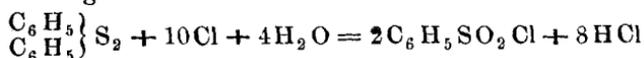


Chlorschwefel in Chlorsubstitute des Benzols umgewandelt werden. Aus diesen haben wir das Paradichlorbenzol (Schmelzp. 53 – 54⁰) und Hexachlorbenzol (Schmelz. 225⁰) isolirt. Bei Gegenwart von Wasser wird aus dem Benzoldisulfid unter der Einwirkung des Chlors nach Gleichung:



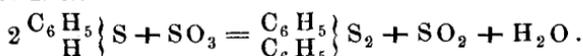
Benzolsulfonchlorür und schliesslich Benzolsulfonsäure erzeugt. Dabei wird eine geringe Menge des Chloranhydrids auch im zerstreuten Lichte unter Austritt von SO₂ als Sulfurylchlorür in Monochlorbenzol übergeführt. Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Ostrop¹⁾ früher nachgewiesen hat, wird Sulfobenzolchlorür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

Weingeist und wird dadurch nicht in den Aether der Benzolsulfonsäure übergeführt. Gericke hat in seiner Abhandlung: „über Sulfobenzid¹⁾“ angegeben, dass sich der Aether der Benzolsulfonsäure beim Erhitzen des Bleisalzes der Säure mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100° bilde und beschreibt denselben als eine in feinen, nicht ohne Zersetzung flüchtigen, in Wasser leicht, weniger in Weingeist löslichen und schon durch langes Kochen mit Wasser zersetzt werdenden Nadeln krystallisirende Verbindung. Uns hat es nicht gelingen wollen den Aether unter den von Gericke angegebenen Bedingungen aus Jodäthyl und benzolsulfonsaurem Blei darzustellen, auch beim Erhitzen bis auf 140—150° fand die Bildung des Aethers nicht statt und ebenso wenig vermochten wir denselben aus dem Bleisalz und Bromäthyl zu erhalten. Sehr leicht entstand der Aether hingegen, als wir auf eine Lösung von Natriumalkoholat Sulfobenzolchlorür einwirken liessen. Es bildet ein gelblich gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist, sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und Benzol, nicht in Wasser auflöst und schon beim Kochen mit Wasser sich leicht in Weingeist und Benzolsulfonsäure zerlegt. Wir vermuthen, dass die nadelförmigen Krystalle, welche Gericke für den Aether angesehen hat, benzolsulfonsaures Blei gewesen sind, welches beim Erhitzen unter Druck sich reichlich in dem Jodäthyl auflöst und beim Erkalten aus demselben in kleinen Nadeln krystallisirte, welche in Wasser leicht löslich sind.

444. C. Pauly und R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

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

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

Das Toluoldisulfoxyd (Oxytoluylidisulfür): $C_{14}H_{14}S_2O_2$ wurde zunächst von Märcker²⁾ durch Oxydation von Paratoluolsulfhydrat³⁾ mit kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 erhalten. Es entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des anfangs sich bildenden Disulfids neben Nitrotoluolsulfonsäure. Später zeigt dann der Eine von uns in Gemeinschaft mit v. Gruber⁴⁾, dass sich die Toluolsulfonsäure beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 120—130° nach Gleichung:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, 207.

²⁾ Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, S. 75.

³⁾ Dem Metabenzylsulfhydrat Märckers.

⁴⁾ Ueber toluolschweflige Säure. Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, S. 10.