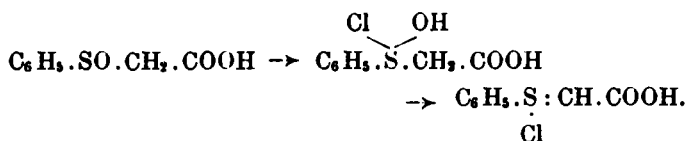
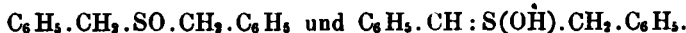


hier wohl den Ansichten von R. Pummerer anschließen können, welcher auf Grund der Spaltungsprodukte, die er bei der Spaltung der Phenylsulfoxyessigsäure mit Salzsäuregas erhalten hat, eine Wanderung eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff an den Sauerstoff annimmt.



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.)

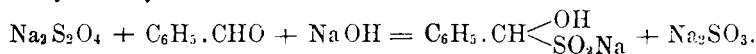
Durch Einwirkung von Hydrosulfit auf Formaldehyd entsteht der Rongalit C. Die ersten Angaben über diese Einwirkung finden sich im engl. Patent 5867 [1903] der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst und in den Arbeiten von Baumann, Thesmar und Frossard¹⁾. Auf anderem Wege wurde später Formaldehydsulfoxylat 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.

sulfit und Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge¹⁾ das Benzaldehydsulfoxylat darstellen kann:



Nach Angaben dieses Autors ist es eine sehr beständige Verbindung, welche Indigolösung in der Hitze, nicht aber in der Kälte entfärbt. Leider fehlen in der von Bazlen gegebenen Vorschrift Angaben über die Konzentration der Hydrosulfitlösung. Nach vergeblichen Versuchen, mit verdünnteren Lösungen ein kristallisiertes Produkt wie Bazlen zu bekommen, wurden schließlich sehr konzentrierte Hydrosulfitlösungen zur Darstellung verwendet.

34 g Natriumhydrosulfit, rein trocken B. A. S. F., in möglichst konzentrierter, 40° warmer Lösung wurden mit 16 g Benzaldehyd und 6 g Ätznatron bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach einiger Zeit schieden sich in der Tat, wie Bazlen angibt, aus dem Reaktionsgemisch nadelförmige Krystalle aus, die man an der Saugpumpe abfiltrierte.

Da sich nach Versuchen von Fromm und Gaupp²⁾ gezeigt hat, daß Rongalit, d. h. Formaldehydsulfoxylat, durch Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge in Benzylsulfon und Dibenzylrongalit umgewandelt wird, haben Fromm und Gaupp das Bazlensche Benzaldehydsulfoxylat auf diese Art dargestellt und ebenfalls mit Benzylchlorid und Natronlauge behandelt. Dabei erhielten sie ein Produkt von der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$, also von der Summenformel des Benzaldehydsulfoxylats, welches sie für ganz reines Benzaldehydsulfoxylat hielten. Sie kamen deshalb zu der Ansicht, daß das Benzaldehydsulfoxylat ein gegen Benzylchlorid und Natronlauge äußerst beständiger Stoff sei. Wie bereits in einer Berichtigung³⁾ mitgeteilt worden ist, ist diese Ansicht irrig. Der Stoff, welchen Fromm und Gaupp durch Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge erhalten haben, ist nicht Benzaldehydsulfoxylat, sondern benzylsulfonsaures Natrium, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, eine Verbindung, deren Summenformel die gleiche ist, wie die des Benzaldehydsulfoxylats. Bei der Wiederholung des von Fromm und Gaupp angestellten Versuches erhielt man in der Tat die beschriebenen schönen Krystalle von benzylsulfonsaurem Natrium.

0.0860 g Sbst.: 0.1370 g CO_2 , 0.0300 g H_2O . — 0.0904 g Sbst.: 0.1065 g BaSO_4 . — 0.0880 g Sbst.: 0.0314 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. C 43.30, H 3.61, S 16.49, Na 11.85.

Gef. » 43.44, » 3.90, » 16.18, » 11.57.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1066 [1905].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3418 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 4385 [1908].

