

Mit Acetylchlorid und Chlorzink erhitzt: rosarote Färbung mit schön grüner Fluoreszenz (Tschugaeffsche Reaktion).

Nach allen diesen Eigenschaften zu urteilen, liegt wohl in dem eben beschriebenen Kohlenwasserstoff ein dem Cholesterin entsprechendes Cholesterylen,  $C_{27}H_{44}$ , vor.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die vorzüglich auf die Formel  $C_{27}H_{44}$  stimmenden Analysen des obigen Kohlenwasserstoffs wohl als ein neues Argument für die Cholesterinformel  $C_{27}H_{45}.OH$  (gegen  $C_{27}H_{43}.OH$ ) angesehen werden können<sup>1)</sup>.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt, und über die hierbei erhaltenen Resultate soll baldmöglichst mitgeteilt werden.

St. Petersburg, Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 674. Max Bazlen: Über Benzaldehyd-sulfoxylate.

(Eingegangen am 25. November 1909.)

In diesen Berichten **42**, 3812 [1909] veröffentlichten E. Fromm und F. Erfurt eine Arbeit über Benzaldehyd-sulfoxylat und Aceton-sulfoxylat und kamen hierbei zu folgendem Schluß: »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.« Betreffs Benzaldehyd speziell konstatierten die Autoren, »daß bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrosulfit Benzaldehyd-sulfoxylat nicht oder höchstens in Spuren gebildet wird usw.«

Da diese Resultate von E. Fromm und F. Erfurt im Widerspruch stehen mit den Tatsachen und den Ergebnissen meiner früheren Arbeit auf diesem Gebiet<sup>2)</sup>, sehe ich mich veranlaßt, im Folgenden auf die Darstellungsweise und Eigenschaften, sowie die Untersuchungsmethoden des Benzaldehyd-sulfoxylats näher einzugehen und die Richtigkeit meiner früheren Angaben, sowie derjenigen des Pat. 180529 hier besonders nachzuweisen.

#### Natrium-Benzaldehyd-sulfoxylat.

178 g 98-prozentiges Natriumhydrosulfit werden unter Zusatz von 7 ccm Natronlauge von 50° Bé (Natronlauge-Zusatz ist notwendig

<sup>1)</sup> Vergl. dagegen J. Mauthner, Sitzungsberichte d. K. Akad. Wiss. in Wien, Mat.-nat. Kl. B. **118**, Abt. IIb, Juni 1909.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 1066 [1905].

zum Haltbarmachen der Hydrosulfitlösung) in 1 l Wasser unter Ausschluß von Luft gelöst, also zweckmäßig in mit Leuchtgas oder anderen indifferenten Gasen gefüllten Gefäßen. Die entstandene konzentrierte Natriumhydrosulfitlösung muß schwach alkalisch reagieren. Dann fügt man unter oder ohne Erwärmen auf ca. 40° 76 g Natronlauge von 50° Bé hinzu und 106 g Benzaldehyd bzw. so viel, bis eine Probe des Reaktionsgemisches nach dem Schütteln neutrale Indigocarminlösung in der Kälte nicht mehr momentan entfärbt. Man schüttelt nun die Mischung solange, bis sich der Aldehyd gelöst hat, was nach etwa 3 Minuten unter Wärmeentwicklung geschehen ist. Sofort krystallisiert Mononatrium-benzaldehydsulfoxylat in rechtwinklig begrenzten Blättchen aus. Nach etwa 5-stündigem Stehen saugt man die Krystalle am besten in einer Leuchtgas-Atmosphäre ab (Filtrat I), wäscht die Krystalle erst mit 200 ccm 50-prozentigem, dann mit reinem Spiritus (Filtrat II).

Das alkoholfeuchte Natrium-benzaldehydsulfoxylat trocknet man scharf im Vakuum bei 50—60°, läßt dann erkalten und hebt das Vakuum mit Leuchtgas auf. Man erhält 136 g Natrium-benzaldehydsulfoxylat, welches sich bei der Bestimmung des Reduktionswertes als 95-prozentig erweist; es entspricht also 129 g  $\text{NaHSO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ . Den Reduktionswert bestimmt man wie üblich durch Zutropfenlassen einer schwach alkalisch gemachten Lösung von 4 g Benzaldehydsulfoxylat in 250 ccm Wasser zu 100 ccm einer heißen, schwach angesäuerten Indigocarminlösung, enthaltend 0.17 g Indigo 100-prozentig, unter vollständigem Luftabschluß bis zur Entfärbung. Das Filtrat I enthält außer Natriumsulfit noch Natrium-benzaldehydsulfoxylat gelöst und zwar, wie die Titration ergibt, 44 g; Filtrat II versetzt man mit soviel Wasser, daß der darin entstandene Niederschlag sich wieder löst; es enthält noch 15 g. Die Gesamtmenge des gebildeten Natrium-benzaldehydsulfoxylats beträgt hiernach 188 g, statt theoretisch 194 g. Die Reaktion zwischen Natriumhydrosulfit, Benzaldehyd und Natronlauge verläuft also unter Bildung der nahezu theoretischen Menge von Benzaldehyd-sulfoxylat, ganz analog wie bei Verwendung von Formaldehyd.

Das Rohprodukt läßt sich für analytische Zwecke sehr leicht durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser reinigen; um Zersetzung zu vermeiden, muß man die wäßrige Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge versetzen bis zur alkalischen Reaktion. In 100 ccm Wasser lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur ca. 13 g, bei 80° ca. 30 g des Rohprodukts. Beim Erkalten der heiß filtrierte Lösung krystallisiert das Benzaldehydsulfoxylat in gut ausgebildeten Krystallen in analysenreinem Zustand aus. Man saugt die Krystalle ab, wäscht

sie mit Spiritus, dann mit Äther und trocknet sie im Vakuum, wie oben beschrieben. Die Bestimmung des Reduktionswertes mittels Indigotin ergibt, daß das Produkt 100-prozentig ist. Die Analyse des Salzes ist in meiner früheren Arbeit schon publiziert<sup>1)</sup>.

