den Kohlenstoff wandert.

Gegen diese Auffassung erhebt R. Pummerer¹⁾ Einspruch, »da sie in beträchtlichem Gegensatz zur heutigen Kenntnis derartiger Probleme stände«. Auch er nimmt indessen an, daß die Sulfoxyde in tautomeren Formen reagieren können, nur kommt er durch seine Beobachtungen zu einer anderen Auffassung über die Art der Desmotropie, von welcher nachher die Rede sein soll.

Beiden Forschern sind augenscheinlich eine Reihe Beobachtungen von Baumann, Bongartz und Fromm²⁾ entgangen, die es ermöglichen, auf experimentellem Wege direkt festzustellen, ob Benzylsulfoxyd und α -Oxybenzylsulfid zu einander im Verhältnis der Tautomerie stehen.

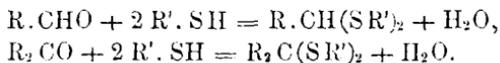
Nach diesen Beobachtungen bilden Aldehyde (und α -Ketosäuren) mit Mercaptanen (und Schwefelwasserstoff) Additionsprodukte, Ketone und β -Ketosäuren aber nicht. Diese Additionen verlaufen nach der folgenden Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte **42**, 2282 [1909].

²⁾ Diese Berichte **18**, 263 u. 883 [1885]; **19**, 1787 [1886]; Ann. d. Chem. **253**, 139.

Alle Carbonylverbindungen, also Aldehyde wie Ketone, können sich übrigens mit Mercaptanen kondensieren. Die Kondensation geschieht aber nur unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel und verläuft nach den folgenden Gleichungen:



Nach diesen Wahrnehmungen müßte es möglich sein, α -Oxybenzylsulfid durch Addition von Benzylmercaptan an Benzaldehyd in Abwesenheit jeglichen Kondensationsmittels zu erhalten. War α -Oxybenzylsulfid lediglich die tautomere Form des Benzylsulfoxyds, so müßte das auf dem neuen Wege zu erhaltende Produkt entweder mit Benzylsulfoxyd identisch sein, oder doch leicht in dasselbe übergehen.

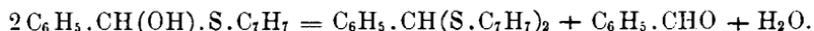
100 M.-M. (10.6 g) frisch destillierter Benzaldehyd und 100 M.-M. (12.4 g) frisch dargestelltes und destilliertes Benzylmercaptan, beide säurefrei, wurden in einem Kolben zusammengegossen. Es trat nach kurzer Zeit eine Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, während sich die Flüssigkeit schwach trübte. Man kühlte darauf in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz ab, wobei sich nach längerem Stehen ein fester Krystallbrei abschied. Da die Krystalle in Ligroin unlöslich waren, wurde das Ganze mit Ligroin versetzt, an der Saugpumpe abfiltriert und mehrmals mit demselben Mittel nachgewaschen. Man erhielt so lange weiße Nadeln vom Schmp. 43° , die in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich waren. Das Produkt ist vollständig rein und wurde nach kurzem Stehen im Vakuumexsiccator analysiert.

0.0924 g Sbst.: 0.2486 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.0810 g Sbst.: 0.2171 g CO_2 , 0.0450 g H_2O . — 0.1318 g Sbst.: 0.1370 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{SO}$. Ber. C 73.04, H 6.09, S 13.91.
Gef. » 73.38, 73.10, » 7.09, 6.21, » 14.26.

Aus der Analyse geht zweifellos hervor, daß wir das erwartete α -Oxybenzylsulfid vor uns haben. Dieser Stoff schmilzt rund 90° niedriger als Benzylsulfoxyd und geht keineswegs in dieses über. Die Reaktionen dieses Stoffes sind auch durchaus verschieden von denen des Benzylsulfoxyds. Während Benzylsulfoxyd eine recht beständige Verbindung ist, ist das α -Oxybenzylsulfid außerordentlich unbeständig. Man kann es zwar in kaltem Benzol lösen und mit Ligroin aus dieser Lösung unverändert wieder ausfällen, erwärmt man aber das Benzol auch nur schwach, um das Sulfid in Lösung

zu bringen, so erhält man aus dieser Lösung nunmehr das bekannte Benzylmercaptal des Benzaldehyds ¹⁾.



Das α -Oxybenzylsulfid zeigt auch in trockenem Zustande einen starken Geruch nach Benzylmercaptan — Benzylsulfoxyd ist durchaus geruchlos — und zersetzt sich langsam an der Luft. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur verflüssigt es sich, nach weiteren zwei Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit lange, farblose, rhomboedrische Krystalle von Benzaldehyd-benzylmercaptal ab.

