

Über das Schwefelmonoxyd.

11. Mitteilung: Reaktionen des Schwefelmonoxyds mit organischen Verbindungen.

Von

P. W. Schenk, F. Thoma und E. Böhm.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

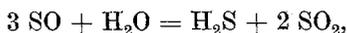
(Eingelangt am 8. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1950.)

In einer Reihe von früheren Mitteilungen wurde über die Darstellung und das Verhalten des Schwefelmonoxyds berichtet¹. Es wurde gezeigt, daß dieses einfachste Oxyd des Schwefels bei der Umsetzung von Schwefeldampf mit Schwefeldioxyd unter der Einwirkung elektrischer Entladungen oder hoher Temperaturen gebildet wird und präparativ gewonnen werden kann. Es ist weiterhin darstellbar aus den Thionylhalogeniden unter dem Einfluß hoher Temperaturen oder halogenentziehender Agenzien und schließlich auch durch Verbrennen von Schwefel oder geeigneten Schwefelverbindungen. Dieser letztere Weg der Verbrennung von Schwefel ist bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zur Darstellung des Schwefelmonoxyds für präparative Zwecke besonders geeignet. Es ist weiterhin gefunden worden, daß Schwefelmonoxyd im Augenblick seiner Entstehung monomer ist, wie sich aus dem unmittelbar nach seiner Darstellung ermittelten Molekulargewicht ergab. Alsbald tritt Polymerisation zu S_2O_2 und möglicherweise noch höheren Polymeren ein, die alsbald einer Disproportionierung zu SO_2 und festen schwefelreicheren Oxyden unterliegen. Im Gaszustand gelingt es nicht, Schwefelmonoxyd bei höheren Partialdrucken als 1 Torr darzustellen, da die Polymerisation und anschließender Zerfall dann außerordentlich rasch

¹ P. W. Schenk und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 150 (1933); **214**, 33 (1933); **215**, 113 (1933); **220**, 268 (1934); **222**, 177 (1935); **229**, 305 (1936); **233**, 385 (1937); **248**, 297 (1941); Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 113 (1942); **52**, 295 (1942); siehe auch Sammelreferat in Chemiker-Ztg. **67**, 251, 273 (1943).

verlaufen. Durch Einleiten des Oxyds in geeignete Lösungsmittel, wie CCl_4 , erhält man Lösungen von gelber Farbe, die schwefelreiche Oxyde von uns „Polyschwefeloxye“ genannt — enthalten.

Nachdem somit das physikalische und chemische Verhalten dieses Oxyds, das durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum leicht auch in großer Verdünnung nachgewiesen werden kann, bekannt geworden ist, interessierte vor allem auch sein Verhalten gegenüber anderen Stoffen. Hier lagen bisher nur einige wenige Beobachtungen vor. So reagiert es mit Wasser unter Bildung von H_2S und SO_2 entsprechend der Gleichung



daneben wird in alkalischer Lösung auch noch Thiosulfat gebildet. Mit den freien Halogenen Cl_2 und Br_2 reagiert es unter Bildung der Thionylhalogenide SOCl_2 und SOBr_2 . In Nitrosylschwefelsäure eingeleitet, soll es reduzierend wirken und den Stickstoff unter Umständen zum NH_3 reduzieren können. Mit manchen Metallen reagiert es unter Sulfidbildung. Bei der Einwirkung auf manche org. Lösungsmittel tritt lebhaftere Reaktion ein. Es entsteht H_2S und Schwefel scheidet sich ab. Seine erhebliche Reaktionsfähigkeit mit org. Verbindungen läßt sich auch daran erkennen, daß das Hahnfett an den Stellen, an denen es mit dem SO in Berührung kommt, unter Bildung dunkelgefärbter, meist unangenehm riechender Verbindungen angegriffen wird.

