

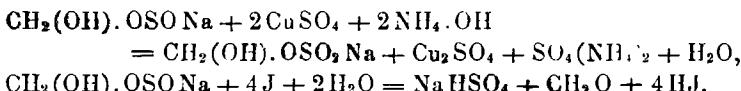
238 A. Binz und E. Haberland: Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Formaldehyd-sulfoxylate.

[12. Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Sulfoxylverbindungen.]

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses Frankfurt a. M.]

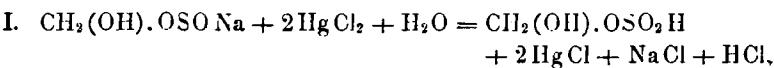
(Eingegangen am 9. September 1920.)

Die Oxydation von Formaldehyd-sulfoxylat ist bisher in Bezug auf ammoniakalisches Kupfersalz und auf Jod untersucht worden. In ersterem Fall entsteht Formaldehyd-bisulfit, in letzterem erfolgt Zerfall in Formaldehyd und Bisulfat²⁾:

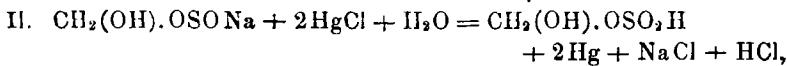


Die vorliegende Arbeit hat die Oxydation von Formaldehyd-sulfoxylat einerseits durch Sublimat, anderseits durch Schwefel in Form von Thiosulfat zum Gegenstand.

Wir haben die Einwirkung von Sublimat auf Formaldehyd-sulfoxylat untersucht, weil Hr. W. Kolle uns darauf hingewiesen hat, daß Neo-salvarsan, das Kondensationsprodukt von Salvarsan mit Formaldehyd-sulfoxylat³⁾, neuerdings mitunter in Mischung mit Sublimat verwendet wird⁴⁾, und daß es darum notwendig ist, festzustellen, welche Reaktionen beim Mischen stattfinden. Der Vorgang ist, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, recht verwickelt, seine Aufklärung erfordert daher die Kenntnis der einfacheren, zwischen Formaldehyd-sulfoxylat und Sublimat stattfindenden Reaktion. Für diese bestehen vier Möglichkeiten: Entweder die Oxydation zu formaldehyd-schwefriger Säure unter Auftreten zuerst von Kalomel:



dann von Quecksilber:



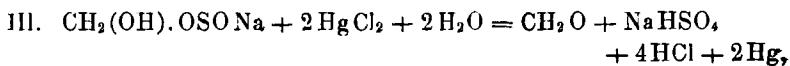
oder die Oxydation unter Freiwerden von Formaldehyd und Bisulfat wie bei der Jod-Einwirkung:

¹⁾ 11. Mitteilung s. die voranstehende Arbeit.

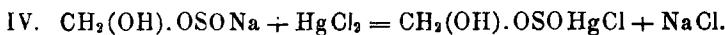
²⁾ vergl. K. Jellinek, Das Hydrosulfit, II, 101. Stuttgart 1912.

³⁾ D. R.-P. 245756 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning [1911]. Die zugrunde liegende allgemeine Reaktion s. A. Binz und Th. Marx, B. 43, 2344 [1910].

⁴⁾ Linser, Mediz. Klinik 15, 1027 [1919]; Löwenstein, Mediz. Klinik 16, 233 [1920].

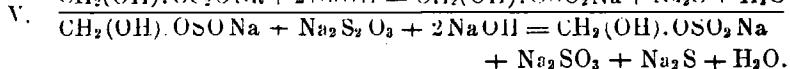


oder schließlich die Bildung von Quecksilbersalzen, etwa eines gemischten:



Die Versuche sprachen für Gleichungen I und II, nicht für III und IV. Die Einwirkung des Sublates, obgleich sie unter Freiwerden von Salzsäure stattfindet und insofern nicht der Einwirkung des ammoniakalischen Kupfersulfates, sondern der des Jodes ähnelt, führt demnach nicht wie letzteres zum Sulfat, sondern ebenso wie beim Kupfersalz nur zur Sulfit-Stufe.

