

punkt 61° aus Alkohol) wurde zwar krystallinisch, aber nur in sehr geringer Ausbeute (1 % der angewandten Menge) erhalten. Anethol lieferte überhaupt kein schwefelhaltiges Produkt.

Dithio-benzoesäure-äthylester.

5 g Benzol und 7 g Bromäthyl wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, wie oben geschildert, mit Aluminiumchlorid behandelt, in Eiswasser eingetragen und die Reaktionsprodukte ausgeäthert. Der Äther wurde getrocknet und abdestilliert; das zurückbleibende bläulichrote Öl lieferte bei der Vakuum-Fraktionierung bei 19 mm Druck bis 165° ungefähr 2 g Vorlauf, zwischen 165° und 170° 1.5 g des gesuchten Esters.

Oxydation des Öles (E): Das gesamte zurückbleibende Öl E wurde, wie bei der Oxydation des Esters (V) beschrieben, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und aufgearbeitet. Der Äther hinterließ eine Krystallmasse, aus der nach öfterem fraktioniertem Umkrystallisieren ein Körper vom Schmp. 116° erhalten werden konnte. In den Mutterlaugen war mittels Eisenchlorids Salicylsäure eben nachzuweisen.

264. Max Bazlen: Zur Kenntnis der hydro-schwefligen Säure.

(Eingegangen am 28. Mai 1927.)

Bisher wurde die hydro-schweflige Säure als gemischtes Anhydrid der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure aufgefaßt¹⁾. Die Einwirkungsprodukte von Aldehyden auf Hydro-sulfite und Bisulfite sollten Ester der Aldehyde mit der Sulfoxylsäure und schwefligen Säure sein²⁾. Raschig³⁾ ist neuerdings dieser Auffassung entgegengetreten, indem er nachwies, daß eine Oxy-methan-sulfonsäure auf dem Wege der Sulfurierung des Methanols überhaupt noch nicht hergestellt, und daß die alte Formel $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ für die formaldehyd-schweflige Säure wieder frei geworden ist, daß also die formaldehyd-schweflige Säure als Oxy-methan-sulfonsäure aufzufassen ist und dementsprechend auch Rongalit als ein Sulfinsäure-Salz. Raschig führt aus, daß durch Zutritt einer Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom, das schon eine Sulfogruppe trägt, die Sulfo-Gruppe außerordentlich labil geworden ist und sich oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, stets aber bei 100° und immer als schweflige Säure abgespaltet.

Die außerordentlich leichte Spaltbarkeit der Verbindungen der schwefligen Säure mit den Aldehyden konnte allerdings bisher sehr gut für eine ester-artige Bindung ins Feld geführt werden. Die endgültige Klärung der Frage mußte sich daher aus der Untersuchung der Aldehyd-sulfoxylate und insbesondere auch aus vergleichenden Versuchen mit den (Alkyl- und Aryl-) Sulfinsäuren selbst ergeben.

Diese Untersuchungen führten nun zu dem Ergebnis, daß die Auffassung der Aldehyd-Verbindungen der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure als ester-artige Verbindungen nicht aufrecht erhalten werden kann. Der

¹⁾ Bazlen, B. 38, 1057 [1905]; Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1069 [1905].

²⁾ Reinking, Dehnel und Labhardt, B. 38, 1069 [1905]; Binz, B. 37, 3549 [1904]. ³⁾ B. 59, 859 [1926].

Raschigschen Auffassung, wonach die Aldehyd-Verbindungen der schwefligen Säure Sulfonsäuren und damit die der Sulfoxylsäure Sulfinsäuren sind, ist beizustimmen.

Auch die Auffassung der hydro-schwefligen Säure als gemischtes Anhydrid der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure kann nicht aufrecht erhalten werden, vielmehr muß die hydro-schweflige Säure als Disulfinsäure⁴⁾ aufgefaßt werden.

Gegen ein gemischtes Anhydrid spricht vor allem die Tatsache, daß wäßrige Lösungen von Natrium-hydrosulfit nur bei Gegenwart von freiem Alkali beständig sind, und daß starke Natronlauge das feste Salz ausfällt und beim Erhitzen in das wasser-freie Salz überführt⁵⁾.

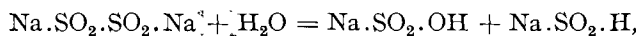
Faßt man die hydro-schweflige Säure als Disulfinsäure auf, so lassen sich die Reaktionen ebenfalls einfach und ungezwungen erklären. Sie entsteht aus wäßriger schwefliger Säure durch Reduktion mit Zinkstaub: $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H} + \text{H}_2 = \text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Die Disulfinsäure gibt, trotzdem sie eine zweibasische Säure ist, bis jetzt nur neutrale Salze vom Typus $\text{Me}_2\overset{\text{I}}{\text{S}_2\text{O}_4}$.

