

bildet, wenn das feine Substanzpulver nach der Vorschrift von Weeks im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Beim Erhitzen ist dieses Oxyd flüchtig und wird durch den Wasserstoff zu Metall reduziert, das den Spiegel liefert.

Versuche zur Darstellung eines Zinntetrahydrids oder Zinn-dihydrids<sup>12)</sup>.

Zinnchlorür wurde in der Kälte in konz. (ca. 50-proz.) Kalilauge gelöst und vom ausgeschiedenen, fein verteilten Zinn abfiltriert. Die erhaltene klare Stannitlösung wird mit Aluminiumfolie versetzt. Hierbei bildete sich ein hellgrauer Niederschlag, den man unter der Reaktionsflüssigkeit durch Schütteln mit Glasperlen möglichst zerkleinerte, in Wasserstoff-Atmosphäre (Fig. 1) filtrierte und bis zur neutralen Reaktion auswusch.

Nach Trocknen in einem mit Wasserstoff gefüllten Schwefelsäure-Exsiccator leitete man unter Erhitzen wie bei dem entsprechenden Wismut-Präparat gereinigten Wasserstoff über. Spiegelbildung war nicht zu beobachten. In vorgelegtem ammoniakalischem Silbernitrat schied sich bei langem Durchleiten der gleiche braune Niederschlag aus, wie er bei den Versuchen mit dem Wismut beobachtet worden war.

Bei der Vakuum-Analyse gaben 0.8102 g getrocknete Substanz eine Druckerhöhung am Manometer von 1.7 cm, die nach Erkalten auf 1.4 cm herunterging. Eine vorhergehende Eichung ergab, daß 1 ccm Gas = 1.42 cm Druckerhöhung entsprachen.

Marburg, Chemisches Institut.

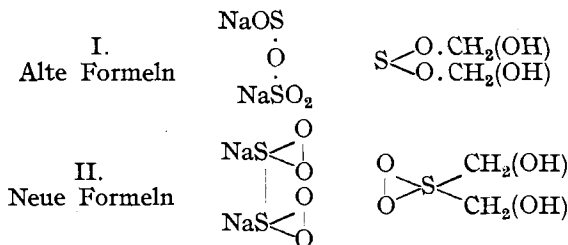
### 263. A. Binz: Zur Konstitution der Sulfoxyverbindungen (14. Mitteilung über Sulfoxyverbindungen)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule, Berlin.]

(Eingegangen am 16. Juni 1926.)

F. Raschig<sup>2)</sup> gibt neuerdings dem Formaldehyd-sulfoxyolat die Formel  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{Na}$ , statt daß nach der bisherigen Auffassung Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Schwefel steht. Sauerstoff und Schwefel sollen

zu einer besonders beständigen Gruppe  $=\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$  verbunden sein. Demnach wären Hydrosulfit und Diformaldehyd-sulfoxylsäure:



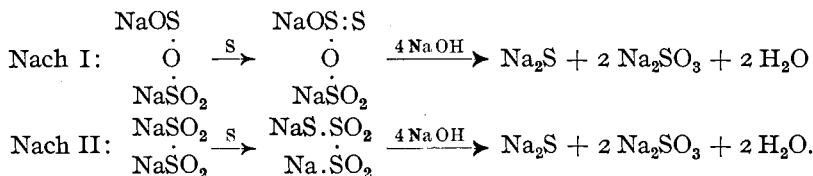
<sup>12)</sup> R. 45, 201; C. 1926, I 2316.

<sup>1)</sup> siehe die 13. Mitteilung: Binz, Râth und Walter, B. 57, 1398 [1924].

<sup>2)</sup> B. 59, 859 [1926].

Die Unterschiede zwischen I und II machen eine Erörterung folgender Reaktionen der Sulfoxyyl-Verbindungen notwendig:

I. Die Oxydation der Sulfoxyyl-Verbindungen durch Schwefel<sup>3)</sup>: Diese findet sowohl durch Natriumpolysulfid wie auch durch Thiosulfat statt, welche je ein Atom Schwefel an ein Molekül der Sulfoxyylverbindung abgeben. Aus Hydrosulfit entstehen dabei 1 Mol. Schwefelnatrium und 2 Mol. Schwefeldioxyd. Die quantitative Verfolgung bei Gegenwart von Alkali ergibt die entsprechenden Mengen Sulfid und Sulfit. Die Deutung dieser Reaktion ist:



Beide Strukturformeln führen zum Verständnis der Reaktion. Allerdings könnte man nach II eine symmetrische Addition von zwei Atomen Schwefel erwarten. Diese tritt nicht ein, ebenso wie bei der Oxydation von Hydrosulfit durch Sauerstoff kein Dithionat entsteht, sondern Sulfit. Also auch hierbei reagiert Hydrosulfit unsymmetrisch unter Aufnahme von nur einem Sauerstoffatom, ein Umstand, den J. Meyer gegen die aus Raschigs Auffassung folgende Formel II geltend gemacht hat<sup>4)</sup>.

