

Körper wurde im Verlaufe einer Untersuchung, welche Fahlberg vor einigen Jahren auf meine Veranlassung unternahm, entdeckt. Diese Untersuchung war ein Theil einer grösseren Untersuchung über die »Oxydation aromatischer Substitutionsproducte«, welche ich damals in Arbeit hatte. Das Sulfid wurde zuerst in einer Abhandlung beschrieben, welche ich an die Redaction dieser Berichte¹⁾ sandte, und später in einer grösseren Abhandlung, welche in dem von mir redigirten »American Chemical Journal«²⁾ erschien. Seit der Zeit habe ich manche Versuche anstellen lassen, um die Ausbeute des Sulfids zu verbessern, in der Hoffnung, den Körper in grösserer Quantität zur Untersuchung zu bekommen, und obwohl die Darstellungsmethode bis jetzt noch nicht eine befriedigende ist, habe ich die oben erwähnten Untersuchungen ausführen können. Der Ausdruck »Fahlberg's Saccharin« ist durchaus unberechtigt und wird hoffentlich in der Zukunft nicht wieder zum Vorschein kommen. Die einzige mögliche Berechtigung dazu ist vielleicht die Thatsache, dass Fahlberg den Körper hat patentiren lassen, ohne vorher mit mir die Sache zu besprechen. Diese Thatsache braucht keinen Commentar.

Baltimore U. S. A., den 29. Juni 1887.

Johns Hopkins University.

480. Robert Otto und Adelbert Rössing: Verhalten der Ester aromatischer Sulfinsäuren gegen Schwefelwasserstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie die Sulfinsäuren und die Ester der Thiosulfinsäuren durch Schwefelwasserstoff leicht und glatt zu Alkylpolysulfureten, beziehungsweise diesen Verbindungen und Thioalkoholen reducirt werden³⁾), so wirkt jenes Agens unter geeigneten Bedingungen auch auf die Ester von Sulfinsäuren ein, aber die Reaction bewegt sich in mehreren Richtungen, wie aus den dabei resultirenden Producten entnommen werden muss.

¹⁾ Diese Berichte XII, 469.

²⁾ Americ. Chem. Journ. I, 426.

³⁾ Vergl. R. Otto: Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete; diese Berichte XX, 2089 und R. Otto und A. Rössing: Reduction der Ester von Thiosulfinsäuren mit einwerthigen und zweiwerthigen Alkylen; diese Berichte XX, 2090.

I. Verhalten des Benzolsulfinsäureäthyläthers¹⁾ gegen Schwefelwasserstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint trockner Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung auf den Ester zu sein; als aber das Gas ungefähr 40 Stunden bei einer Temperatur von etwa 45—50° durch den Aether gestrichen war, hatte sich dieser, welcher sich in einem Kölbchen befand, das mit einer kleinen, Alkohol enthaltenden Vorlage verbunden war, unter Auftreten von Aethylsulhydrat in eine dickflüssige, gelbbraune Masse verwandelt, welche in der Kälte eine geringe Trübung (Schwefelabscheidung?) zeigte.

Das Aethylsulhydrat, welches in dem Alkohol der Vorlage enthalten war, wurde mittelst Quecksilberoxyd in bei 76° schmelzendes Mercaptid übergeführt.

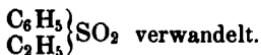
Das in dem Kölbchen verbliebene zähe Reactionsproduct wurde nun zunächst mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat tüchtig durchgeschüttelt. Diese nahm eine kleine Menge von Benzolsulfinsäure auf, welche beim Verdunsten der alkalischen wässrigen Lösung als Natriumsalz zurückblieb. Nachdem dieses von dem beigemengten Carbonat durch siedenden Weingeist getrennt war, wurde es mittelst Phosphorpentachlorid in flüssiges Benzolsulfonchlorid verwandelt, welches durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak Benzolsulfinsäureamid vom Schmelzpunkt 150° gab.

Das in wässrigem Natriumcarbonat unlösliche des Reactionsproductes löste sich in Aether mit Hinterlassung einer reichlichen Menge von Schwefel auf. Das Aetherlösliche wurde nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit ganz verdünnter wässriger Kalilauge aufgekocht; diese entzog ihm, ausser etwas Benzolsulfinsäure, Benzolsulhydrat. Als die resultirende alkalische Flüssigkeit in der Kälte mit Salzsäure übersättigt wurde, trat sofort der die Gegenwart jenes Mercaptans charakterisirende Geruch auf, und als sie demnächst durch Natriumcarbonat wieder alkalisch gemacht wurde und unter Zusatz von Ammoniak an der Luft stehen blieb, schied sich als Oxydationsproduct des Mercaptans Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60°) ab. Die davon getrennte alkalische Flüssigkeit gab nach dem Einengen und Uebersättigen mit Salzsäure an Aether jene Lakmuspapier anfangs röthende, bald bleichende Sulfinsäure ab, die sich durch nascenten Wasserstoff leicht zu Phenylmercaptan reduciren liess.