Benzylsulfoxyd (übrigens auch das Mercaptal) ist gegen Alkalien durchaus beständig, α -Oxybenzylsulfid zerfällt mit Alkalien augenblicklich:

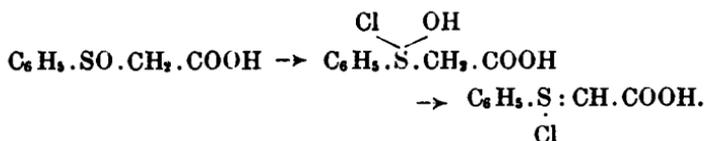


Beim Übergießen mit kalter Natronlauge verflüssigt es sich sogleich und wird teilweise gelöst. Der Geruch des Benzylmercaptans tritt zurück, und der Geruch des Benzaldehyds tritt dafür in den Vordergrund. Zum genauen Nachweis wurde der Benzaldehyd mit Äther aufgenommen und aus der ätherischen Lösung in Gestalt von Benzalphenylhydrazon vom Schmp. 155° gewonnen. In der mit Äther erschöpften alkalischen Lösung kann man das Benzylmercaptan leicht nachweisen, indem man es durch Ferricyankalium in Benzylsulfid vom Schmp. 71° überführt. Gegen Ammoniak ist α -Oxybenzylsulfid beständig, auch hält es sich im Eisschrank in verschlossener Flasche einige Wochen lang. Dagegen ist dieser Stoff zu unbeständig, als daß es gelungen wäre, seine Hydroxylgruppe mit Benzoylchlorid und Pyridin oder Phenylisocyanat nachzuweisen.

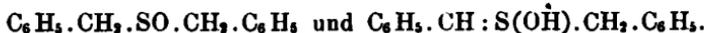
Aus alledem erhellt, daß α -Oxybenzylsulfid eine neue Verbindung ist, welche in keiner Weise mit Benzylsulfoxyd identisch ist und auch bei keiner seiner Umwandlungen Benzylsulfoxyd liefert. Demnach ist die Ansicht von Smythe, nach welcher das α -Oxybenzylsulfid eine tautomere Form des Benzylsulfoxyds sein sollte, durchaus zu verwerfen. Das schließt nicht aus, daß man der gleichfalls von Smythe ausgesprochenen Ansicht beipflichtet, nach welcher das Benzylsulfoxyd in verschiedenen tautomeren Formen reagieren soll. Man wird sich

¹⁾ Dies Benzaldehyd-benzylmercaptal schmilzt bei 61°. Smythe (Journ. chem. Soc. 1909, 352) hat bereits bemerkt, daß sein Schmelzpunkt bei 61° und nicht, wie Fromm und Junius (diese Berichte 28, 1111 [1895]) angaben, bei 64° liegt. Daß hier das erwähnte Mercaptal vorliegt, ließ sich ferner leicht dadurch zeigen, daß man es mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu dem bereits bekannten Benzylidendibenzylsulfon vom Schmp. 213° oxydierte.

hier wohl den Ansichten von R. Pummerer anschließen können, welcher auf Grund der Spaltungsprodukte, die er bei der Spaltung der Phenylsulfoxyessigsäure mit Salzsäuregas erhalten hat, eine Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff an den Sauerstoff annimmt.



Überträgt man diese Ansichten auf das Benzylsulfoxyd, so würden die beiden tautomeren Formen die folgenden sein:



Die zweite tautomere Form dürfte basischer Natur sein. Man hätte mit dieser basischen, tautomeren Form die Erklärung dafür gefunden, daß Saytzeff, der Entdecker der Sulfoxyde, diese in Gestalt unbeständiger Nitrate isoliert hat und natürlich auch die Erklärung dafür, daß die Sulfoxyde nach Pummerer Salzsäure aufnehmen.

555. E. Fromm und F. Erfurt:

Benzaldehyd-sulfoxylat und Aceton-sulfoxylat.

[Mittteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.,
Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Durch Einwirkung von Hydrosulfit auf Formaldehyd entsteht der Rongalit C. Die ersten Angaben über diese Einwirkung finden sich im engl. Patent 5867 [1903] der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst und in den Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard¹⁾. Auf anderem Wege wurde später Formaldehydsulfoxylat erhalten von Reinking, Dehnel und Labhard²⁾ und Bazlen³⁾. Es lag nun nahe, die Reaktion zwischen Hydrosulfit und Formaldehyd auch auf andere Aldehyde und Ketone auszudehnen. Das ist auch geschehen⁴⁾. Bazlen gibt an, daß man aus Natriumhydro-

¹⁾ Revue générale des Mat. Col., Dezemberheft 1904.

²⁾ Diese Berichte 38, 1069 [1905]. ³⁾ Diese Berichte 38, 1063 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 1066 [1905]. — Chem. Zentralbl. 1906, I, 428. —
Zusatz zur Patentschrift 162875.