

Wirkung wie das Cotoin ausübt und zwischen beiden Präparaten nur gradweise Unterschiede bestehen, so zwar, dass, entsprechend seiner geringeren Löslichkeit, das Paracotoin etwas schwächere Wirkung als das Cotoin zeigt. Mithin stellt sich die Dosirung des ersteren etwas anders, als die des Cotoins. Burkart gab bei seinen therapeutischen Versuchen das Paracotoin entweder in Pulverform à 0.1 mit 0.2 Saccharum album (3 stündlich 1 Pulver zu nehmen) oder in Emulsion (0.5 Gramm). Wegen der Schwerlöslichkeit verdient die Anwendung der Pulverform in angegebener Dosis den Vorrang; die Kranken selbst nehmen das Pulver wegen seiner vollständigen Geschmacklosigkeit lieber.

Es scheint nun bei den zwei Coto-Rinden ein Verhältniss wie bei der Cinchona-Pflanze obzuwalten, wo innerhalb enger Grenzen Rinden gefunden werden, die entweder vorzugsweise Chinin oder aber Cinchonidin oder Cinchonin in überwiegenden Mengen enthalten.

Ob auch die chemische Zusammensetzung des Paracotoins derjenigen des Cotoins nahekammt, darüber wird die genaue chemische Untersuchung entscheiden, welche sowohl bezüglich des Paracotoins als der übrigen in der letzt zugeführten Coto-Rinde vorkommenden krystallisirbaren Bestandtheile in vollem Gange ist, und behalte ich mir Veröffentlichung in nicht zu ferner Zeit vor.

Stuttgart, den 9. November 1876.

439. R. Schiller und R. Otto: Ueber Thiobenzoësäurephenyläther und Parathiobenzoësäuretolyläther.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 13. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

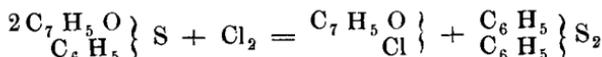
Den Thiobenzoësäurephenyläther hat Michler¹⁾, angeblich ohne Erfolg, darzustellen versucht. Er erhitzte gleiche Moleküle Benzolsulfhydrat und Chlorbenzoyl in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler, bis eine herausgenommene Probe sofort zu einem Krystallbrei erstarrte, presste denselben zur Entfernung von noch vorhandenem unveränderten Chlorbenzoyl zwischen Filtrirpapier gut ab und krystallisirte ihn aus Alkohol um. So erhielt er hübsche, lange Nadeln, die bei 55 — 56° schmolzen und sprach dieselben auf Grund einer Analyse für Benzoldisulfid: $(C_6 H_5)_2 S_2$ an. Ob neben dieser Verbindung noch andere Produkte bei der Einwirkung von Benzolsulfhydrat auf Chlorbenzoyl entstanden waren und welche, darüber sagt Michler nichts; er behauptet nur, dass dabei kein Benzoësäureäther, sondern

¹⁾ Vgl. dessen Abhandlung: Zur Kenntniss d. Mercaptanester Annal. d. Chemie 176, 177.

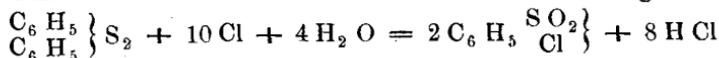
als Hauptprodukt Benzoldisulfid entstehe und glaubt die Bildung desselben, wie die des Disulfids aus Sulfhydrat bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak nur auf eine durch das jeweiligen zugesetzte Reagens begünstigte Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zurückführen zu können. Nach unseren Erfahrungen bildet sich der von Michler gesuchte Thioäther unter den angegebenen Versuchsbedingungen leicht und ohne alle Nebenprodukte. Erhitzt man gleiche Moleküle Benzolsulfhydrat und Chlorbenzoyl in einem Kölbchen mit angefügtem Kühlrohr, so entweicht sogleich Salzsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse beim Erkalten krystallinisch. Sie wird dann gerieben, zwischen Papier gepresst und aus heissem Alkohol oder Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Lösung liefert beim Erkalten farblose Nadeln, die bei 56° schmelzen und aus dem gesuchten Thiobenzoësäurephenyläther: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7 \text{H}_5 \text{O} \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}$ bestehen.