Durch starke Oxydationsmittel wird die S-S-Bindung der Disulfinsäure unter Aufnahme von Wasser leicht gespalten und Schwefelsäure gebildet. Man sollte Dithionsäure erwarten⁶⁾. Der Grund hierfür ist wohl der, daß z. B. bei der Oxydation mit Jod die gleichzeitig entstehende Jodwasserstoffsäure die S-S-Bindung zu leicht spaltet, und Jod ein viel zu starkes Oxydationsmittel ist.

Unter gewissen Bedingungen entsteht bei der Oxydation jedoch auch Dithionsäure, z. B. mit Braunstein, Permanganat, Nickeloxyd. Allerdings sind die Ausbeuten nicht sehr groß, und auch Natriumsulfit gibt in Parallelversuchen in manchen Fällen ebenfalls Dithionsäure. Doch konnte aus Hydro-sulfit namentlich in alkalischer Lösung Dithionsäure erhalten werden, während in analogen Versuchen Natriumsulfit keine oder nur geringe Mengen Dithionsäure lieferte.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd (oder Aldehyden und Ketonen überhaupt) auf die Salze der Disulfinsäure wird die S-S-Bindung unter Aufnahme von Wasser gespalten nach der Gleichung:



und die Spaltungsstücke Natriumbisulfit und saures sulfinsaures Natrium verbinden sich sofort mit Formaldehyd zu $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa}$, oxy-methan-sulfonsaurem Natrium (Natrium-formaldehyd-Bisulfit), und $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Na}$, oxy-methan-sulfinsaurem Natrium (Natrium-formaldehyd-sulfoxylat).

⁴⁾ J. Meyer, Ztschr. anorgan. Chem. **34**, 43 [1903], hat schon diese Formel, wenn auch noch als sehr hypothetisch, aufgestellt.

⁵⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 189088, 171362, 171363, I.-G. Farbenindustrie A.-G.; vergl. auch Bucherer und Schwalbe, B. **39**, 2814 [1906].

⁶⁾ Meyer gibt in Ztschr. anorgan. Chem. **34**, 52 [1903] an, daß bei der Oxydation von Hydro-sulfit mit Wasserstoffsuperoxyd fast der gesamte Schwefel als Schwefelsäure erhalten und nur ein kleiner Teil über das Sulfit in Dithionsäure übergeführt wird.

Nimmt man die Einwirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge vor, so bilden sich neutrales Natriumsulfit und oxy-methan-sulfinsäures Natrium⁷⁾.

Die Disulfinsäure spaltet sich also ähnlich wie die Dithionsäure unter Wasser-Aufnahme. Während man aber die Dithionsäure kochen muß, um sie in schweflige Säure und Schwefelsäure zu zerlegen, spaltet sich die Disulfinsäure sehr viel leichter.

Durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf oxy-methan-sulfinsäures Natrium wird disulfinsäures Natrium zurückgebildet nach der Gleichung: $\text{Na} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Na} = \text{Na} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Na} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, wobei sich der abgespaltene Formaldehyd mit weiterem Bisulfit verbindet.

Die freien Aldehyd-sulfonsäuren (hergestellt z. B. durch Einleiten der berechneten Menge SO_2 in 30-proz. Formaldehyd-Lösung oder in eine wäßrige Suspension von Benzaldehyd) sind sehr unbeständig. Beständig ist das Natriumsalz der Oxy-methan-sulfonsäure; man kann die wäßrige Lösung kochen, wobei nur ein geringer Zerfall eintritt. Destilliert man jedoch die wäßrige Lösung des Zinksalzes, dann geht schweflige Säure über. In sehr starkem Maße findet beim Destillieren der Zerfall des Natrium- und Zinksalzes der Benzaldehyd-Verbindung in schweflige Säure und Benzaldehyd statt.

Während die Alkyl- und Aryl-sulfonsäuren eine sehr feste C-S-Bindung besitzen, die erst beim Schmelzen mit Ätzkali gesprengt wird, ist sie demnach bei den Aldehyd-sulfonsäuren sehr locker.

Methan-sulfonsäure Salze können durch Jod nicht weiter oxydiert werden. Die Salze der Oxy-methan-sulfonsäure dagegen werden auf Zusatz von Bicarbonat quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert unter Abspaltung des Formaldehyds.

Diese lockere C-S-Bindung ist natürlich auch der Grund, warum sich die Oxy-methan-sulfonsäure im Gegensatz zur Methan-sulfonsäure beim Kochen mit Zinkstaub zu Oxy-methan-sulfinsäure reduzieren läßt. (Zerfall der Oxy-methan-sulfonsäure in Formaldehyd und schweflige Säure, mit Zinkstaub Bildung von Hydro-sulfit und dann mit Formaldehyd Bildung von Oxy-methan-sulfinsäure und Oxy-methan-sulfonsäure u. s. f.)