Die Identifizierung dieses Stoffes gelang dadurch, daß man ihn nach Fromm und Palma¹⁾ mit Phosphorpentachlorid in das Benzylsulfochlorid vom Schmp. 92° und über dieses mit Anilin in das Benzylsulfonanilid vom Schmp. 103° überführen konnte.

Nun gewann man die Überzeugung, daß das Benzaldehydsulfoxylat nicht so beständig ist, wie Fromm und Gaupp angenommen haben, sondern daß es im Gegenteil äußerst unbeständig ist. Versucht man das Rohprodukt aus Wasser umzukristallisieren, so zersetzt es sich beim Erwärmen, indem sich die Flüssigkeit stark trübt. Läßt man die abgesaugten Krystalle an der Luft oder im Exsiccator stehen, so tritt nach einiger Zeit unter heftiger Erwärmung eine völlige Zersetzung ein.

In Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit dieses Stoffes schien es nicht aussichtslos zu versuchen, das vermeintliche Benzaldehydsulfoxylat durch Phenylhydrazin zu spalten und so die Sulfoxylsäure in Freiheit oder als Salz des Phenylhydrazins zu gewinnen.

Rongalit, welcher ja als Ausgangsmaterial leichter zugänglich ist, als Benzaldehydsulfoxylat, eignet sich zu diesem Versuch nicht, denn derselbe setzt sich selbst beim Erwärmen mit einer Phenylhydrazinlösung nicht um.

Beim Einwirken von Phenylhydrazin auf eine wäßrig-alkoholische Lösung des rohen Benzaldehydsulfoxylats entsteht dagegen bereits in der Kälte sofort eine reichliche Abscheidung von Benzal-phenylhydrazin vom Schmp. 156°. In der Mutterlauge, die man im Vakuum eindampfte, konnte nur schwefligsaures Natrium nachgewiesen werden.

Der nach der Vorschrift von Bazlen dargestellte Stoff liefert also beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge neben flüchtigen Produkten (Benzaldehyd) nur Benzylsulfonsäure und zerfällt mit Phenylhydrazin sofort in Benzal-phenylhydrazin und schwefligsaures Salz, während Rongalit von Phenylhydrazin durchaus nicht angegriffen wird. Wohnte dem Bazlenschen Stoffe nicht die Eigenschaft inne, Indigo in der Wärme zu reduzieren, so würde man zu der Meinung gedrängt werden, daß dieser Stoff lediglich Benzaldehydbisulfit ist, zumal da ein besonderer Versuch gezeigt hat, daß Benzaldehydbisulfit gegen starke Natronlauge bei 40° nicht absolut unbeständig ist.

Da man es bisher nur mit einem Rohprodukt zu tun hatte, welches sich durch Kochen mit Wasser zersetzte, wurde nach einem geeigneteren Kristallisationsmittel gesucht und ein solches in verdünntem

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3313 [1906].

Alkohol gefunden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, liefert das Bazlensche Produkt kleine Krystalle, die auch noch Indigo in der Hitze zu reduzieren vermögen.

0.0894 g Sbst.: 0.1180 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.1360 g Sbst.: 0.1852 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 0.2320 g BaSO₄. — 0.0894 g Sbst.: 0.0291 g Na₂SO₄.

C ₇ H ₉ O ₅ Na.	Ber. C 36.84,	H 3.94,	S 14.03, Na 10.08.
C ₇ H ₁₁ O ₅ SNa.	Ber. » 36.52,	» 4.78,	» 13.91, » 10.00.
	Gef. » 36.00, 37.14,	» 3.50, 3.73,	» 14.64, » 10.55.

Die durch die Analyse gefundenen Werte stimmen, wie man sieht, besser für C₇H₉SO₅Na, das ist Benzaldehydbisulfit + H₂O, als für C₇H₁₁SO₅Na, das ist Benzaldehydsulfoxylat + 2H₂O. Daß Benzaldehydbisulfit mit einem Molekül Wasser krystallisiert, ist bereits von Otto angegeben. Demnach dürfte dieser Stoff lediglich Benzaldehyd-bisulfit + H₂O sein, und die reduzierenden Eigenschaften, welche ihm gegenüber Indigo innewohnen, müssen wohl auf eine kleine Verunreinigung, sei es von Hydrosulfit oder von dem richtigen Benzaldehydsulfoxylat, zurückgeführt werden.