Aus diesen Gründen erschien es uns nunmehr vordringlich zu sein, das Verhalten des Schwefelmonoxyds gegenüber einer Reihe organischer Substanzen einer ersten orientierenden Untersuchung zu unterziehen. Wir gingen dabei von dem Gedanken aus, möglichst viele und verschiedenartige Substanzen zur Reaktion zu bringen und begnügten uns in den meisten Fällen zunächst mit der Feststellung des Eintrittes einer Reaktion und gegebenenfalls der Identifizierung des Hauptreaktionsproduktes. Diese Begrenzung war durch eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten geboten, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden wird.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann gleich vorweggenommen werden, daß SO erstaunlicherweise im allgemeinen sowohl aliphatischen, als auch aromatischen Verbindungen gegenüber sulfurierend wirkt, indem die entsprechenden Sulfonsäuren gebildet werden. Einzelheiten über den Reaktionsmechanismus können bisher nicht mitgeteilt werden, da es nicht mit Sicherheit gelungen ist, Zwischenprodukte zu fassen. Es ist aber wohl anzunehmen, daß die gefundenen Sulfonsäuren nicht die Primärprodukte der Reaktion mit SO sind. Vermutlich entstehen wohl zunächst Sulfone, die dann über Sulfinsäuren zu den gefundenen Endprodukten oxydiert werden. Da weiterhin gefunden wurde, daß SO vor allem auch oxydierend wirkt — Alkohole werden zu Aldehyden oxydiert —, wird die gemachte Annahme wahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

Das für die Versuche benötigte SO wurde durch Verbrennen von Schwefel im Sauerstoffstrom bei Drucken von etwa 10 Torr dargestellt. Die verwendete Apparatur entspricht im Prinzip der schon früher beschriebenen². Sie wies lediglich einige kleinere Verbesserungen auf, so war das Verbrennungsgefäß aus Quarzglas angefertigt worden und in den Gasstrom des Schwefelmonoxyds war eine Staukapillare eingeschaltet. Das brachte zwar eine Verminderung der SO-Konzentration mit sich, erwies sich aber als zweckmäßig, um definiertere Strömungsbedingungen zu schaffen. Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff durchströmt eine Spiralwaschflasche mit konz. H_2SO_4 und perlt für gewöhnlich durch ein mit konz. H_2SO_4 gefülltes *Bodenstein*-Gasometer von etwa 1,5 l Fassungsraum ins Freie. Der Apparatur wird er über einen Strömungsmesser A , einen Hahn H_1 und ein Metallfeinregulierventil V zugeführt. Der

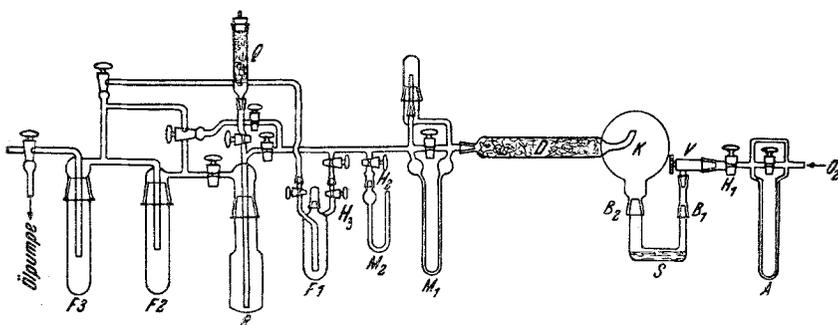


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung der Reaktion von SO mit flüssigen Reagenzien.

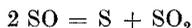
Teil S ist aus Quarzglas und über einen Glasschliff B_1 mit dem Metallventil verbunden. Die beiden Schlässe B_1 , B_2 stehen nicht ganz senkrecht auf dem Quarzrohr, um zu erreichen, daß die Hauptmenge des während des Versuches geschmolzenen Schwefels an der Einströmungsstelle des O_2 liegt. Eine Staubfangkugel K und ein Glaswollefilter D halten den mitgerissenen Schwefelstaub zurück. Über die schon genannte Staukapillare mit Differentialmanometer M_1 , das mit konz. Schwefelsäure gefüllt ist, strömt das Gas nach dem Reaktionsgefäß R . Ein Hg-Manometer M_2 erlaubt den Druck zu kontrollieren. Zwar wird Hg von SO angegriffen und die Oberfläche verschmiert nach einiger Zeit. Da es sich aber nicht um genaue Messungen handelt, genügt die Einrichtung und von Zeit zu Zeit kann das Manometer am Schliff abgenommen und gereinigt werden. Der Glashahn H_2 verhindert den unnötigen Zutritt des SO. Lediglich während der Ablesung wird er geöffnet. Eine Wägefalle F_1 dient der Konzentrationsbestimmung. Sie wurde ebenso wie die Durchführung der Konzentrationsbestimmung bereits früher beschrieben³. Um sie leichter reinigen zu können, war sie mit einem Schliff versehen. Im Reaktionsgefäß befindet sich die zu prüfende Substanz in flüssiger Form. Da fast alle Substanzen bei dem niedrigen Drucke rasch verdampfen, war eine genügende weite Falle F_2 dahinter geschaltet, die be-

² P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 268 (1934); **248**, 305 (1941).