Sehr viel fester ist die C-S-Bindung in den Aldehyd-sulfinsäuren. Man kann z. B. die Oxy-methan-sulfinsäure aus ihren Salzen mit Säuren frei machen⁸⁾ und man kann sie ausäthern. Gegen Alkali sind die Salze der Oxy-methan-sulfinsäure beständig, selbst beim Erhitzen.

Während die Oxy-methan-sulfonsäure eine einbasische Säure ist und nur Salze vom Typus $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3^{\text{I}}\text{Me}$ bildet, verhält sich die Oxy-methan-sulfinsäure wie eine zweibasische Säure und bildet primäre Salze vom Typus $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2^{\text{I}}\text{Me}$ und sekundäre vom Typus $\text{MeO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2^{\text{I}}\text{Me}$. Von den primären Salzen ist das Natriumsalz $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ das Rongalit des Handels und das Zinksalz $(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2)_2\text{Zn}$ das Dekrolin lösl. konz. Von den sekundären Salzen ist das Dizinksalz der Formaldehyd-Verbindung $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$ und der Acetaldehyd-Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Zn}$ als Dekrolin im Handel.

⁷⁾ B. 38, 1064 [1905].

⁸⁾ Binz, B. 50, 1274 [1917].

Das bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Dizinksalz der Oxy-methan-sulfinsäure hat die Formel $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾.

Wilhelm Becker¹⁰⁾ fand diese Formel bestätigt. Beim Bestimmen des Krystallwassers erhielt ich früher eine Abspaltung von $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und gab daher dem in der Hitze hergestellten Salz die Anhydridformel $\text{Zn}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{C}_2\text{H}_6$. Becker fand (l. c.) für das heiß gefällte Salz die Formel $\text{ZnSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; er konnte durch Entwässern auch im Vakuum das Anhydrid nicht erhalten.

Neue Krystallwasser-Bestimmungen ergaben nun, daß das in der Kälte hergestellte Trihydrat beim Erhitzen im Stickstoffstrom auf $117-118^\circ$ 2 Mol. Wasser verliert und in ein Salz von der Formel $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ übergeht. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bis 165° wurden bis $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser abgespalten, gleichzeitig trat aber schon leichte Zersetzung ein. Erst beim Erhitzen im Vakuum auf 130° treten 3 Mol. Wasser aus, und man erhält ein wasser-freies Salz von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$. Erhitzt man das in der Kälte hergestellte Salz in seiner Fällungs-Mutterlauge $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° , oder nimmt man die Fällung gleich in der Hitze vor, so erhält man das Monohydrat von der Formel $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$. Erhitzt man das Monohydrat zur Krystallwasser-Bestimmung 1 Stde. im Stickstoff auf $158-160^\circ$, so erhält man glatt die Abspaltung von 1 Mol. Wasser und das gleiche wasser-freie Salz $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$ wie oben. Im Vakuum verliert das Monohydrat sein Krystallwasser erst beim Erhitzen auf $160-165^\circ$. Die Fähigkeit der sekundären Salze, solch hohe Temperaturen zu vertragen, ist besonders bemerkenswert, da die primären Salze im allgemeinen sich beim Erhitzen unter Stickstoff schon auf 120° völlig zersetzen. Monozink- und Monocalciumsalz machen insofern eine scheinbare Ausnahme, als sie bei 120° nur teilweise zerstört werden, weil ein Teil dieser Salze beim Erhitzen in die sekundären Salze übergeht. Diese große Hitze-Beständigkeit der sekundären Salze, sowie die Zusammensetzung der wasser-freien Salze führen notwendig zu der Schlußfolgerung, daß die sekundären Salze aus den primären durch eine Art Alkoholat-Bildung¹¹⁾ entstehen, daß sie also die Formel $\overset{\text{I}}{\text{MeO}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{I}}{\text{SO}_2} \cdot \text{Me}$ haben müssen. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht, daß die sekundären Salze keine Aminoverbindungen und ferner, daß die aus den Monosalzen hergestellten Aminoverbindungen nur primäre Salze geben.

Daß Formaldehyd selbst auch Salze bilden kann, ist bekannt durch die Arbeit von Franzen¹²⁾.

Ein Versuch zeigt, daß z. B. das Monozink- und Monocalciumsalz der Oxy-methan-sulfinsäure noch so starke Säuren sind, daß sie die Carbonate von Zink und Calcium unter Freiwerden von Kohlensäure in der Hitze zerlegen unter Bildung der entsprechenden sekundären Salze.

Während die Benzaldehyd-sulfinsäure (= α -Oxybenzyl-sulfinsäure) ohne Schwierigkeit das normale Dinatriumsalz $\text{C}_7\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}_2 = \text{C}_6\text{H} \cdot$

⁹⁾ B. 42, 4637 [1909].