Wenn aber der Stoff, welcher beim Verfahren von Bazlen auskrystallisiert, Benzaldehydbisulfit ist, so entsteht die Frage nach dem Verbleib des Sulfoxylsäurerestes. Darum unternahm man es, sämtliche Produkte, welche mit Benzaldehyd und Hydrosulfit entstehen, mit Natronlauge und Benzylchlorid der Reihe nach zu prüfen. Diese Prüfung ergab folgende Resultate:

Das nach obiger Vorschrift frisch dargestellte, schwer lösliche Produkt kochte man sofort mit Benzylchlorid und Natronlauge. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab nur Benzyl-sulfonsäure in fast quantitativer Ausbeute.

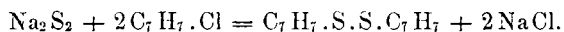
Das Filtrat von diesem Stoff sättigte man mit Kochsalz, wobei eine reichliche Krystallabscheidung stattfand. 5 g dieses Aussalzungsproduktes wurden mit 3 g Ätznatron und 5 g Benzylchlorid gekocht. Man erhielt daraus 0.7 g Benzylsulfon und 1.8 g benzylsulfonsaures Natrium.

Das kochsalzhaltige Filtrat des ausgesalzenen Stoffes wurde mit 10 g Benzylchlorid und 7 g Natrium gekocht. Man erhielt daraus 4 g Benzyl-disulfid und 6 g Benzylsulfonsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man in dem ersten Produkt Benzaldehydbisulfit vor sich hatte, das glatt Benzylsulfonsäure lieferte. Der ausgesalzene Stoff ergibt wiederum hauptsächlich Benzylsulfonsäure, nebenher allerdings eine kleine Menge Benzylsulfon. Die Sulfonsäure muß wohl wieder vom Benzaldehydbisulfit abstammen. Ob das Benzylsulfon seine Entstehung der Anwesenheit geringer

Mengen mitausgesalzenen Hydrosulfits oder einer sehr kleinen Menge des Benzaldehydsulfoxylats verdankt, sei nicht entschieden.

Die letzte kochsalzhaltige Mutterlauge hat endlich mit Benzylchlorid wiederum Benzylsulfonsäure und eine nicht unbedeutliche Menge von Benzyldisulfid geliefert. Die Benzylsulfonsäure dürfte in diesem Falle aus dem in der Mutterlauge angeläuteten schwefligsauren Natrium gebildet worden sein. Das Auftreten von Benzyldisulfid beweist endlich, daß diese letzte Mutterlauge nicht unbedeutliche Mengen Natriumdisulfid enthalten hat.



Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrosulfit Benzaldehyd-sulfoxylat nicht, oder höchstens in Spuren gebildet wird, und daß ferner durch die Gegenwart von Benzaldehyd das Hydrosulfit zum Teil zu Sulfit oxydiert, zum Teil zu Disulfid reduziert wird.

Eine ähnliche Einwirkung wie Benzaldehyd dürfte auch nach den Versuchen von Fromm und Gaupp Aceton auf das Hydrosulfit ausüben; denn aus der Lösung, welche sich bei dieser Reaktion ergeben hat, haben die genannten Autoren durch Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge gleichfalls erhebliche Mengen von Benzyldisulfid isolieren können.

So scheint es, als wenn in diesem Fall der Formaldehyd eine Sonderstellung einnähme, und von allen Aldehyden und Ketonen allein leicht ein echtes Sulfoxylat lieferte.

556. E. Fromm und F. Erfurt: Alkalisplaltungen von Thiosulfaten und Thiosulfonaten.

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

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Spaltung des Benzylthiosulfats durch Alkali.

Während nach Bunte¹⁾ das Äthylthiosulfat durch verdünnte Säuren in Schwefelsäure und Mercaptan zerlegt wird, beobachtet A. Gutmann²⁾, daß dieses Estersalz durch Alkali in alkoholischer Lösung in einer anderen Richtung aufgespalten wird. Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung scheidet sich bei dem von Gutmann angestellten Versuch schwefligsaures Natrium ab, während die abfiltrierte

¹⁾ Diese Berichte **7**, 646 [1874].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2818 [1908].