

Nicht unerwähnt will ich lassen, daß Sack und Tollens¹⁾ aus dem sog. Borneo-Bresk einen amorphen Körper $C_{21}H_{32}O$ (Schmp. 125°) isoliert haben; wie ersichtlich, unterscheidet er sich in der Zusammensetzung nur durch ein Plus von 3 Wasserstoffen.

52. A. Binz: Zur Konstitution des Hydrosulfits.

(6. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Handelshochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. Januar 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

In den vier letzten Mitteilungen²⁾ wurde fast nur Experimentelles berichtet und auf die in der 1. Mitteilung behandelte Strukturfrage mit Absicht nicht Bezug genommen. Inzwischen hat sich das tatsächliche Material durch die Arbeiten der verschiedenen, auf dem Hydrosulfit-Gebiet tätigen Chemiker soweit gehäuft, daß eine erneute Diskussion der Strukturfrage angebracht erscheint.

Nachdem Bernthsen im Jahre 1881 die Hydrosulfit-Formel $Na_2S_2O_4$ festgestellt und später zusammen mit Bazlen, der das Natriumsalz krystallisiert abschied und damit dessen Einheitlichkeit dar- tat, jene Formel weiter erwiesen hatte³⁾, wurde von Reinking,

Dehnel und Labhardt⁴⁾, Bazlen⁵⁾ und mir⁶⁾ die Formel $\begin{array}{c} \text{SONa} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{SO}_2\text{Na} \end{array}$ aufgestellt; ihr hat sich inzwischen Fromm⁷⁾ angeschlossen. Un-

wesentlich ist in dieser Formel einstweilen die Lage der Natrium- atome, die ich wegen der leichten Bildung von Dimethylsulfon, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{SO}_2$, aus Hydrosulfit und Dimethylsulfat⁶⁾ als am Schwefel be-

findlich: $\begin{array}{c} \text{Na} \cdot \text{SO} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Na} \cdot \text{SO}_2 \end{array}$ annahm. Wesentlich dagegen ist die Verknüpfung

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4114 [1904].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2051, 3830 [1905]; **40**, 3855 [1907]; **41**, 3381 [1908].

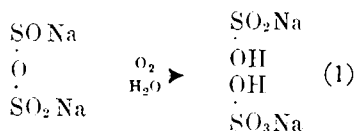
³⁾ Die Literatur s. in Bernthsens abschließender Publikation, diese Be- richte **38**, 1048 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 1069 [1905]. ⁵⁾ Diese Berichte **38**, 1067 [1905].

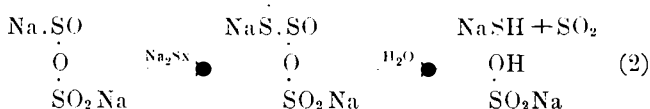
⁶⁾ Diese Berichte **37**, 3549 [1904]; vergl. Ztschr. für Farben- u. Textil- chemie **4**, 161 [1905].

⁷⁾ Diese Berichte **39**, 332 [1906].

der Schwefelatome durch Sauerstoff, da sie am besten erklärt, warum bei der Oxydation Bisulfit und Bisulfat entstehn (Bernthsen¹⁾, J. Meyer²⁾):



und bei der Oxydation mit Schwefel (in Form von Polysulfid) ebenfalls Acidität eintritt (Binz³⁾):



(wobei ich die Stellung des Natriums am Sulfoxylschwefel wegen der Analogie mit der Thiosulfatbildung, $\text{Na} \cdot \text{SO}_3\text{Na} + \text{S} = \text{NaS} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, als wahrscheinlich annehme).

Nun ist nicht zu leugnen, daß die Entstehung des Hydrosulfits aus Sulfoxylat und Bisulfit auch durch die Formeln



gedeutet werden kann. Indessen müßte sich dann durch die Oxydationsreaktionen (1) und (2) Schwefel von Schwefel trennen, und das wird meines Erachtens besonders dann nicht recht glaubhaft, wenn man sich durch den Augenschein Reaktion (2) vorführt, die zu den charakteristischsten des Hydrosulfits gehört⁴⁾. Sobald man Hydrosulfit mit Polysulfid übergießt, entwickeln sich ohne Wärmezufuhr Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff so stürmisch und reichlich, daß weniger die Annahme einer Schwefelkette, als die eines Brückensauerstoffs zur Erklärung dieser plötzlichen Acidität geeignet erscheint.

Immerhin aber ist das Ansichtssache und keineswegs ein strikter Beweis für die Formel $\text{NaSO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$. Vor allem aber kann man einwenden, daß Salze mit einer derartigen Sauerstoffbindung in Wasser weitgehend zu zerfallen pflegen.

Hierauf nun läßt sich mit Tatsachen antworten, welche die Hydrosulfit-Forschung der letzten Jahre ergeben hat. Sie weisen darauf hin, daß im Molekül des Hydrosulfits besondere Verhältnisse obwalten,

¹⁾ Ann. d. Chem. **208**, 161 [1881].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **34**, 43 [1903].

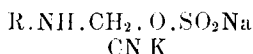
³⁾ A. Binz, diese Berichte **38**, 2051 [1905].

⁴⁾ Als Vorlesungsversuch geeignet. Man zeige zuerst, daß einfach-Schwefelnatrium ohne Wirkung auf Hydrosulfit ist.

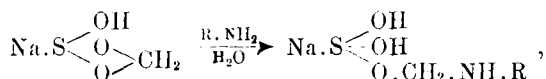
und sie machen trotz jenes Einwandes die Sauerstoffbindung wahrscheinlich.