Die Umsetzung von Formaldehyd-sulfoxylat mit Thiosulfat erwies sich, wie zu erwartet war, als analog der in der 3. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Reaktion zwischen Hydrosulfit und Thiosulfat, indem wahrscheinlich zunächst ein labiles Thioformaldehyd-sulfoxylat entsteht, welches bei Gegenwart von Alkali Schwefel gegen Sauerstoff austauscht:



Der Schwefel des Thiosulfats oxydert also zu Formaldehyd-bisulfit und erscheint als Sulfid-Schwefel wieder. Letzteres gestattet die quantitative Verfolgung der Reaktion. Ein entsprechender Vorgang ist die von Tschugaeff und Chlopin studierte Einwirkung von Tellur in alkalischer Lösung²⁾.

Versuche.

I. Einwirkung von Sublimate auf Formaldehyd-sulfoxylat.

1. 100 ccm einer wäßrigen Lösung von 2.71 g ($\frac{1}{100}$ g Mol.) Mercurichlorid wurden in der Kälte versetzt mit 50 ccm einer wäßrigen Lösung von 0.77 g ($\frac{1}{200}$ g Mol.) reinem Formaldehyd-sulfoxylat, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{.OSO Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Sofort weißer Niederschlag. Ausbeute 1.8 g. Das Filtrat setzte beim Stehen noch etwas Niederschlag ab.

0.8014 g Sbst., nach Frankland und Dappa verbrannt³⁾: 0.6742 g Hg, 0.0054 g CO_2 , 0.0006 g H_2O . — Die Substanz ist frei von Schwefel.

Hg Cl. Ber. Hg 84.96.

$\text{CH}_2(\text{OH})\text{.OSO Hg Cl}$. » » 60.61, C 3.63, H 0.91.

Gef. • 84.13, » 0.18, • 0.01.

¹⁾ Binz und Sondag, B. 38, 3830 [1905]. ²⁾ B. 47, 1269 [1914].

³⁾ A. 130, 107: vergl. Dimroth, B. 32, 759 [1899].

Es lag also Kalomel vor (Gleichung I), dem höchstens eine Spur eines organischen Salzes entsprechend Gleichung IV beige-mischt war.

2. 20 ccm einer wässrigen Lösung von 0.542 g Mercurichlorid ($\frac{2}{1000}$ g Mol.) wurden in der Kälte versetzt mit 10 ccm einer wässrigen Lösung von 0.154 g ($\frac{1}{1000}$ g Mol.) Formaldehyd sulfoxylat. Weißer Niederschlag, von dem nach 18-stündigem Stehen durch ein trocknes Filter abfiltriert wurde. Eine Probe des Filtrates entfärbte Indigo-carmine nicht, der Sulfoxyl-Schwefel war also verschwunden. Eine andere Probe absorbierte kein Jod, ein Zeichen dafür, daß die vorhandene schweflige Säure an Formaldehyd gebunden war. In diesem Falle wird bekanntlich die schweflige Säure nach Zusatz von Bicarbonat mit Jod titrierbar¹⁾. 5 ccm des Filtrates verbrauchten daraufhin 3.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, entsprechend 19.8 ccm für das gesamte Filtrat. Ein anderer Teil des Filtrates gab nach dem Kochen mit Salzsäure keine Reaktion auf Schwefelsäure. Der theoretisch zu erwartende Sulfit-Schwefel wurde nach Gleichung I entsprechend dem angewandten Sublimat berechnet:

Sulfit-Schwefel. Ber. 0.0320 g. Gef. 0.0317 g.

