

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 Hr. C. Scheibler.)

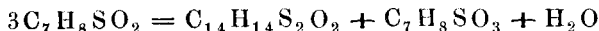
Das Toluoldisulfoxyd (Oxytoluylidisulfür): $C_{14}H_{14}S_2O_2$ wurde zunächst von Märcker²⁾ durch Oxydation von Paratoluolsulfohydrat³⁾ mit kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 erhalten. Es entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des anfangs sich bildenden Disulfids neben Nitrotoluolsulfonsäure. 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.

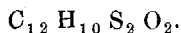
²⁾ Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, S. 75.

³⁾ Dem Metabenzylsulfohydrat Märckers.

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



in das Disulfoxyd und Toluolsulfonsäure spaltete und auf analoge Weise erhielt er kurze Zeit darauf¹⁾ aus der Benzolsulfinsäure das bis dahin noch unbekannte Benzoldisulfoxyd (Oxyphenyldisulfür):



Aus Benzolsulphydrat ist bis jetzt durch Oxydation nur Benzolsulfonsäure erhalten worden. Wir haben nun gefunden, dass sich auch das Benzolsulphydrat bei gemässiger Oxydation mittelst einer Salpetersäure von dem spec. Gew. 1.3 in Benzoldisulfoxyd überführen lässt. Die Ausbeute ist allerdings nur eine geringe, da stets eine grosse Menge des Sulphydrats durch weiter gehende Oxydation in Nitrobenzolsulfonsäure umgewandelt wird. Unter Umständen entsteht aus dem Sulphydrat ein ölförmiger, in Wasser unlöslicher, noch nicht näher untersuchter Körper. Die Disulfoxyde bilden sich auch leicht beim Kochen mit wenig Wasser unter gewöhnlichem Drucke aus der Sulfinsäure neben Sulfonsäure. Dampft man eine wässrige Lösung der Sulfinsäuren schnell über freiem Feuer ein, so werden dieselben theilweise unter Bildung von Disulfoxyden zerlegt und die aus concentrirten Lösungen ihrer Natriumsalze mittelst concentrirter Salzsäure abgetrennten Sulfinsäuren enthalten in Folge der unter diesen Umständen eintretenden Temperaturerhöhung stets nicht unbedeutliche Mengen von Disulfoxyden beigemischt. Dadurch erklärt sich das von dem Einem von uns bei der Darstellung der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure wiederholt beobachtete Auftreten der Disulfoxyde als Nebenprodukte. Ferner bilden sich diese Verbindungen bei der Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen (concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid) auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren, ja schon beim blossen Verweilen dieser Säuren im Exsiccator über Schwefelsäure haben wir die Entstehung der Disulfoxyde neben Sulfonsäuren beobachtet.²⁾ Endlich constatirten wir wiederholt, dass die reinen Sulfinsäuren beim Aufbewahren in hermetisch verschlossenen Gefässen sich unter Bildung namhafter Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren zerlegten, während andere in völlig geschlossenen Behältern aufbewahrte Mengen von Sulfinsäuren nach vielen Monaten keine Spur von Disulfoxyden und Sulfonsäuren enthielten. Wir hoffen durch weitere Versuche, die wir uns vorbehalten, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen diese anscheinend spontane Zersetzung stattfindet.

¹⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. 145, S. 317. Ueber einige Derivate des Benzols u. Toluols.

²⁾ An der Luft verwandeln sich die Sulfinsäuren bekanntlich leicht unter Aufnahme von Sauerstoff in Sulfonsäuren. Vergl. Otto und Ostrom: Ueber benzolschweflige Säure. Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 365 und Otto u. v. Gruber: Ueber toluolschweflige Säure *ibid.* 142, 92.

Der Schmelzpunkt des einen Benzoldisulfoxyds, welches leicht aus Weingeist in wasserhellen, glasglänzenden, monoklinischen Tafeln krystallisirt, liegt bei 45° und nicht wie früher angegeben wurde, bei 36° . Wie das Toluoldisulfoxyd beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure und Toluoldisulfid zerlegt wird,¹⁾ so zerfällt die entsprechende Benzolverbindung unter denselben Umständen nach Gleichung:

$$2C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_6SO_3 + C_6H_6SO_2 + (C_6H_5)_2S_2$$

in Benzolsulfonssäure, Benzolsulfinsäure und Benzoldisulfid. In beiden Fällen entstehen in Folge einer secundären Einwirkung des Alkalis auf die Disulfide kleine Mengen von Sulfhydraten.²⁾

445. Hermann W. Vogel: Ueber eine empfindliche spectral-analytische Reaction auf Thonerde und Magnesia.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. November vom Verfasser.)

Die Entdeckung der Thonerde in kleinen Mengen hat bekanntlich insofern Schwierigkeiten als nicht flüchtige organische Substanzen ihre Fällung unter Umständen verhindert und gewisse Reagentien, die zu ihrer Nachweisung gebraucht werden, namentlich Kali- oder Natronlauge, meist selbst thonerdehaltig sind. In meiner Arbeit über spectral-analytische Reaction der Metallsalze der Eisengruppe (siehe diese Berichte 1875, p. 1534) wies ich auf p. 1539 darauf hin, dass sich Thonerdesalze durch ihre Wirkung auf organische Farbstoffe leicht spectral-analytisch kennbar machen lassen und behielt mir weitere Mittheilungen über den Gegenstand vor. In weiterem Verfolg desselben habe ich nun verschiedene Farbstoffe in ihrem Verhalten zu Thonerde untersucht und habe gefunden, dass sich die theilweis schon bekannte Purpurinreaction vor Allem empfiehlt, um Thonerde spectralanalytisch nachzuweisen; sie ist sehr charakteristisch und so empfindlich, dass 1 Milligramm Alaun mit Leichtigkeit erkannt werden kann und frei von den oben erwähnten störenden Einflüssen, denen die gewöhnlichen Reactionen auf Thonerde unterliegen, so dass sie in der Hand des Analytikers sich in hohem Grade nutzbar erweisen dürfte. Bei genauerer Untersuchung dieser Reactionsverhältnisse stellte sich heraus, dass Purpurin auch auf Magnesia in sehr empfindlicher Weise reagirt, so dass $\frac{1}{10}$ Milligramm krystallisirten wasserhaltigen Magnesiumchlorids ($MgCl_2 + 6aq$) dadurch noch mit Sicherheit angezeigt wird. Auch

¹⁾ Vergl. Otto, Lowenthal und Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür. Ann. d. Chem. u. Pharm. 150, 101.

²⁾ Benzoldisulfid wird beim Kochen mit Kalilauge in Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure umgewandelt. Analog verhält sich das Toluoldisulfid (vergl. oben diese Mittheilungen No. 441).