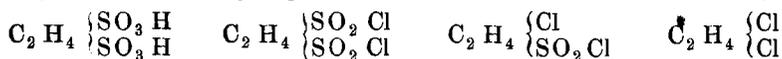


nähernd die Zusammensetzung des Chlorisäthionsäurechlorids. Auch die sonstigen Eigenschaften bestätigten dies, ebenso eine Analyse des aus dem Chlorid dargestellten, krystallisirten chlorisäthionsauren Silbers.

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.

sind demnach identisch. Dasselbe Bromthiobenzol lässt sich auch erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Diazothiobenzolperbromid, dessen Darstellung aus Thioanilin, ebenso wie die der übrigen Diazoverbindungen des Thiobenzols, keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Mit Chlor vereinigt sich das Phenylsulfid direkt und mit ebenso grosser Heftigkeit als mit Brom, unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure. Das so entstehende Chlorthiobenzol $(C_6 H_4 Cl)_2 S$ ist ein schöner, der entsprechenden Bromverbindung durchaus ähnlicher Körper und schmilzt bei 88—89°. Zu genau demselben Chlorthiobenzol gelangt man unter den geeigneten Bedingungen auch durch Erhitzen des Diazothiobenzolplatinchlorids.

Das Jodthiobenzol $(C_6 H_4 J)_2 S$ konnte ich aus Phenylsulfid nur nach der Methode von Kekulé, also durch Anwendung von Jodsäure, nicht aber vermittelt Quecksilberoxyds erhalten. Es gleicht in seinen äusseren Eigenschaften ganz den beiden vorerwähnten Körpern und schmilzt bei 138—139°. Aus schwefelsaurem Diazothiobenzol bekommt man dieselbe Verbindung beim Hinzufügen von verdünnter Jodwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des erstern.

Es gelang ferner durch Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols durch Wasser ein Oxythiobenzol oder Thiophenol (im Sinne von „Thioanilin“) $(C_6 H_4 \cdot OH)_2 S$ darzustellen, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren in stark glänzenden Blättchen gefällt gefällt wird und bei etwa 143—144° schmilzt.

Eine Sulfosäure des Thiobenzols von der Zusammensetzung $(C_6 H_4 \cdot SO_3 H)_2 S$, welche gut krystallisierende Salze liefert, erhält man mit Leichtigkeit durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure, die Untersuchung derselben ist indessen noch nicht abgeschlossen.

340. P. Chrustschoff: Beiträge zur Kenntniss des Aethylphenols und der Aethylbenzol-sulfonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 7. August.)

Nachdem Engelhardt und Latschinoff beobachtet hatten, dass das Thymol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Propylen abspaltet, lag der Gedanke nahe, das Thymol habe eine von den anderen Phenolen in irgend welcher Weise verschiedene Constitution. Kekulé und Fleischer fanden dann, dass das mit dem Thymol isomere Carvacrol sich ganz ähnlich verhält, insofern es beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Propylen erzeugt. Für beide Oxycymole wurde weiter nachgewiesen, dass sie sich von einem Paramethyl-propyl-benzol mit Normalpropyl herleiten. Jetzt drängte sich