2. Die Bildung von Sulfonen aus Sulfoxyylverbindungen. Sulfone entstehen aus Sulfoxyylverbindungen:

a) Beim Umsetzen von Hydrosulfit mit Dimethylsulfat<sup>5)</sup>:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \xrightarrow{\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2} \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{SO}_2$ . Hydrosulfit-Formel I macht die Annahme einer Umlagerung  $\text{S}(\text{OCH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$  erforderlich, was nach II nicht notwendig ist und zugunsten von II gedeutet werden kann. Andererseits aber würde eine Umlagerung nichts Überraschendes haben, und zu Ungunsten von Formel II spricht die Tatsache, daß ihr zufolge zwei Verbindungen analog gebaut sein müßten, die vollkommen von einander verschieden sind: Dimethylsulfon und Diformaldehyd-sulfoxylsäure<sup>6)</sup>. Die Nebeneinanderstellung ergibt:



Dimethylsulfon ist derartig beständig, daß es bei der Darstellung im Einschlußrohr aus Methylsulfid und rauchender Salpetersäure aus letzterer krystallinisch herauskommt. Selbstverständlich ist es reaktionslos gegen Jod und gegen Indigcarmin. Diformaldehyd-sulfoxylsäure dagegen ist höchst labil. Sie reduziert mit Leichtigkeit Indigcarmin und wird von Jod sofort zu Schwefelsäure und Formaldehyd oxydiert. Diese große Verschiedenheit im Verhalten der beiden Substanzen kommt besser zum Ausdruck, wenn man bei Diformaldehyd-sulfoxylsäure nach I zweiwertigen Schwefel annimmt.

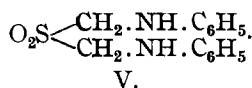
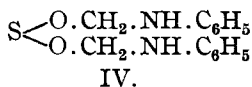
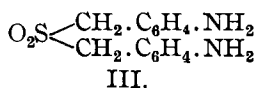
<sup>3)</sup> Binz, B. 38, 2051 [1905]; Binz und Sondag, B. 38, 3830 [1905]; Binz und Haberland, B. 53, 2030 [1920].

<sup>4)</sup> Z. a. Ch. 34, 59 [1903].

<sup>5)</sup> Binz, B. 37, 3549 [1904], 50, 1283 [1917].

<sup>6)</sup> Binz, B. 50, 1283 [1917].

b) Beim Erwärmen von Diformaldehyd-sulfoxyssäure mit Aminen in saurer Lösung entstehen ebenfalls Sulfone, wie z. B. *p, p'*-Diamino-dibenzylsulfon<sup>7)</sup> (III). Diese Produkte reduzieren Indigcarmin nicht und absorbieren kein Jod. Ihre Formeln ergeben sich nach II ohne weiteres, nach I dagegen nur unter der Annahme einer Umlagerung primär entstandener Sulfoxyverbindungen. Letztere Annahme hat aber nichts Unwahrscheinliches, denn diese primären Produkte entstehen tatsächlich, wenn man Diformaldehyd-sulfoxyssäure nicht in saurer, sondern in ätherischer Lösung mit Aminen kondensiert. Ich habe diese Verbindungen gemäß I formuliert<sup>8)</sup>, z. B. IV. Dazu paßt, daß sie ebenso wie Diformaldehyd-sulfoxyssäure starke Reduktionsmittel sind. Nach II dagegen müßte man ihnen Formel V geben. Es ist nicht ohne weiteres verständlich, warum ein derartiges Sulfon Indigcarmin reduzieren und mit Jod Schwefelsäure geben soll.



3. Sulfoxyverbindungen sind reduzierbar<sup>9)</sup>; man erhält z. B. durch Reduktion von Formaldehyd-sulfoxyat mit unterphosphoriger Säure Oxymethyl-mercaptan,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$  (oder ein Polymeres). Daher auch der mercaptan-ähnliche Geruch, der beim Lagern von Formaldehyd-sulfoxyat auftritt, und den Raschig als Anzeichen dafür ansieht, daß der Schwefel des Formaldehyd-sulfoxyates an Kohlenstoff gebunden ist. Hiergegen läßt sich einwenden: Formaldehyd kann bekanntlich methylierend wirken, wobei sicherlich der Kohlenstoff ursprünglich am Sauerstoff steht, und dennoch trennen sich beide Elemente, und der Kohlenstoff wird Bestandteil einer Methylgruppe, die nicht mehr an Sauerstoff gebunden zu sein braucht. Das Entsprechende kann man sich beim Formaldehyd-sulfoxyat vorstellen. Es hat also nichts Befremdliches, daß der Kohlenstoff den Sauerstoff fahren läßt und an den Schwefel tritt. Dieses Argument läßt sich durch die Überlegung verstärken, daß die Kondensationsprodukte aus Diformaldehyd-sulfoxyssäure und Aminen sich in der Kälte in alkoholischer Suspension durch Schwefelwasserstoff reduzieren lassen, so z. B. entstehen, wie Binz, Räh und von Deines<sup>10)</sup> gefunden haben, Di-[anilino-methylen]-sulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Di-[ $\beta$ -naphthylamino-methylen]-sulfid,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$  und Di-[piperidino-methylen]-sulfid,  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2)_2\text{S}$ , aus den entsprechenden Sulfoxyverbindungen. Wenn man die letzteren nach Formel I konstituiert denkt, also z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , so ist die leichte Reduzierbarkeit verständlich; dagegen ist sie überraschend, wenn man die betreffenden Verbindungen nach II als Sulfone auffaßt, da Sulfone bekanntlich gegen Reduktionsmittel sehr beständig sind.