¹⁰⁾ B. 43, 856 [1910].

¹¹⁾ Binz sowohl wie seine Schüler haben schon die Vermutung ausgesprochen, daß das von mir dargestellte Dibariumsalz die Formel $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{Ba}$ haben könne, daß also der H des OH des Formaldehyd-Restes sauer sei. Später an anderer Stelle (B. 57, 1499 [1924]) spricht aber Binz von dieser Annahme als von einer „unwahrscheinlichen“ Formulierung.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 1913, 1167.

CH(ONa)(SO₂Na) gibt¹³⁾, erhält man aus dem Mononatriumsalz der Oxy-methan-sulfinsäure mit NaOH nur ein Salz von der Formel HO·CH₂·SO₂Na + NaO·CH₂·SO₂Na. In der Benzaldehyd-sulfinsäure scheint also das Wasserstoffatom des Hydroxyls des Aldehydrestes stärker sauer zu sein, als in der Formaldehyd-sulfinsäure.

Zum Beweise, daß die Aminoverbindungen der Aldehyd-sulfinsäuren nur einbasische Säuren sind, wurden sowohl die entsprechenden Zink-, als auch die Calciumsalze mit Zinkoxyd bzw. Kalkhydrat behandelt. Es konnte aber kein sekundäres Salz erhalten werden (s. Versuche mit Fr tz Scholtz). Aus der Darstellung des wasser-freien Zinksalzes der Anilino-methan-sulfinsäure, (C₆H₅·NH·CH₂·SO₂)₂Zn,¹ ergibt sich auch der Schluß, daß die Sulfoxylsäure (Sulfinsäure) keine Orthosäure sein kann, wie ich sie früher zur Erklärung der sekundären Salze als möglich annahm.

Beim Nacharbeiten der Forkeschen Angaben¹⁴⁾ über ein Dibariumsalz des Kondensationsproduktes von oxy-methan-sulfinsaurem Natrium und *N*-Monomethyl-anilin, und zwar mit den reinsten Materialien und unter sorgfältigstem Arbeiten unter Stickstoff, zeigte es sich, daß überhaupt kein Salz mit Barythydrat ausfällt; wenn man nur 1/5 der von Forke angegebenen Menge Barythydrat anwendet, so fällt ein Salz aus, das sich aber als ein Monobariumsalz erweist und außerordentlich zersetzlich ist. (Man muß es für die Analyse unter Äthanol abwägen.)

Die von Binz dargestellte Di-formaldehyd-sulfoxylsäure¹⁵⁾ muß jetzt als Sulfon aufgefaßt werden. Sulfone mit ähnlich lockerer C-S-Bindung sind schon lange bekannt. Nach Kohler und Reimer¹⁶⁾ bilden sich aus Arylsulfinsäuren mehr oder weniger leicht in Äther-Lösung mit Aldehyden Sulfone, die aber sehr leicht wieder ihren Aldehyd abspalten, namentlich leicht bei der Behandlung mit Alkali. Vollkommen analog stellt Binz Di-formaldehyd-sulfoxylsäure (= Bis-oxymethyl-sulfon) dar, und das Produkt zeigt die gleich leichte Abspaltbarkeit des zweiten Formaldehyds. Zum Vergleich wurde aus Benzol-sulfinsäure und Acetaldehyd nach Kohler und Reimer das Sulfon hergestellt. Schon mit Wasser zerfällt es teilweise in Acetaldehyd und Benzol-sulfinsäure, leicht und vollständig aber auf Zusatz von Natronlauge. Daß Di-formaldehyd-sulfoxylsäure beim Titrieren mit Jod nach Binz auf 1 Atom Schwefel 4 Atome Jod verbraucht, während ein Sulfon gar kein Jod beanspruchen dürfte, hängt natürlich mit der leichten Spaltbarkeit des Sulfons zusammen.

Trotz dieser Übereinstimmung im Verhalten der Arylsulfinsäuren und Aldehyd-sulfinsäuren gegenüber Aldehyden, besteht der große Unterschied zwischen Alkyl- und Arylsulfinsäuren einerseits und den Aldehyd-sulfinsäuren andererseits in der Oxydation mit Jod und Indigotin.

Die Methan-sulfinsäure mit der sehr festen C-S-Bindung gibt mit Jod in der Wärme Methan-sulfonsäure, eine weitere Oxydation ist nicht möglich. (In gleicher Weise verhalten sich auch die Äthan- und Benzol-sulfinsäure.) Die Oxy-methan-sulfinsäure wird aber mit Jod gleich zur Schwefelsäure oxydiert unter Abspaltung des Formaldehyds. Auch hier ist es ähnlich wie bei der Disulfinsäure. Jod ist ein zu starkes Oxydationsmittel,

¹³⁾ B. **42**, 4635 [1909].