³ P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 150 (1933).

trächtliche Mengen des verdampfenden Stoffes aufnehmen konnte. Über eine weitere Falle F_3 war die Apparatur mit der Pumpe (Rot. Ölpumpe) verbunden. Die verschiedenen Umwegleitungen, deren Zweck aus der Apparaturskizze hervorgeht, erlaubten, einzelne Fallen zu überbrücken. In das Reaktionsgefäß konnte nach Beendigung eines jeden Versuches durch ein Rohr mit Silikagel Q Luft eingelassen werden.

Der Gang eines Versuches war so, daß zunächst der zu untersuchende Stoff in das Reaktionsgefäß eingefüllt und dann erforderlichenfalls gekühlt wurde. Dann wurde die ganze Apparatur evakuiert und bei zunächst überbrückten Fallen R , F_1 und F_2 die Falle F_3 mit fl. Luft gekühlt. Die Wägefalle wurde nach dem Evakuieren bei geschlossenen Hähnen abgenommen und nach dem Entfetten der Kegelschliffe gewogen. Sie war dann wieder angeschlossen worden. Nunmehr wurde der Sauerstoffstrom einreguliert und das Quarzgefäß rasch erhitzt. (Rasches Erhitzen mit kräftiger Flamme ist nötig, um sofort an den Wänden den Schwefel zum Aufschmelzen zu bringen; würde man langsam erwärmen, so bringt der sich ausdehnende Schwefel das Quarzgefäß zum Springen.) Wenn der Schwefel zähflüssig ist, wird mit einer Gebläseflamme bei der Einströmungsstelle des O_2 gezündet. Man stellt nun den Druck auf zirka 10 mm ein. Jetzt wird mit Hilfe der Wägefalle eine Konzentrationsbestimmung vorgenommen, indem man diese mit fl. Luft kühlt und dann erst die Hähne nach der Pumpe zu und zuletzt den Hahn H_3 öffnet. Nach einigen Min. hat sich genügend orangerotes SO gesammelt und die Hähne können geschlossen werden. Nun wird die Falle abgenommen und erwärmen gelassen. Schließlich wird durch Erwärmen das entstandene Polyschwefeloxyd noch zersetzt. Nach dem Temperieren wird gewogen. Man pumpt nun das entstandene SO_2 ab und wägt nochmals. Der Gehalt an SO errechnet sich wie folgt: Durch Zersetzen des SO nach



entstehen aus 96 mg SO 32 mg S. Der dreifache Wert des ausgewogenen Schwefels ist mithin die Menge des ursprünglich vorhandenen SO.

Wenn die Konzentration ermittelt ist, wird das Gas in das Reaktionsgefäß strömen gelassen. Die speziellen Ergebnisse und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sind im folgenden näher beschrieben.

Es sei noch erwähnt, daß sich als bestes Schmiermittel für die Hähne und Schliffe im vorliegenden Falle „Siliconfett“ (General Electric) erwiesen hat. Zwar backen die Hähne leicht fest, es wird aber von SO relativ wenig angegriffen.

Für die Auswahl der im folgenden in ihrem Verhalten gegen SO geprüften Stoffe waren in erster Linie experimentelle Gesichtspunkte maßgebend, da die Substanzen möglichst niedrige Schmelzpunkte und Dampfdrucke aufweisen mußten. Ist das nicht der Fall, führt die rasche Verdampfung und damit verbundene Abkühlung bis zur Erstarrung, worauf der Versuch natürlich abgebrochen werden muß. Außerdem dürfen die Stoffe nicht mit SO_2 reagieren, da dies stets in großem Überschuß zugegen ist. Diese Bedingungen schränken die Zahl der zur Untersuchung geeigneten Stoffe natürlich stark ein, solange es nicht möglich ist, SO mit einem indifferenten Gase gemischt, bei Atmosphärendruck in einfacher Weise darzustellen. Die hierfür zur Verfügung stehenden Methoden erscheinen jedenfalls bisher noch zu umständlich, so daß ihre Anwendung im vorliegenden Falle nicht in Betracht gezogen werden konnte.

