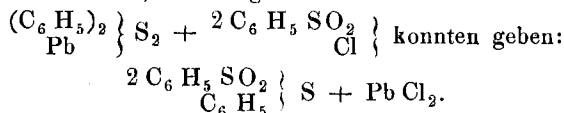
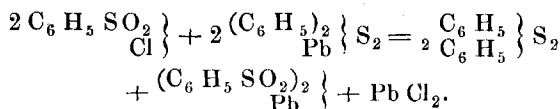


der Sulfonsäuren auf die Bleiverbindungen der Sulphydrate einwirken liessen und hofften so, zu den gesuchten Thioäthern zu kommen.



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.:



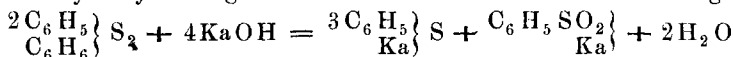
Ganz analog wirkte Sulfbenzolchlorür auf die Bleiverbindung des Aethylsulhydrats ein.

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.)

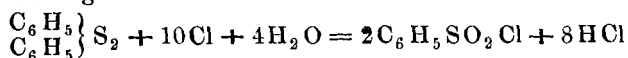
a) Verhalten der Disulfide gegen Kaliumhydroxyd. Beim Kochen von Benzoldisulfid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd zerlegt sich das Disulfid im Sinne der Gleichung:



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

Chlorschwefel in Chlorsubstitute des Benzols umgewandelt werden. Aus diesen haben wir das Paradichlorbenzol (Schmelzp. 53 – 54⁰) und Hexachlorbenzol (Schmelz. 225⁰) isolirt. Bei Gegenwart von Wasser wird aus dem Benzoldisulfid unter der Einwirkung des Chlors nach Gleichung:



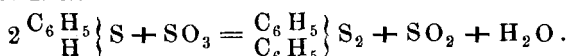
Benzolsulfonchlorür und schliesslich Benzolsulfonsäure erzeugt. Dabei wird eine geringe Menge des Chloranhydrids auch im zerstreuten Lichte unter Austritt von SO₂ als Sulfurylchlorür in Monochlorbenzol übergeführt. Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Ostrop¹⁾ früher nachgewiesen hat, wird Sulfobenzolchlorür in directem Sonnenlichte durch Chlor leicht und glatt in Sulfurylchlorür und Chlorbenzol zerlegt.

44 . R. Schiller und R. Otto: Verhalten des Benzolsulphydrats und Paratoluolsulphydrats gegen Schwefelsäureanhydrid.

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

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

Schwefelsäureanhydrid führt die Sulphydrate des Benzols und Toluols unter Reduction zu Schwefligsäureanhydrid zunächst in Disulfide über: z. B.



welche dann bei fortgesetzter Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid vermuthlich in Sulfonsäuren übergeführt werden, mit deren Untersuchung Einer von uns noch beschäftigt ist. Die Reaction ist ein neuer Beweis für die grosse Neigung der Sulphydrate in Disulfide überzugehen.

443. R. Schiller und R. Otto: Ueber den Benzolsulfonsäure-äthyläther.

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

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

Während bekanntlich das Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure sich leicht durch Einwirkung von Weingeist ätherificiren lässt,²⁾ zeigt das Benzolsulfonchlorid eine bewundernswerthe Beständigkeit gegen

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. und Pharm. 141, S. 93. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid.

²⁾ Vergl. Jaworsky, Zeitsch. f. Chem. 1865, 221; Otto, ibid. 1866, 657.