Das bei der erwähnten Behandlung mit wässrigem Kali nicht in Lösung Gegangene des Reactionsproductes, welches die Hauptmenge derselben ausmachte, wurde nun der Destillation mit Wasserdämpfen

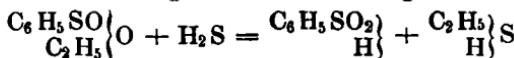
¹⁾ Aus Benzolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther dargestellt (vergl. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Schluss. Diese Berichte XVIII, 2493).

unterworfen. Es ging eine reichliche Menge eines farblosen Oeles über, das sich schon durch den Geruch als Aethylphenylsulfid verrieth. Dementsprechend wurde es bei der Behandlung mit einem Oxydationsgemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure in bei 41—42° schmelzendes Aethylphenylsulfon:

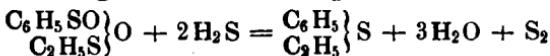


Das was sich mit den Wasserdämpfen nicht verflüchtigte, gab an eine Lösung von farblosem Ammoniumsulfid reichliche Mengen von Schwefel ab und wurde dadurch in ein Oel übergeführt, welches in der Kälte grössten Theils zu bei 60° schmelzendem Phenyldisulfid erstarre. Hiernach konnte jener mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil des Reactionsproductes im Wesentlichen nur aus Phenyltetrasulfid oder einem Gemenge von diesem und anderen Polysulfureten bestanden haben.

Diese Versuchsergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf den Sulfinsäureester ein Theil desselben gemäss der Gleichung:



in Aethylmercaptan und Benzolsulfinsäure übergeführt wird, dass diese dann weiter in Benzolsulfinsäure und Benzoldisulfoxid zerfällt¹⁾, und dass letzteres endlich durch den Schwefelwasserstoff zu Phenylpolysulfureten reducirt wird²⁾. Der grössere Theil des Esters wird aber bei der Reaction gemäss der Gleichung:



zu Phenyläthylsulfid reducirt.

Bei einem anderen Versuche wurden einige Gramm des Esters in Alkohol gelöst, in der Kälte mit Schwefelwasserstoff anhaltend behandelt. Es schied sich bald reichlich in der sauer werdenden Flüssigkeit Schwefel aus, und als die Menge dieses nicht mehr zunahm, enthielt die alkoholische Lösung neben Phenyldisulfid ein Oel, das bei der Behandlung mit farblosem Ammoniumsulfid unter Abgabe von Schwefel leicht in Phenyldisulfid verwandelt wurde, also nur aus höheren Schwefelverbindungen des Phenyls bestanden haben konnte.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dass sich der ausserordentlich leicht verseifbare Sulfinsäureester in der Flüssigkeit zunächst unter

¹⁾ Benzolsulfinsäure wird beim gelinden Erhitzen für sich, ja schon bei Gegenwart wasserentziehender Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur nach Gleichung: $3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

in Disulfoxid und Sulfinsäure gespalten.

²⁾ Ein Theil der Sulfinsäure könnte natürlich auch direct reducirt werden.

Freiwerden von Sulfinsäure zerlegt, und dass diese dann in bekannter Weise durch den Schwefelwasserstoff weiter verändert wird. Es ist aber auch denkbar, dass daneben ein kleiner Theil des Esters durch den Schwefelwasserstoff die oben erwähnte Spaltung in Sulfinsäure und Mercaptan erleidet. Auf ein etwaiges Auftreten des letzteren haben wir bei dem in Rede stehenden Versuche nicht geachtet.

II. Verhalten des *p*-Toluolsulfinsäureäthyläthers gegen Schwefelwasserstoff.

Als Producte der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf diesen Ester wurden, neben kleinen Mengen von Paratoluolsulfinsäure (nachgewiesen mittelst ihres Chlorids und Amids), wie auch Toluolsulfhydrat, Toluolsulfinsäure und Aethylsulfhydrat, Schwefel und ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, dickflüssiges Oel erhalten, welches wahrscheinlich aus Toluolpolysulfureten bestand. Mit Zink und Salzsäure gab dieses reichlich Toluolsulfhydrat; durch Schwefelammonium wurde es nicht zu Toluoldisulfid reducirt¹⁾. Da unter den Zersetzungsp producten keine Spur von mit Wasserdämpfen leicht flüchtigem Aethyltolylsulfid nachgewiesen werden konnte, so ist anzunehmen, dass der Process sich wesentlich nur in der der ersten der beiden oben angeführten Gleichungen entsprechenden Richtung bewegt hatte²⁾.

¹⁾ Das Toluoltetrasulfid ist weit beständiger als die entsprechende Benzolverbindung, wird (vergl. die vorläufige Mittheilung über Synthese aromatischer Alkylopolysulfurete a. a. O.) durch Ammoniumsulfid nicht zu Disulfid reducirt.

²⁾ Es möge hier erwähnt werden, dass, während Benzolsulfonechlorid durch Schwefelwasserstoff leicht reducirt wird, das Chlorid der Paratoluolsulfinsäure dadurch unverändert bleibt. Ich bemerke soeben, dass sich in der Mittheilung: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxide gegen Kaliumsulfid vergl. diese Berichte XIX, 3129 auf S. 3130 ein sinnentstellender Druckfehler befindet. Es wird da behauptet Z. 16 v. o., dass die Alkyldisulfide durch Schwefelkalium keine Veränderung erlitten! Es muss natürlich heissen »die Alkylsulfide« u. s. w.