Versuchsergebnisse.

Die einzelnen Versuche wurden so durchgeführt, daß jeweils 30 ml der zu untersuchenden Substanz in *R* eingefüllt und auf die Versuchstemp. gekühlt wurden. Dann wurde der Druck mit Hilfe von M_2 einreguliert (meist 9 bis 11 Torr) und nach einer Konzentrationsbestimmung das Einleiten begonnen. Das Gas enthielt zirka 10 bis 20% SO, bezogen auf den kondensierbaren Anteil. Insgesamt durchströmten in der Versuchszeit zirka 2 bis 3 g SO das Reaktionsgefäß. Versuchszeit meist 1 Std.

Die verwendeten Substanzen waren entweder reinste *Mercksche* oder *Kahlbaumsche* Präparate oder sie wurden nach üblichen Methoden einer gründlichen Reinigung unterzogen, wenn ihre Reinheit nicht gewährleistet war. In jedem Falle überzeugten wir uns von der einwandfreien Beschaffenheit der Präparate.

1. Toluol.

Vers.-Temp. — 50 bis 53°. Anfangs Gelbfärbung (Bildung einer Lösung von „Polyschwefeloxiden“), Trübung und Abscheidung gelber Flocken von Polyschwefeloxiden. Aus der Lösung konnten wasserlösliche Kristalle isoliert werden, die sich als p-Toluolsulfosäure erwiesen. Schmp. 92 bis 93°.

Ber. S 18,63. Gef. S 18,97.

Titration mit n/10 NaOH: Einwaage 0,0265 g. Verbrauch 1,52 ml NaOH, ber. 1,54 ml. Mischschmp. mit Azobenzol und Benzil nach *Kofler* bestätigten den Befund. Offenbar ist die p-Toluolsulfosäure noch mit etwas p-Toluolsulfinsäure verunreinigt.

2. m-Xylol.

Vers.-Temp. — 45°. Gelbfärbung, die in braunrot übergang. Im Einleitungsrohr brauner Beschlag. Absorption des SO nicht quantitativ. Nach Abdunsten des Xylols hinterblieb ein gelbes schwefelhaltiges Öl, das mit Wasser geschüttelt, diesem saure Reaktion verlieh, die jedoch nicht auf H_2SO_3 oder H_2SO_4 zurückzuführen war. Identifizierung gelang wegen zu kleiner Mengen vorerst nicht. Man darf jedoch als sicher annehmen, daß es sich um m-Xylolsulfosäure handelte.

3. Mesitylen.

Versuchsbedingungen und Verhalten wie m-Xylol. Rückstand ähnlich dem des m-Xylols. Erteilte ebenfalls Wasser stark saure Reaktion, die nicht durch H_2SO_3 oder H_2SO_4 verursacht war. Identifikation aus denselben Gründen wie beim m-Xylol vorerst nicht möglich. Offenbar wurde auch hier eine Sulfosäure gebildet.

4. Nitrobenzol.

Vers.-Temp. 6°. SO wurde nur wenig absorbiert, wobei das Nitrobenzol sich langsam dunkel färbte. Nach dem Ausschütteln mit Wasser aus diesem sehr geringe Menge Rückstand, der deshalb nicht identifiziert werden konnte. Er war schwefelhaltig und erteilte dem Wasser stark saure Reaktion. Sulfat oder Sulfitionen waren abwesend. Offenbar wurde also auch hier eine Sulfosäure gebildet.

5. *Anilin.*

Wegen Bildung eines Additionsproduktes⁴ an SO₂ mußte der Versuch vorzeitig abgebrochen werden.