¹⁴⁾ Dissertat., Berlin 1923 und Binz, B. **57**, 1398 [1924]. — Das Bariumsalz soll das Atomverhältnis S : Ba = 1 : 1 haben.

¹⁵⁾ B. **50**, 1277 [1917].

¹⁶⁾ Amer. chem. Journ. **31**, 163 [1904].

und die gleichzeitig entstehende Jodwasserstoffsäure spaltet intermediär sich bildende Oxy-methan-sulfonsäure in bekannter Weise. Oxydiert man vorsichtiger, z. B. mit Permanganat bei 0° unter Zusatz von Magnesiumchlorid, also in völlig neutraler Lösung, so erhält man mit sehr guten Ausbeuten oxy-methan-sulfonsaures Natrium. Dieses kann man sofort wieder nach irgend einer der durch die Patente veröffentlichten Methoden durch Kochen mit Zinkstaub in Salze der Oxy-methan-sulfinsäure überführen. Damit ist auch der Beweis geliefert, daß beide Säuren die gleiche Art Bindung zwischen Kohlenstoff- und Schwefelatom besitzen.

Weder Methan-, Äthan-, noch die leicht isolierbare Benzol-sulfinsäure reduzieren Indigocarmin-Lösung, weil sie die Alkyl- bzw. Arylgruppe nicht abzuspalten vermögen. Aber auch die Salze der Oxy-methan-sulfinsäure muß man oft recht lange kochen, bis sie Indigotin entfärben. Erst nach Auflockerung der C-S-Bindung durch Kochen und besonders durch Ansäuern kann die Oxy-methan-sulfinsäure Indigotin-Lösung entfärben. Indes ist auch, ebenso wie bei den Aldehyd-sulfonsäuren, bei den verschiedenen Aldehyd-sulfinsäuren die Festigkeit der C-S-Bindung verschieden.

Am festesten ist die C-S-Bindung bei der Oxy-methan-sulfinsäure, daher entfärbt sie Indigotin am schwersten; weniger fest ist sie bei der Acetaldehyd- und Benzaldehyd-sulfinsäure, sowie bei der Aceton-sulfinsäure. Am lockersten ist sie bei den Anilinverbindungen. Daher entfärbt z. B. anilino-methan-sulfonsaures Natrium die Indigotin-Lösung schon in der Kälte; daher sind auch die Anilinverbindungen außerordentlich zersetzliche Körper.

Auf der Tatsache, daß in der Oxy-methan-sulfonsäure die C-S-Bindung viel lockerer ist, als in der Oxy-methan-sulfinsäure, beruht auch die Eigenschaft, daß die Aminverbindungen der Oxy-methan-sulfonsäure mit Cyan-kalium gespalten werden in Sulfit und Nitril, diejenigen der Oxy-methan-sulfinsäure aber nicht.

Endlich sei noch auf die Arbeit von E. Fromm und O. Gaupp¹⁷⁾, die eine weitere Stütze der Auffassung der Sulfoxylsäure als Sulfinsäure darstellt, hingewiesen. Diese Autoren ließen Benzylchlorid bei Gegenwart von Ätznatron in konzentrierter, wäßriger Lösung auf Rongalit einwirken. Die Reaktionsprodukte sind nichts anderes als Dibenzylsulfon, $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$, und Benzyl-formaldehyd-benzylsulfon, $C_6H_5.CH_2.O.CH_2.SO_2.CH_2.C_6H_5$.

Wie sich bei der Nacharbeitung durch Fr. Scholtz gezeigt hat, geht diese Reaktion bei Anwendung von reinem oxy-methan-sulfinsaurem Natrium nahezu quantitativ.

Beschreibung der Versuche.

Verhalten von Natrium-hydrosulfit gegen Natronlauge beim Erhitzen.

Erhitzt man 10 g 97-proz. Natrium-hydrosulfit, gelöst in 500 ccm Wasser, unter Stickstoff unter Zusatz von 18 g 50-proz. Natronlauge unter Rühren, so enthält die Lösung:

nach 1-stdg. Erhitzen auf	70°	noch 9.4 g $Na_2S_2O_4$
" " " "	80°	" 8.8 g "
" " " "	90°	" 8.0 g "
" " " "	99—100°	" 5.5 g "

Die Titration geschah mit Indigocarmin.

¹⁷⁾ B. 41, 3418 [1908].

Oxydation von Natrium-hydrosulfit.

In eine Lösung von 10 g Natrium-hydrosulfit in 300 ccm Wasser und 15 ccm *n*-Natronlauge läßt man unter Rühren und Luft-Abschluß bei 0° eine Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser zutropfen. Im Filtrat sind 80% des vorhandenen Schwefels als Schwefelsäure, geringe Mengen als schweflige Säure und 10% als Dithionsäure vorhanden¹⁸⁾.

