

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.

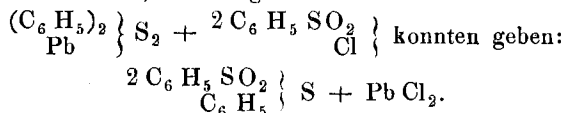
(Mittheilungen aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.)

(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.

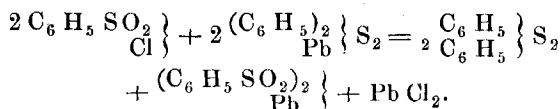
Da die Entstehung jener harzigen Produkte (wahrscheinlich Condensationsprodukte) ihren Grund in der Bildung der Salzsäure haben konnte, so vermieden wir diese dadurch, dass wir die Chloranhydride

der Sulfonsäuren auf die Bleiverbindungen der Sulphydrate einwirken liessen und hofften so, zu den gesuchten Thioäthern zu kommen.



Die Versuche, bei welchen die Bleiverbindungen der Sulphydrate mit den Chloranhydriden der Sulfonsäuren in geschlossenen Röhren in Benzol auf 120° erhitzt wurden, ergeben jedoch, dass die Reaktion in einem ganz anderen Sinne vor sich geht, nicht die gesuchten Thioäther, sondern Disulfide neben den Bleisalzen der Sulfinsäuren und Chlorblei entstehen.

Z. B.:



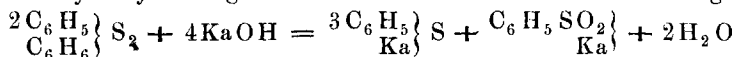
Ganz analog wirkte Sulfbenzolchlorür auf die Bleiverbindung des Aethylsulhydrats ein.

441. R. Schiller und R. Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfids.

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

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

a) Verhalten der Disulfide gegen Kaliumhydroxyd. Beim Kochen von Benzoldisulfid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd zerlegt sich das Disulfid im Sinne der Gleichung:



in die Kaliumverbindung des Benzolsulphydrats und der Benzolsulfinsäure und in analoger Weise wird das Paratoluolsulphydrat bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kali gespalten. Diese Reaction ist deshalb nicht ohne Interesse, weil sie die Lösung des Problems, die Sulphydrate des Benzols und Toluols in die Sulfinsäuren, deren Salze sich bekanntlich bis jetzt nur aus den Chloranhydriden den Sulfosäuren durch Einwirkung von Zinkäthyl, Zinkstaub oder Natriumamalgam darstellen liessen, überzuführen, involvirt.

b) Verhalten des Benzoldisulfids gegen Chlor. Bei Ausschluss von Wasser und in der Kälte scheint Chlor auf Benzoldisulfid zunächst substituierend einzuwirken, dasselbe im Mono- und Dichlorbenzoldisulfid überzuführen, welche dann bei weiterer Einwirkung des Chlors in der Wärme unter Abspaltung des Schwefels als