6. *Anisol.*

Vers.-Temp. — 35°. SO löst sich in Anisol unter Bildung einer Lösung von Polyschwefeloxiden auf, wie an anderer Stelle noch näher beschrieben werden wird. Es verhält sich wie CCl₄ und wenn man die Lösungen mit Wasser schüttelt, ist in diesem mit Bleiacetat H₂S nachweisbar, das nach der Gleichung



gebildet wird, wie schon früher von uns gezeigt werden konnte. Anisol ist also ein gutes Lösungsmittel für SO vorausgesetzt, daß es rein und frei von Phenol ist, mit dem Reaktion eintritt.

7. *Benzonitril.*

Vers.-Temp. — 10°. SO wurde vollständig absorbiert, wobei sich das Benzonitril rotbraun färbte. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzonitrils konnte aus dem hinterbliebenen dunkelbraunen Rückstand durch Waschen mit Äther und Lösen in Wasser schließlich *Dibenzamid* vom Schmp. 147 bis 148° in feinen weißen Kristallnadeln isoliert und identifiziert werden. Über die Bildung dieses Stoffes aus Benzonitril durch die Einwirkung von SO können vorläufig keine Annahmen gemacht werden, da weitere Reaktionsprodukte, die den nötigen Wasserstoff für die Bildung dieses Körpers lieferten, bisher nicht isoliert werden konnten.

8. *Benzylalkohol.*

Vers.-Temp. — 15°. Äußerlich war keine Veränderung zu bemerken. Nach Ende des Versuches wurde der Benzylalkohol im Vak. bei 84 bis 85° abdestilliert. Als etwa 90% übergegangen waren, schäumte der Rest plötzlich auf und erstarrte zu einer farblosen zähen Masse, die sich in Benzol und Chloroform zu einer blauviolett fluoreszierenden Flüssigkeit löste, aber in Alkohol, Äther, Petroläther, Aceton und Ligroin unlöslich war. Sie war schwefelhaltig, zeigte jedoch keinen definierten Schmp. Es gelang bisher nicht, eine einheitliche Substanz aus dieser Masse zu isolieren. Im abdestillierten Benzylalkohol konnte außerdem einwandfrei Benzaldehyd nachgewiesen werden, wobei in einem Parallelversuch sichergestellt wurde, daß der verwendete Benzylalkohol frei von Benzaldehyd war.

9. *Acetophenon.*

Vers.-Temp. 2°. Bei Beginn des Einleitens des SO trat Gelbfärbung auf, die bald in Dunkelbraun überging. Aus der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetophenons hinterbleibenden sehr hygroskopischen Kristallmasse konnten nach Waschen mit Äther und Lösen in Wasser gelbgrüne hygroskopische Kristalle gewonnen werden, die sich in Wasser und konz. H₂SO₄ leicht mit gelbgrüner Farbe lösten. Sie konnten als Acetophenonsulfonsäure identifiziert werden.

⁴ *H. Schiff*, Liebigs Ann. Chem. 140, 126 (1866); Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 749 (1891).

10. *Benzaldehyd.*

Vers.-Temp. — 18°. Gegen Versuchsende Gelbfärbung. Aus dem nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds hinterbleibenden Rückstand konnte Benzoesäure isoliert werden. Außerdem wurde elementarer Schwefel gefunden. Der verwendete Benzaldehyd war kurz vor dem Versuch nach Waschen mit Soda und Trocknen mit CaCl_2 frisch destilliert worden.

11. *Benzoessäureäthylester.*

Vers.-Temp. — 30°. Nach 10 Min. tritt ein weißer Niederschlag auf, der aber bald wieder verschwindet. Das nach Versuchsende und Abdampfen des überschüssigen Ausgangsmaterials im Vak. hinterbliebene braune Öl reagiert nach Schütteln mit Wasser sauer. Es lassen sich Benzoessäureäthylester-m-sulfonsäure als Ammonsalz und wegen deren leichter Zersetzlichkeit bei schwachem Erwärmen Benzoessäure und H_2SO_4 nachweisen.

12. *Chinolin.*

Es schied sich ein dicker Brei von Chinolinsulfit ab, obwohl nach den bisherigen Angaben⁵ trockenes Chinolin mit trockenem SO_2 nicht reagieren soll. Der Versuch mußte daher abgebrochen werden.

13. *Cyclohexanon.*

Vers.-Temp. — 20°. Außer bei einigen Tröpfchen im Einleitungsrohr, die sich bald braun färbten, trat keine Veränderung auf. Aus dem Rückstand nach dem Abdestillieren des Überschusses an Ausgangsmaterial Cyclohexanonsulfonsäure als Ammonsalz isoliert.