Neutrales Natriumsulfit gibt, unter analogen Verhältnissen, aber ohne Zusatz von Natronlauge oxydiert, keine Dithionsäure.

Oxydiert man Natrium-hydrosulfit in gleicher Weise mit Braunstein (aus 11 g Permanganat und 23 g Manganosulfat) bei 0°, so erhält man 15% des Schwefels als Dithionsäure und aus Natriumsulfit unter gleichen Bedingungen 12% des Schwefels als Dithionsäure.

Man oxydiert 10 g Natrium-hydrosulfit, gelöst in 500 ccm Wasser und 4.5 g NaOH, bei 0–5° mit Nickeloxyd in Pastenform, bis zum Schluß ein geringer Überschuß Nickeloxyd vorhanden ist. Es werden erhalten 75% des Schwefels als Schwefelsäure, 14% als schweflige Säure und 10% als Dithionsäure.

Ein Parallelversuch mit Natriumsulfit und der entsprechenden Menge Ätznatron ergab nur 1% des Sulfit-Schwefels als Dithionsäure.

In eine Lösung von 10 g Natrium-hydrosulfit in 300 ccm Wasser rührt man aus 11 g Kaliumpermanganat und 23 g Manganosulfat hergestellten Braunstein bei 0° ein und läßt 114 ccm *n*-Salzsäure bei 0° zutropfen. Es werden 34% des angewandten Hydrosulfit-Schwefels als Dithionsäure erhalten.

Ein Parallelversuch mit Natriumsulfit ergab 25% als Dithionsäure.

Verhalten von oxy-methan-sulfinsäurem Natrium gegen Natronlauge.

10 g Rongalit-Krystalle, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$, werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit verschiedenen Mengen Ätznatron erhitzt (unter Rühren und unter Stickstoff).

Die Lösungen enthalten nach 1-stdg. Erhitzen:

auf 70° mit 10.4 g NaOH noch 9.6 g Rongalit
„ 70° „ 20.8 g „ „ 9.2 g „
„ 90° „ 42 g „ „ 8.6 g „

Die Titration geschah in der üblichen Weise mit Indigocarmin (angesäuert).

Dizinksalz der Oxy-methan-sulfinsäure.

1. In der Kälte hergestelltes Dizinksalz (Trihydrat): In 1 l einer filtrierten Zink-formaldehyd-hydrosulfit-Lösung aus 250 g Zinkstaub, 420 g schwefliger Säure und 680 g 30-proz. Formaldehyd läßt man unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur 50 g NaOH, gelöst in 400 ccm

¹⁸⁾ Für die direkte, quantitative Bestimmung der Dithionsäure wird erst die Schwefelsäure in der üblichen Weise mit Bariumchlorid gefällt und bestimmt, dann das Filtrat mit Bariumchlorid in hinreichender Menge versetzt und 3-mal mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, das ausgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert und gewogen. Der Schwefel dieser Bariumsulfat-Menge ist zu verdoppeln und entspricht dann dem Schwefel der Dithionsäure.

Wasser, langsam zutropfen und dann noch $\frac{1}{2}$ Stde. rühren. Es wird abgesaugt, der Niederschlag erst mit Wasser, dann mit Spiritus gewaschen und an der Luft getrocknet. Das erhaltene Salz zeigt unter dem Mikroskop tetragonale Prismen mit beiderseits ausgebildeten Pyramiden.

$\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Zn 30.61, S 15.02. Gef. Zn 30.5, S 15.3.

Mit Indigotin-Lösung titriert, zeigt es einen Gehalt von 99.7 % $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Die Bestimmung des Krystallwassers durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf $117-118^\circ$ ergab 17.5 % (ber. für 2 Mol. Wasser 16.9 %). Das getrocknete Salz gab nach Analyse und Titration auf die Formel $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ stimmende Werte. Beim Erhitzen des Trihydrats im Vakuum auf 130° betrug der Gewichtsverlust 24.8 % (ber. für 3 Mol. Wasser 25.3 %). Das erhaltene wasser-freie Salz gab nach Analyse und Titration auf die Formel $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$ stimmende Werte.

$\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$. Ber. Zn 40.99, S 20.11. Gef. Zn 40.4, S 19.8.

Nach der Titration mit Indigotin zeigt es einen Gehalt von 98.7 % $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$.

2. In der Hitze hergestelltes Dizinksalz (Monohydrat): Herstellung wie beim Trihydrat, aber bei $98-100^\circ$. Man erhält ein grobkrystallinisches Produkt von rhomboedrischen Krystallen.

$\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Zn 36.83, S 18.06. Gef. Zn 36.5, S 18.2.