Weder Disulfid noch andere Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion. Noch leichter bildet sich der Thioäther aus seinen Componenten beim Erhitzen derselben im geschlossenen Rohre auf 120° . Unerklärlich bleibt es uns, wie Michler, der dem Schmelzpunkte nach zu urtheilen, den Thioäther und nicht Benzoldisulfid, welches bei 60° schmilzt, unter Händen hatte, bei den Analysen Zahlen erhalten konnte, welche zu dieser Verbindung stimmten.

Der Thiobenzoësäurephenyläther krystallisirt aus seiner heiss bereiteten Lösung in Weingeist oder Benzol leicht in oft zolllangen, farblosen, glasglänzenden Nadeln. Auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich reichlich, in Wasser ist er unlöslich. Hinsichtlich seines Verhaltens gegen Kalilauge, welche ihn beim Erwärmen leicht verseift, schliesst er sich an die von Michler (a. a. O.) beschriebenen Thioäther an, welche bei der Einwirkung von Alkalien nicht in Thiosäuren und Alkohole, sondern in Oxysäuren und Mercaptane gespalten werden. Bei der Einwirkung von Chlor auf den Thioäther bei Gegenwart von Wasser entstehen Benzoësäure, Benzolsulfonchlorür, Benzolsulfonsäure und Salzsäure. Wahrscheinlich spaltet das Chlor den Aether zuuächst in Chlorbenzoyl und Benzoldisulfid:



und führt dann weiter das Disulfid im Sinne der Gleichung:



in Benzolsulfonchlorür über ¹⁾.

Die Versuche, welche wir unternahmen, um die Wirkung des Chlors auf den Thioäther bei Ausschluss von Wasser kennen zu ler-

¹⁾ Siehe unten diese Mittheilungen No. 441.

nen, sind noch nicht abgeschlossen. Als Endprodukte der Reaktion resultirten Chlorbenzoyl, Chlorschwefel und ein Gemisch verschiedener Chlorsubstitute des Benzols, unter welchen wir das farblose, monokline Krystalle bildende und bei 54° schmelzende Paradichlorbenzol mit Sicherheit nachgewiesen haben. Mit dem Studium der Einwirkung des Broms auf den Thioäther ist der Eine von uns zur Zeit ebenfalls noch beschäftigt.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Chlorbenzoyl und Paratoluolsulfhydrat im Kölbchen mit Steigerrohr entsteht leicht und glatt unter Abspaltung von Salzsäure der Parathiobenzoësäuretoluyläther: $\left. \begin{matrix} C_7 H_5 O \\ C_7 H_7 \end{matrix} \right\} S$. Dieser Aether ist durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Beim langsamen Erkalten seiner Lösung in Alkohol scheidet er sich in wasserhellen, glasglänzenden Säulen ab. Wir erhielten einzelne Krystalle von 2—2.5 Grm. Gewicht. Auch in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff löst sich der Aether reichlich, in Wasser ist er unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75° . In seinem Verhalten gegen Kalilauge zeigt er völlige Analogie mit der entsprechenden Benzolverbindung.

440. R. Schiller und R. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure.

(Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 13. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Versuche durch Einwirkung von Benzolsulfhydrat und Paratoluolsulfhydrat auf die Chloranhydride resp. der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure zu Thioäthern dieser Säuren zu gelangen, haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Sulfobenzolchlorür und Benzolsulfhydrat im geschlossenen Rohre auf 120° resultirte unter Austritt von Salzsäure eine harte, braune, amorphe, in Wasser, Weingeist, Benzol, Eisessig unlösliche, in Schwefelkohlenstoff lösliche, aber daraus nicht in Krystallen zu erhaltende Masse. Zu demselben Resultate gelangten wir beim Erhitzen des Chloranhydrids der Sulfonsäure mit dem Sulfhydrat unter gewöhnlichem Drucke mit und ohne Zusatz von Benzol, sowie im geschlossenen Rohre unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff und analog reagirten Paratoluolsulfonchlorür und Paratoluolsulfhydrat unter den angegebenen Verhältnissen auf einander.

Da die Entstehung jener harzigen Produkte (wahrscheinlich Condensationsprodukte) ihren Grund in der Bildung der Salzsäure haben konnte, so vermieden wir diese dadurch, dass wir die Chloranhydride