Ber. N 7,18, S 16,44. Gef. N 7,32, S 16,62.

Während der Aufarbeitung wurde beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad der Geruch von Capronsäure wahrgenommen, ohne daß jedoch deren Nachweis gelungen wäre.

14. *Diphenyläther.*

Vers.-Temp. 27°. Gegen Versuchsende Orangefärbung, obwohl ein Teil des SO unverändert die Lösung passiert. Aus dem Rückstand nach dem Abdampfen des Überschusses konnte Diphenylätherdisulfonsäure isoliert werden.

Titration: 0,1618 g Substanz verbrauchten 8,40 ml n/10 NaOH, was der mit 3 H_2O kristallisierenden Diphenylätherdisulfonsäure entspricht.

15. *Methanol.*

Vers.-Temp. — 60°. Äußerlich war außer einem bräunlichgrünen Beschlag im Einleitungsrohr keine Veränderung zu erkennen. Im Reaktionsprodukt konnte dadurch, daß man es im Vak. verdampfte und die Dämpfe mit Bleiacetatlösung wusch, bevor sie in Wasser geleitet wurden, mit Morphinschwefelsäure Formaldehyd nachgewiesen werden (Blindprobe negativ). Nach dem Abdampfen des Methanols hinterblieb noch ein stark saurer Rückstand, der jedoch kein freies $\text{SO}_4^{=}$ enthielt. Es ist also auch hier offenbar noch eine Sulfosäure entstanden, die bislang nicht identifiziert werden konnte.

⁵ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 80 (1909).

16. Benzylcyanid.

Vers.-Temp. — 18°. Anfangs tritt schwache Gelbfärbung auf und bald gehen merkliche Mengen SO ohne Reaktion durch die Flüssigkeit. Aus dem etwa 0,5 g betragenden halbfesten Rückstand nach dem Abdestillieren konnte Schwefel, Phenyllessigsäure und Phenyllessigsäurebenzylamid isoliert werden. Daneben konnte noch eine stark saure syrupartige Masse erhalten werden, deren Schwefelgehalt darauf schließen läßt, daß es sich wahrscheinlich um Sulfophenyllessigsäure handelt.

17. Tetralin.

Vers.-Temp. — 30°. Dunkelfärbung beim Einleiten. Wäßr. Extrakt reagierte sauer und enthielt freies SO_4^- . Außerdem konnte noch ein brauner amorpher S-haltiger Körper gewonnen werden, der wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt des Tetralins darstellt.

18. Propionsäure.

Vers.-Temp. — 20°. Äußerlich keine Veränderung. Aus dem Reaktionsprodukt konnte nach Fällen des freien SO_4^- als BaSO_4 das Bariumsalz der Sulfopropionsäure isoliert werden.

19. Benzylchlorid.

Vers.-Temp. — 40°. Nach 1 Std. dunkelbraune Färbung. Nach Abdampfen des Überschusses im Vak. läßt sich durch Schütteln mit Äther und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung aus der wäßr. Phase eine amorphe, gelbe, S-haltige, in den bekannten org. Lösungsmitteln unlösliche Masse gewinnen. Sie konnte nicht identifiziert werden. Außerdem aber konnte noch das Ba-Salz der Benzylalkohol-p-sulfonsäure gewonnen werden, das aus der primär gebildeten Benzylchlorid-p-sulfonsäure durch Verseifung entstanden sein dürfte.

Analyse des Ba-Salzes: BaSO_4 0,0376 g (ber. 0,0382 g). Einwaage 0,0418 g.

20. β -Methylnaphthalin.

Vers.-Temp. 18°. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte lieferte nur wenige Tropfen einer sauer reagierenden Flüssigkeit, die wahrscheinlich Methylnaphthalinsulfonsäuren enthielt, ohne daß es jedoch möglich gewesen wäre, diese genauer zu identifizieren, da die bislang zur Verfügung stehenden Mengen hierfür noch nicht ausreichten.