Mit Indigotin-Lösung titriert, zeigt es einen Gehalt von 100 % $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$. Die Bestimmung des Krystallwassers durch 1-stdg. Erhitzen im Stickstoffstrom auf $158-160^\circ$ ergab 10.15 % Wasser (ber. für 1 Mol. Wasser 10.15 %). Das erhaltene wasser-freie Salz zeigte, mit Indigocarmin titriert, einen Gehalt von 99.2 % $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$.

$\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Zn}$. Ber. Zn 40.99, S 20.11. Gef. Zn 40.9, S 20.1.

Mono-Dinatriumsalz der Oxy-methan-sulfinsäure,
($\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na} + \text{NaO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Na}$).

In 200 ccm einer abgesehenen, klaren Auflösung von 100 g Ätznatron in 500 ccm Methanol, angewärmt auf 40° , trägt man 40 g reinste Rongalit-Krystalle ein, schüttelt bei 40° , bis zur Lösung, saugt über Kaliko ab und läßt das Filtrat in der Kälte bei -2 bis -3° stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle — stark schiefwinklige Rhomboeder — saugt man ab, wäscht mit Äthanol und trocknet im Vakuum.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_3$. Ber. Na 26.8, S 24.8. Gef. Na 26.9, S 24.9.

Oxydation von oxy-methan-sulfinsaurem Natrium
mit Kaliumpermanganat.

In eine Auflösung von 15.4 g Rongalit-Krystallen (100-proz.) in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 7 g Magnesiumchlorid läßt man bei 0° unter Luft-Abschluß und Rühren soviel Permanganat-Lösung zutropfen, bis das Kupfervermögen der Lösung gegenüber Indigotin-Lösung völlig verschwunden ist, wozu 7.5 g Permanganat, gelöst in 300 ccm Wasser, verbraucht werden. Der Niederschlag von Manganoxyd und Mangansuperoxyd wird abgesaugt und aus dem Filtrat geringe Mengen von Sulfit und Sulfat mit Chlorbarium (2 g) ausgefällt. Das Filtrat enthält, mit Jod und Bicarbonat titriert, 11.02 g oxy-methan-sulfonsaures Natrium. Durch Reduktion mit Zinkstaub erhält man wieder 11.5 g Rongalit (titriert mit Indigotin).

Die folgenden Versuche wurden in Gemeinschaft mit Fritz Scholtz ausgeführt:

Zinksalz der Anilino-methan-sulfinsäure.

16 g des Monozinksalzes der Oxy-methan-sulfinsäure werden in 750 ccm Wasser von 60° gelöst und mit 12 g Anilin unter Luft-Abschluß geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden unter sorgfältigstem Luft-Abschluß abgesaugt, mit Spiritus und dann Äther gewaschen und im Vakuum kurz getrocknet.

$(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2)_2\text{Zn} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Zn 13.67, S 13.39, H_2O 15.

Gef. „ 13.3, „ 12.9, „ 15.

Mit Indigotin titriert, zeigt sich das Zinksalz als 100-proz.; es küßt schwach angesäuerte Indigotin-Lösung schon in der Kälte. Das Krystallwasser wurde durch Erhitzen im Stickstoff auf 100—105° und auch im Vakuum auf 80—85° bestimmt.

Die Titration des getrockneten, wasser-freien Salzes ergab einen Gehalt von 97% $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2)_2\text{Zn}$.

Schüttelt man eine wäßrige Lösung des Zinksalzes mit Zinkoxyd, so wird unverändertes Zinkoxyd zurückgewonnen. Auch aus dem Kondensationsprodukt von oxy-methan-sulfinsaurem Calcium mit Anilin konnte beim Schütteln mit Kalkhydrat kein sekundäres Salz erhalten werden.

Verbesserte Darstellung der Di-formaldehyd-sulfoxylsäure (Bis-oxy-methan-sulfon), $(\text{HO}\cdot\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$.

Man schüttelt 77 g Rongalit-Krystalle mit 50 g 30-proz. Formaldehyd, 150 ccm Äthanol und 24.5 g Schwefelsäure 60° Bé., verdünnt mit 24.5 ccm Wasser, unter Kühlen, filtriert und schüttelt das Filtrat mit Äther. Der ätherische Auszug enthält 76% des angewandten Rongalits; 10% sind in der wäßrigen Lösung, der Rest hat sich zersetzt.

Beim Schütteln dieser ätherischen Lösung mit Zinkoxyd konnte kein Dialkoholat erhalten werden; es spaltet sich ein Formaldehyd ab, und es entsteht das gewöhnliche Dizinksalz der Oxy-methan-sulfinsäure. Auch beim Schütteln mit kohlensaurem Calcium findet keine Einwirkung statt; mit Natronlauge spaltet sich sofort 1 Mol. Formaldehyd ab.