3. 25 ccm einer wässrigen Lösung von 0.677 g Mercurichlorid ($\frac{1}{100}$ g Mol.) wurden mit 50 ccm einer Lösung von 0.8355 g Formaldehyd-sulfoxylat (etwas mehr als $\frac{1}{200}$ g Mol.) in verschlossenem Gefäß $\frac{1}{2}$ Stde. bei 60° digeriert. Im Gegensatz zu dem vorigen Versuch befand sich also hier das Formaldehyd-sulfoxylat im Überschuß. Der weiße Niederschlag von Kalomel wurde ein wenig grau.

10 ccm der vom Niederschlag abfiltrierten Lösung verbrauchten 14.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung (Titration des übrig gebliebenen Sulfoxyl-Schwefels) und nach Zusatz von Bicarbonat weitere 6.4 ccm (Titration des Sulfit-Schwefels). Die theoretischen Werte wurden nach Gleichungen I und II entsprechend dem angewandten Quecksilbersalz berechnet.

Verschwundener Sulfoxyl-Schwefel. Ber. 0.0799 g. Gef. 0.0878 g.

Entstandener Sulfit-Schwefel. » 0.0799 ». » 0.0768 ».

4. 20 ccm einer Lösung von 0.308 g reinem Formaldehyd-sulfoxylat wurden mit 10 ccm einer Lösung von 0.271 g Mercurichlorid gemischt und über Nacht im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Grauer Bodensatz mit kleiner darauf befindlicher weißer Schicht. Also offenbar Quecksilber mit wenig Kalomel.

5 ccm der Flüssigkeit verbrauchten 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und nach Zusatz von Bicarbonat weitere 3.1 ccm. Auch hier wurde die Theorie nach Gleichung I und II berechnet.

1) Vergl. Jellinek, a. a. O.

Verschwundener Sulfoxyl-Schwefel. Ber. 0.032 g. Gef. 0.0312 g.

Entstandener Sulfit-Schwefel. \rightarrow 0.032 ». » 0.0298 ».

Die gefundenen Werte stimmen gnt mit der Theorie überein.

Kleine Abweichungen bei Versuchen 3 und 4 erklären sich daraus, daß die freiwerdende Salzsäure einen Teil des Formaldehyd-sulfoxylates unter Abscheidung von Schwefel zersetzt, bevor die Umsetzung mit dem Quecksilbersalz ihr Ende erreicht hat. Infolgedessen sind die Mengen des verschwundenen Formaldehyd-sulfoxylates um ein geringes größer, und die der entstandenen formaldehyd-schwefligen Säure um ein geringes kleiner, als der Theorie entspricht.

II. Umsetzung von Formaldehyd-sulfoxylat mit alkalischem Thiosulfat.

4 g reines Thiosulfat wurden mit 2 g Natriumhydroxyd in etwa 10 ccm stark ausgekochtem Wasser gelöst, desgleichen in einigen ccm 0.4600 g krystallisiertes formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium. Das Ganze wurde in einem starkwandigen Reagensrohr mit ausgekochtem Wasser auf 27.9 ccm gebracht. Darüber kam etwa 1 ccm Benzol, so daß das Gefäß bis zum Rande gefüllt war. Hierauf wurde ein dichtschließender, einfach durchbohrter Korkstopfen gesetzt. In der Öffnung steckte ein Glasrohr mit einem beim Aufsetzen geöffneten Hahn, so daß das Benzol über den Hahn binausstieg, worauf der Hahn geschlossen wurde. Auf diese Weise war alle Luft ausgeschlossen, was zum quantitativen Nachweis des entstehenden Sulfids wesentlich ist. Das Gefäß wurde nach Durchmischung des Inhaltes in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gesenkt und 8 Stdn. auf 60—70° erwärmt. Die Bestimmung des Sulfids geschah nach dem Verfahren von W. Feld¹) mit geringer Abänderung der von ihm angegebenen Versuchsanordnung.