21. Chloroform.

Vers.-Temp. — 30 bis — 40°. Hierbei trat in manchen Versuchen überhaupt keine Reaktion ein und das eingeleitete SO löste sich genau wie in CCl_4 und Anisol zu einer gelben Lösung von Polyschwefeloxiden. In anderen Fällen trat jedoch sofort Trübung durch Schwefelabscheidung ein. In diesem Falle beobachtete man beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte Geruch nach org. Sulfochloriden und es konnte eine Substanz vom Schmp. 28° isoliert werden, deren Identifizierung bisher noch nicht gelang. Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens des CHCl_3 wurde schließlich in der Trocknungsmethode gefunden. In beiden Fällen war das CHCl_3 nach mehrfachem Schütteln mit konz. H_2SO_4 , Wasser, Ammoniak, nochmals Wasser,

verd. H_2SO_4 und NaHCO_3 -Lösung, mit gegl. Na_2SO_4 getrocknet und destilliert worden. Wurde jedoch nach dem Destillieren nochmals mit P_2O_5 geschüttelt und nach dem Abgießen von letzterem das so nachgetrocknete CHCl_3 verwendet, dann trat lebhafte Reaktion mit SO ein. Wahrscheinlich sind die im gewöhnlichen P_2O_5 enthaltenen niederen P-Oxyde die Ursache für die Einleitung der Reaktion. Es war nicht vorher zur Entfernung derselben im O_2 -Strom umsublimiert worden.

22. Paraffinöl.

Vers.-Temp. 18° . Keine Veränderung zu beobachten.

Eine Bestimmung der Jodzahl vor und nach der Behandlung mit SO lieferte folgende Zahlen: JZ vor der Behandlung mit SO = 0,43; JZ nach der Behandlung mit SO = 0,39. Wir konnten also keine Veränderung unter dem Einfluß von SO beobachten.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich bisher im Verhalten des Schwefelmonoxyds gegenüber org. Reagenzien folgendes Bild: In der überwiegenden Zahl der Fälle werden Sulfonsäuren gebildet. Auf welchem Wege dies geschieht, kann man bisher nur vermuten. Daß es sich nicht um die primären Reaktionsprodukte handeln kann, ist ohne weiteres zu ersehen. Da SO aber vor allem oxydierende Eigenschaften besitzt und nicht, wie man früher immer von ihm erwartet hatte, reduzierende, worüber in einer folgenden Abhandlung an anderer Stelle noch eingehend berichtet werden wird, erscheint es nicht verwunderlich, daß die primär gebildeten Reaktionsprodukte zu Sulfonsäuren oxydiert werden. Weitere geplante Untersuchungen werden hoffentlich noch Aufschlüsse über den Mechanismus der Reaktion des SO mit org. Substanzen vermitteln. Das Oxydationsvermögen des SO, über das schon von anderer Seite Andeutungen gemacht worden sind, erkennt man besonders an der Oxydation des Methanols zu Formaldehyd, des Benzylalkohols zum Benzaldehyd und des Benzaldehyds zur Benzoesäure. Eine Sonderstellung nimmt die Reaktion des Benzonitrils zum Dibenzamid ein, der in der Reaktion des Benzylcyanids zum Phenyl-essigsäurebenzylamid ein gewisses Seitenstück findet. Wir halten es für verfrüht, bevor näheres und eingehenderes Versuchsmaterial vorliegt, irgendwelche Mutmaßungen über diese eigenartige Reaktion zu äußern.

Zusammenfassung.

Es wird über eine Apparatur zur Untersuchung der chemischen Reaktionen des Schwefelmonoxyds mit flüssigen Reaktionspartnern berichtet.

Es werden mit Hilfe dieser Apparatur die Reaktionen des SO mit einer größeren Zahl org. Substanzen untersucht.

Es wird im einzelnen berichtet, daß SO mit der überwiegenden Anzahl der untersuchten org. Substanzen, sowohl cyclischen als auch anderen,

unter Bildung von Sulfonsäuren reagiert. Außerdem konnte auch das Oxydationsvermögen des SO an Hand der Oxydation des Methanols zum Formaldehyd und des Benzylalkohols zum Benzaldehyd und zur Benzoessäure konstatiert werden.

Eine weitere eigenartige Reaktion ist die Bildung von Dibenzamid aus Benzonitril.

Weiterhin wurde im Anisol ein indifferentes Lösungsmittel für Schwefelmonoxyd aufgefunden.