#### Zink-Benzaldehyd-sulfoxylat.

1300 ccm einer 50° heißen Zinkhydrosulfidlösung mit 125 g  $ZnS_2O_4$  werden mit 137 g Benzaldehyd geschüttelt, bis unter Bildung von Benzaldehydhydrosulfit Lösung eingetreten ist. Aus der heiß filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das schwer lösliche Monozink-benzaldehydsulfoxylat in gut ausgebildeten Krystallen, während Zink-benzaldehydbisulfit in Lösung bleibt. Man isoliert das Zinksalz ebenso wie das Natriumsalz. Es bedarf keiner weiteren Reinigung. Die analytische Bestimmung des Zinks, Schwefels und des Reduktionswertes ergab auf die Formel  $Zn(HSO_2, C_6H_5 \cdot CHO)_2 + 4H_2O$  stimmende Werte:

Ber. Zn 13.64, S 13.37.

Gef. » 14.30, » 13.89.

#### Sekundäre Salze der Benzaldehyd-sulfoxylsäure.

Ebenso wie die Formaldehydsulfoxylsäure zwei Reihen von Salzen gibt, bildet auch die Benzaldehydsulfoxylsäure außer den vorbeschriebenen primären auch sekundäre Salze.

Die Haltbarkeit der primären Salze der Benzaldehydsulfoxylsäure ist an der Luft gering, in geschlossenen Gefäßen können sie jedoch längere Zeit gut aufbewahrt werden. Auch die primären Salze der Formaldehydsulfoxylsäure sind relativ luftempfindlich, sofern sie nicht von ihrem Krystallwasser befreit oder in kompakte Stücke gegossen sind.

Die sekundären Salze der Benzaldehydsulfoxylsäure sind dagegen in trockenem Zustande ebenso haltbare Verbindungen, wie die entsprechenden Salze der Formaldehydsulfoxylsäure; man stellt sie auf die gleiche Weise her. Das Dinatriumsalz erhält man durch Versetzen der verdünnten, wäßrigen Lösung des Mononatrium-benzaldehydsulfoxylates (15 g in 300 ccm Wasser) mit dem ein- bis zweifachen Volumen Natronlauge 50° Bé und Stehenlassen an einem kühlen Ort in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Man saugt sie über Calico ab, verrührt sie mit alkalihaltigem Spiritus, welcher in der Weise dargestellt ist, daß man 1 l mit etwa 40 g gepulvertem Ätznatron schüttelt und absitzen läßt, saugt wieder ab, wäscht erst mit diesem

<sup>1)</sup> l. c.

Spiritus, dann mit Äther nach. Man trocknet alsdann im Vakuum über Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Schwefels und Natriums ergab auf die Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_2, \text{C}_6\text{H}_5.\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$  stimmende Werte:

Ber. Na 18.24, S 12.71.

Gef. » 18.27, » 12.22.

Das Dibariumsalz erhält man aus der wäßrigen Lösung des Mononatriumsalzes entweder durch Versetzen mit Barythydrat oder mit Chlorbarium und tropfenweiser Zugabe von 1 Mol. Natronlauge. Die Analyse gab auf die Formel  $\text{BaSO}_4, \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$  stimmende Werte:

Ber. Ba 40.00, S 9.33.

Gef. » 39.25, » 9.42.

Es krystallisiert in sternförmig gruppierten Krystallaggregaten.

Das Dizinksalz kann man auf die gleiche Weise herstellen. Es läßt sich auch analog darstellen, wie dies für das Dizink-formaldehydsulfoxylat in den D. R.-P. 172217 und 187494 beschrieben ist, nämlich aus verdünnter Benzaldehydhydratsulfatlösung und Natronlauge bezw. Zinkoxyd<sup>1)</sup>. Es ist durchaus luftbeständig und entfärbt neutrale Indigotinlösung erst nach längerem Erhitzen.

Benzaldehyd verhält sich demnach in jeder Beziehung ganz analog dem Formaldehyd, so daß von einer Sonderstellung des Formaldehyds keine Rede sein kann. Aber nicht allein Benzaldehyd gibt ein echtes Sulfoxylat, sondern auch Acetaldehyd, wie aus dem Patent 180529, Beispiel 3 hervorgeht.

Formaldehyd nimmt höchstens insofern eine besondere Stellung unter den Aldehyden und Ketonen ein, als er gleichsam als der stärkere die anderen Aldehyde und Ketone aus ihren Sulfoxylatverbindungen austreibt und sich selbst an ihre Stelle setzt<sup>2)</sup>, sodaß die Formaldehydverbindungen die relativ beständigsten Verbindungen darstellen.

Bezüglich der Zweifel von E. Fromm und F. Erfurt an der Existenz der Acetonsulfoxylate beschränke ich mich auf die Bemerkung, daß letztere tatsächlich existieren und die darüber in der Literatur enthaltenen Angaben zutreffen.

Ludwigshafen a. Rh., Badische Anilin- und Sodafabrik.

<sup>1)</sup> Dem in der Kälte hergestellten Dizink-formaldehydsulfoxylat kommt, wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Wohlfahrt gefunden habe, die Formel  $\text{ZnSO}_4, \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , dem in der Hitze dargestellten dagegen die Anhydridformel  $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_7, \text{C}_2\text{H}_6$  zu.

<sup>2)</sup> D. R. P. 180832.