Ein etwa 200 ccm fassender Fraktionierkolben wurde wie bei der Vakuum-Destillation mit einem zweiten Kolben als Vorlage versehen. An letztere schloß sich ein Lungesches Kugelrohr an, das mit 50 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Jodlösung beschickt war, und daran ein zweites Kugelrohr, in dem sich 10 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$ Thiosulfat befanden. In dem ersten Kolben steckte in einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen ein kleiner Scheidetrichter, dessen Spitze bis fast zum Boden des Gefäßes reichte. Durch den Scheidetrichter wurden 30 ccm ausgekochtes Wasser eingeführt, und darauf füllte man sämtliche Apparate aus einer Stahlflasche mit Kohlendioxyd; letzteres strömt durch ein Rohr ein, das in einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen in der Öffnung des Scheidetrichters steckte. Nachdem etwa 5 Min. ein lebhafter Gasstrom hindurchgegangen und alle Luft verdrängt war, wurden aus dem zu analy-

¹) Chem. Industr. 21, 322 [1898], s. daselbst die Abbild. der Apparatur.

sierenden Reaktionsgemisch 10 ccm entnommen, wobei die von Knudsen¹⁾ beschriebene, mit Wasserstoff gefüllte Pipette zur Anwendung kam. Das Aufsaugen fand durch die Wasserstrahl-Pumpe statt, beim Ablassen strömte Wasserstoff nach, so daß die Flüssigkeit nicht mit Luft in Berührung kam. Zum Eingeben der abpipettierten Menge in den Destillierkolben wurde der Scheidetrichter abgenommen. Nach rasch erfolgtem Verschluß wurde nochmals kurze Zeit Kohlendioxyd hindurchgeleitet, und jetzt erfolgte das Ausstreben des Schwefelwasserstoffes durch 10 g Magnesiumchlorid, das in 44 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und durch den Scheidetrichter eingeführt wurde. Es macht dies das Wesen des Feldschen Verfahrens aus, indem ein leicht zerfallendes Magnesiumsulfhydrat entsteht, ohne daß die Reaktion durch die andern anwesenden Schwefelverbindungen gestört wird. Es wurde jetzt unter Kochen $\frac{1}{4}$ Stde. Kohlendioxyd hindurchgeleitet und dann weitere 15 Min. im Kohlendioxyd-Strom abgekühlt. In der ersten Vorlage sammelt sich etwas überdestilliertes Wasser an, das klar bleiben muß und nicht etwa durch Schwefel getrübt sein darf. In dem ersten Lungeschen Kugelrohr erwiesen sich 24 ccm der Jodlösung verbraucht, desgleichen in dem zweiten Kugelrohr 3.3 ccm der Thiosulfat-Lösung. Letzteres röhrt daher, daß ein Teil des Jods vom Kohlendioxyd mitgerissen wird. Bei der Berechnung des Ergebnisses muß man diese Jodmenge von den vorgelegten 50 ccm abziehen. Es waren also im ganzen 20.7 ccm der Jodlösung durch Schwefelwasserstoff verbraucht worden. Daraus folgt:

Na₂S. Ber. 0.2213 g. Gef. 0.2224 g.

Der gefundene Wert stimmt fast vollkommen mit dem berechneten überein, woraus die Richtigkeit der für die Reaktion gegebenen Gleichung V folgt.

289. Richard Meyer, Wilhelm Meyer und Kurt Taeger:
Versuche zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs C₁₄H₁₀.
 [Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]
 (Eingegangen am 20. September 1920.)

Vor einiger Zeit wurde über Versuche berichtet, welche ange stellt waren, um zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs der Formel I zu gelangen²⁾. Sie wurden inzwischen fortgesetzt, haben aber noch nicht zu dem gesteckten Ziele geführt. Dagegen wurden wieder einige Beobachtungen gemacht, über welche wir nachstehend berichten möchten.

Zunächst versuchten wir eine Kondensation von Biphenyl mit Formaldehyd im Sinne der Gleichung:

¹⁾ Ch. Z. 1897, 637.

²⁾ R. Meyer und H. Wesche, B. 50, 442, 452 [1917].