

aus, so wird nicht etwa das Salz: $C_2 H_5 \cdot S_2 O_2 Na$ gebildet, sondern vielmehr Mercaptan abgespalten.

Auch das äthylhyposulfonigsaurer Natron: $C_2 H_5 \cdot S_2 O_2 Na$ wird von Phosphorsuperchlorid leicht angegriffen; man erhält ein weit beständigeres Chlorid, welches sich indessen beim Erhitzen, und selbst in der Kälte langsam, unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Mit Natronlauge regenerirt dieses Chlorid leicht das ursprüngliche, aus Alkohol gut krystallisierende Natronsalz, so dass dem Chlorid offenbar die Formel: $C_2 H_5 \cdot S_2 OCl$ zugeschrieben werden kann. Das speciellere Studium der zuletzt erwähnten Reactionen ist noch nicht abgeschlossen.

338. W. Koenigs: Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Die von Barbaglia und Kekulé gemachte Beobachtung¹⁾, dass die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung gechlorter Kohlenwasserstoffe zersetzt werden, liess es wünschenswerth erscheinen, Sulfonsäuren der Fettreihe in ähnlicher Weise zu untersuchen. Es wurde dazu Aethylendisulfonsäure gewählt.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf neutrales schwefligsaures Kalium wurde in bekannter Weise äthylendisulfonsaures Kalium dargestellt, und das getrocknete Salz mit Phosphorsuperchlorid (2 Mol.) behandelt. Das Produkt wurde in Eiswasser gegossen, und so eine nach einiger Zeit der Hauptmenge nach erstarrende Substanz erhalten, welche durch Trocknen auf porösen Platten von noch anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit werden konnte. Das aus trockenem Aether umkrystallisirte, in schönen Nadeln krystallisirte Produkt wurde durch die Analyse als Aethylendisulfonchlorid erkannt. Es schmilzt bei 91° , ist nicht unzersetzt destillirbar und gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Für sich auf 150° erhitzt, verkohlt es unter Entwicklung von Salzsäure und schwefliger Säure. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entwickelt es Aethylchlorid und schweflige Säure.

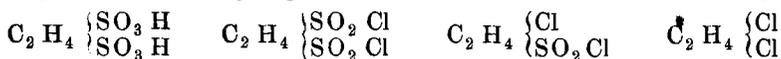
Das gereinigte Chlorid wurde von Neuem mit Phosphorsuperchlorid (1 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt. Beim Oeffnen entwich viel Salzsäure und schweflige Säure. Der Inhalt der Röhren, bei etwa 30^m Druck der fractionirten Destillation unterworfen, siedete, nachdem das Phosphoroxychlorid überdestillirt war, bei $125-127^\circ$. Die Analyse dieser Fraktion ergab sehr an-

¹⁾ Diese Ber. VI, 875.

nähernd die Zusammensetzung des Chlorisäthionsäurechlorids. Auch die sonstigen Eigenschaften bestätigten dies, ebenso eine Analyse des aus dem Chlorid dargestellten, krystallisirten chlorisäthionsauren Silbers.

Nach diesen Erfahrungen konnte, zum Studium der weiteren Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, das Chlorisäthionsäurechlorid aus isäthionsaurem Kalium dargestellt werden. Es wurde wiederum im zugeschmolzenen Rohr 1 Mol. Chlorisäthionsäurechlorid mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid auf 200° erhitzt. Die Einwirkung findet nur schwierig und langsam statt. Unter den Produkten konnte Aethylenchlorid mit Sicherheit nachgewiesen werden; gleichzeitig waren höher gechlorte Produkte und schwefelhaltige Verbindungen (Mercaptan etc.) entstanden; Aethylidenchlorid war, wie es scheint, nicht gebildet worden.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf äthylendisulfonsaures Salz schrittweise die folgenden Verbindungen gebildet werden.



339. F. Krafft: Ueber Thiobenzol und Thioanilin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

In einer Mittheilung über Thiobenzol und Thioanilin¹⁾ habe ich vor Kurzem gezeigt, dass diese beiden Substitutionsprodukte des Benzols wechselweise in einander übergeführt werden können. Das Phenylsulfid liefert beim Nitriren und darauf folgender Reduction ein bei 106° schmelzendes Thioanilin $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{S}$; dieses letztere, nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnen, giebt seinerseits durch Zersetzung des aus ihm entstehenden Diazothiobenzols ein Thiobenzol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, welches wie das aus benzolsulfosaurem Natron erhaltene Phenylsulfid bei 288—289° (uncorrigirt) siedet.

Auf ganz analoge Weise habe ich nun verschiedene Substitutionsprodukte des Thiobenzols dargestellt, indem ich dabei jedesmal sowohl vom sogenannten Phenylsulfid, wie auch vom Thioanilin ausging.

Sowohl das gewöhnliche Phenylsulfid, als auch das aus Thioanilin herrührende Thiobenzol liefern bei Einwirkung von Brom ein und dasselbe Bromthiobenzol $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br})_2\text{S}$, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 109—110° schmilzt. Das aus Thioanilin bereitete Thiobenzol und das bereits bekannte Phenylsulfid

¹⁾ Diese Ber. VII, 384.