Beim Schütteln mit 2 Mol. Anilin entsteht die Anilinoverbindung. Die Titration dieser Verbindung geschieht am besten in folgender Weise: 2 g Anilinoverbindung werden erst mit 10 ccm Methanol, dann mit 7 ccm 20-proz. Ammoniak verrührt bis zur völligen Lösung, dann wird diese mit Wasser im Meßkölbchen auf 100 ccm aufgefüllt. 9.2 ccm dieser Lösung entfärben 100 ccm heiße, angesäuerte Indigocarmin-Lösung (mit 0.17 g Indigo). Die Anilinverbindung ist also 97.3-proz. Mit Jod titriert, fanden wir 98.6%. Mit Natronlauge spaltet die Anilinverbindung glatt Anhydro-formaldehyd-anilin ab.

Freie Mono-formaldehyd-sulfinsäure.

Man schüttelt 77 g reine Rongalit-Krystalle mit 150 ccm Äthanol und 24.5 g Schwefelsäure 66° Bé., verdünnt mit 24.5 ccm Wasser, $\frac{3}{4}$ Stde. unter Kühlen, filtriert und schüttelt dann das Filtrat 1 Stde. mit 2 l Äther aus. Der Äther enthält 72% der angewandten Sulfinsäure. Mit 2 Mol. Anilin geschüttelt, erhält man das Anilinsalz der Anilinoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 106°. Nach der Indigocarmin-Titration ist es 99-proz. Mit Natronlauge spaltet sich 1 Mol. Anilin ab unter Bildung des Natriumsalzes der Anilino-methan-sulfinsäure.

Sulfinsäuren.

Methan-, Äthan- und Benzol-sulfinsäure wurden aus ihren Sulfochloriden mit Zinkstaub dargestellt. Ihre Salze entfärben Jodlösung in der Kälte nur langsam; erst beim Erwärmen auf 95° erfolgt der Verbrauch an Jod entsprechend der Oxydation zu den Sulfonsäuren. Auch die freie Benzol-sulfinsäure verhält sich nicht anders. Indigotin-Lösungen werden nicht entfärbt, auch nicht mit verschiedenen Zusätzen.

Anlagerung von Acetaldehyd an Benzol-sulfinsäure:

α -Oxyäthan-benzol-sulfon, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

14.2 g Benzol-sulfinsäure, gelöst in 200 ccm Äther, und 30 g Acetaldehyd werden (unter Stickstoff) $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und nach dem Abkühlen so lange mit Ligroin versetzt, bis Trübung eintritt. Nach 1-tägigem Stehen erhält man das Sulfon in sehr langen, feinen Nadeln vom Schmp. 52°. Mit Wasser tritt schon teilweiser Zerfall ein, auch mit Anilin spaltet sich der Acetaldehyd ab. Eine alkoholische Jodlösung wird nicht entfärbt.

I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

265. N. Schlesinger: Gleichgewichts-Verschiebungen durch Stoffe, die gleichzeitig (katalytisch) reaktionsbeschleunigend wirken (II. Mitteilung¹⁾; experimenteller Teil von R. Malkina-Okun mitbearbeitet).

[Aus d. Laborat. für Anorgan. u. physikal. Chemie d. Universität Saratow (Rußland).]
(Eingegangen am 25. April 1927.)

Vor kurzem habe ich eine Reihe von Gleichgewichtskonstanten für die Ester-Bildung in Gegenwart von gleichbleibenden Salzsäure-Mengen, aber wechselnden Mengen katalytisch wirkender Neutralsalze bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, daß tatsächlich die vier untersuchten Neutralsalze nicht nur die Veresterung (und Verseifung) beschleunigen, sondern auch, und zwar sehr bedeutend, das Gleichgewicht zugunsten der Ester-Bildung verschieben. Wenngleich somit die Möglichkeit einer Gleichgewichts-Verschiebung durch katalytisch wirkende Stoffe bewiesen war, so blieb doch der Einwand offen, daß im gegebenen Fall als eigentlicher Katalysator nicht die zugesetzten Neutralsalze, sondern nur die gleichzeitig anwesenden Mengen Salzsäure zu betrachten seien, während erstere nur deren Wirksamkeit (Aktivität) verstärkten.

Es ergab sich mithin die Aufgabe, einen Fall ausfindig zu machen, in welchem die Gleichgewichts-Verschiebung ausschließlich durch einen als solchen allgemein anerkannten Katalysator hervorgebracht wird. Als passendes Beispiel erschien die Katalyse der Ester-Verseifung durch Salzsäure und andere Mineralsäuren, weil gerade diese Reaktion für gewöhnlich als Schulbeispiel einer homogenen Katalyse angeführt wird. Die Tabellen auf S. 1480/81 enthalten die Ergebnisse einer auf meine Veranlassung von Frau R. Malkin-Okun ausgeführten Untersuchung.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 59, 1965 [1926].