Somit scheinen mir manche Reaktionen der Sulfoxyverbindungen mehr für Formeln I als für Formeln II zu sprechen. Es soll aber darauf kein entscheidender Wert gelegt werden, denn beide Arten der Formulierung sind unbefriedigend, weil sie folgende Fragen unbeantwortet lassen:

<sup>7)</sup> Binz und Isaac, B. 41, 3381 [1908]; Binz, Limpach und Janssen, B. 48, 1069 [1915].

<sup>8)</sup> Binz, B. 50, 1283 [1917].

<sup>9)</sup> Binz, Räh und Walter, B. 57, 1398 [1924].

<sup>10)</sup> Dissertation, Berlin 1923.

<sup>11)</sup> Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1074 [1905].

Warum wird Formaldehyd-sulfoxylsäure unter Aufnahme von 4 At. Jod in Schwefelsäure und Formaldehyd gespalten, während Formaldehyd-bisulfit von Jod nicht verändert wird?

Warum lassen sich die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd-bisulfit und Aminen durch Cyankalium in Sulfit und Nitrile spalten, während die analoge Reaktion mit den entsprechenden Sulfoxyverbindungen nicht<sup>11)</sup> oder höchstens spurenweise<sup>12)</sup> eintritt?

Warum sind Formaldehyd-sulfoxylsäure und Benzaldehyd-sulfoxylsäure zweibasisch?

Angesichts dieser Eigenart der Aldehyd-sulfoxyssäuren und ihrer Verschiedenheit von den entsprechenden Schwefligsäure-Verbindungen, welche sich nicht auf den Unterschied im Sauerstoffgehalt und das Reduktionsvermögen beschränkt, fragt es sich, ob es Sinn hat, Betrachtungen über die Konstitution des Formaldehyd-bisulfits auf das Sulfoxygebiet zu übertragen, wie das bisher geschehen ist. Der Unterschied zwischen beiden Klassen von Verbindungen ist dafür zu groß und findet in den bisher aufgestellten Formeln keinen hinreichenden Ausdruck. Vielleicht wird man mit der Koordinationslehre weiter kommen, wie in der vorigen Mitteilung dargelegt wurde. Die Frage, ob der Kohlenstoff am Schwefel oder am Sauerstoff sitzt, wird dann gegenstandslos. Auch stereochemische Momente (Hinsberg) könnten eine Rolle spielen. Dagegen scheint das ausschließliche Operieren mit den Formeln der älteren Strukturchemie nicht ans Ziel zu führen.

### 267. Rudolf Ruer und Kurt Bode: Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers. (Entgegnung an Hrn. O. Hönigschmid.)

(Eingegangen am 24. Juni 1926.)

Die unserer Ansicht nach unzutreffende Kritik unserer Arbeit, „Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers“<sup>1)</sup>, welche sich in dem Fünften Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission<sup>2)</sup> findet, rührt, wie in dem sechsten Bericht dieser Kommission<sup>3)</sup> mitgeteilt wird, von O. Hönigschmid her. Die Ausstellungen von Hönigschmid<sup>2)</sup> gegen unsere Arbeit bezogen sich darauf, daß nicht erwiesen worden sei, „daß tatsächlich wohldefiniertes CuO zur Wägung kam“. Wir glauben nachgewiesen zu haben, daß dieser Einwand unberechtigt ist<sup>4)</sup>. Da Hönigschmid<sup>3)</sup> trotz unserer Entgegnung seiner persönlichen Meinung dahin Ausdruck gibt, daß ihm der Beweis für die Oxydul-Freiheit und Gas-Freiheit unseres Kupferoxyds nicht erbracht zu sein scheint, und seine Einwendungen nunmehr zu begründen versucht, so sind wir genötigt, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

<sup>12)</sup> Binz und Th. Marx, B. 43, 2350 [1910].

<sup>1)</sup> R. Ruer und K. Bode, Z. a. Ch. 137, 101 [1924].

<sup>2)</sup> B. 58, Heft 1, I—XXVII, und zwar S. VI [1925].

<sup>3)</sup> B. 59, Heft 1, I—XXX, und zwar S. XI [1926].

<sup>4)</sup> R. Ruer und K. Bode, B. 58, 852 [1925].