Diese neuen Tatsachen sind zweifacher Art:

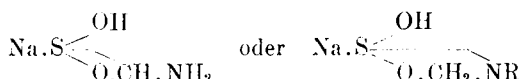
1. Aus Formaldehydbisulfit und Basen entstehen Körper, die mit Cyankalium Nitrile geben:



Die analoge Reaktion tritt mit den entsprechenden Derivaten des Rongalits $\text{R.NH.CH}_2.\text{O.SO Na}$ nicht ein¹⁾. Bei ihnen ist also die Sauerstoffbrücke von großer Festigkeit. Das könnte man so erklären, daß Rongalit nicht die Formel $\text{HO.CH}_2.\text{O.SO Na}$ hat, sondern mit Basen als Abkömmling der Orthosulfoxylsäure²⁾ reagiert:



und sich dann Wasser in einer Weise abspaltet, die den Brückensauerstoff in einen Ring



hineinbringt und dadurch den Eingriff des Cyankaliums erschwert. Diese Deutung ist aber nicht plausibel, da viel eher anzunehmen ist, der Wasseraustritt müsse die beiden Hydroxyle treffen. In dem Falle befindet sich der Brückensauerstoff in der Kette $\text{R.NH.CH}_2.\text{O.SO Na}$, und dann ist kein anderer Grund für seine Haftenergie ersichtlich, als daß dem Sulfoxylschwefel das zweite Sauerstoffatom des Sulfitschwefels fehlt und seine ungesättigten Valenzkräfte den Komplex $\text{CH}_2.\text{O}$ festhalten. Dazu stimmt der zweite Punkt.

2. Rongalit und salzsaures Dimethylanilin geben schon in der Kälte Tetramethyldiamidobenzyl-phenyl-sulfon $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ³⁾. Ganz von selber also zieht der Sulfoxylschwefel den $\text{CH}_2.\text{O}$ -Komplex zu sich herüber und verwandelt ihn in $\text{CH}_2.\text{SO}_2$. Aus derselben chemischen Anziehungskraft lassen sich die übrigen Fälle⁴⁾ von Sulfonbildung auf dem Rongalit-Gebiet erklären.

Diese beiden Punkte und der von Reinking, Dehnel und Labhardt erbrachte Nachweis des Brückensauerstoffs im Rongalit zeigen also, daß im Rongalit und seinen Derivaten das Vorhanden-

¹⁾ Reinking, Dehnel und Labhardt, a. a. O., S. 1074; vergl. H. Bucherer, Ztschr. f. angew. Chem. **1904**, 1447.

²⁾ Bazlen, a. a. O., S. 1068.

³⁾ A. Binz und E. Isaac, diese Berichte **41**, 3381 [1908].

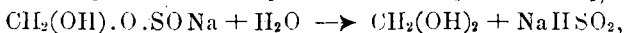
⁴⁾ E. Fromm, diese Berichte **39**, 3317 [1906]; **41**, 3418, 4385 [1908].

sein einer Sauerstoffbrücke keineswegs diejenige Neigung des Moleküls zum Zerfall verursacht, die bei anderen Substanzen beobachtet wird. Im Gegenteil, der Sulfoxylschwefel festigt die Brücke und hat sogar die Tendenz, ihre Glieder noch inniger an sich heran zu ziehen. Zerfall (durch Cyankalium) tritt erst ein, wenn der Sulfoxylschwefel in Sulfitschwefel übergegangen ist.

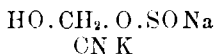
Betrachtet man nun im Lichte dieser Tatsachen den sofortigen Zerfall des Hydrosulfit bei der Oxydation des Sulfoxylschwefels, ferner die Leichtigkeit der Sulfonbildung beim Behandeln von Hydrosulfit mit Dimethylsulfat¹⁾, so liegt der Schluß nahe, daß auch im Hydrosulfit ebenso wie im Rongalit eine Sauerstoffbrücke vorhanden ist.

Die Beständigkeit der Gruppe $\text{CH}_2\text{O.SO}$ im Rongalit, der Gruppe $\text{SO}_2\text{O.SO}$ im Hydrosulfit und die Neigung beider Gruppen zur Bildung von Sulfonen erscheinen demnach als Funktionen des ungesättigten Zustandes des Sulfoxylschwefels. Diese Erscheinungen können den vielen zugerechnet werden, bei denen die alte Schreibweise von Strukturformeln unzulänglich ist.

Es würde keineswegs gegen die hier vertretenen Formeln sprechen, wenn der Nachweis gelänge, daß Hydrosulfit und Rongalit in wäßriger Lösung doch bis zu einem gewissen Grade zerfallen. Es handelt sich vielmehr wahrscheinlich um Gleichgewichtszustände, bei denen die Geschwindigkeiten der Reaktionen



sehr klein, und die Geschwindigkeiten der umgekehrt verlaufenden sehr groß sind. Tatsächlich kann man den Zerfall des Rongalits schon in der Kälte sichtbar machen, wenn man die Substanz in wäßriger Lösung mit Cyankalium versetzt und als Indicator Indigcarmin hinzufügt. Es tritt rasche Reduktion ein, die von Cyankalium allein und von Rongalit allein viel langsamer verursacht wird. Der Vorgang läßt sich auch mit Indigo verfolgen. Man erhält eine Küpe, wie sie weder Rongalit noch Cyankalium allein hervorrufen. Ob hier Abspaltung von Sulfoxylat durch die Reaktion



stattfindet, oder ob Cyankalium katalytisch wirkt, ist einstweilen noch fraglich. Die betreffenden Versuche, an denen Hr. Dr. Th. Marx beteiligt ist, sollen den Gegenstand der nächsten Mitteilung bilden.

¹⁾ A. Binz, diese Berichte **37**, 3549 [1904].