

wird ¹⁾). Hierauf fügt man zu der zweckmässig nur noch wenig freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit Zinkstaub im Ueberschuss, erwärmt, um die Bildung der Zinkverbindung des Sulphydrats zu befördern, säuert dann wieder mit Salzsäure an und destillirt schliesslich das Sulphydrat mit den Wasserdämpfen ab. Die Ausbeute lässt, wenn man sich genau an die angegebenen Bedingungen hält, nichts zu wünschen übrig; dass man bei Anwendung eines an überschüssigem Zinkstaub sehr reichen sulfinsauren Salzes und bei zweckmässiger Leitung der Operation, nicht nöthig hat, der Flüssigkeit nach der Bildung des Disulfids noch Zinkstaub hinzuzufügen, braucht kaum gesagt zu werden.

Wenn ich früher, ehe mir der Verlauf der Reaction in allen Phasen bekannt war, zu guten Resultaten gelangt bin, so erklärt sich dieses dadurch, dass ich meistens ein viel überschüssigen Zinkstaub enthaltendes sulfinsaures Salz angewandt und dann zufällig die sonst noch erforderlichen Bedingungen inne gehalten habe.

Voraussichtlich wird die neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulphydrat (mittelst Zinkstaub) von allgemeiner Anwendbarkeit sein und auch gestatten, halogensubstituirte Disulfide, die durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff nicht ohne gleichzeitige Substitution der Halogene durch H reducirbar sind, in die entsprechenden Sulhydrate umzuwandeln.

Hierüber, sowie über die Anwendbarkeit der Methode zur Darstellung des Paratoluolsulphydrats behalte ich mir besondere Mittheilungen vor.

Ich erwähne endlich, dass bei Einwirkung von kompaktem (granulirtem) Zink nur Spuren von Benzoldisulfid in die Zinkverbindung des Sulphydrats übergeführt werden.

242. C. Pauly: Ueber Bildung von Sulfinsäuren der Klasse der Fettkörper aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum)
zu Braunschweig.

(Verlesen in der Sitzung von Herrn C. Scheibler.)

Nachdem Schiller und Otto gefunden hatten, ²⁾ dass sich die Chloranhydride aromatischer Sulfonsäuren (der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure) durch Einwirkung von Zinkstaub glatt in die Zinksalze der Sulfinsäuren überführen lassen, war es nicht ohne Inter-

¹⁾ Benzolsulfinsture wird durch Kochen mit Wasser leicht im Sinne der obigen Gleichung zerlegt. Vergl. diese Berichte IX, 1639. C. Pauly u. R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

²⁾ Diese Berichte IX, 1584.

essc, festzustellen, ob sich die Methode auch für die Darstellung von Sulfinsäuren aus der Klasse der Fettkörper verwerthen lässt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Otto habe ich deshalb das Verhalten der Chloranhydride der Aethylsulfonsäure und Isobutylsulfonsäure gegen Zinkstaub untersucht und dabei gefunden, dass dieselben ebenso leicht und glatt, wie die Chloranhydride der aromatischen Sulfonsäuren in die Zinksalze der entsprechenden Sulfinsäuren umgewandelt werden.

I. Aethylsulfinsäure $C_2H_5SO_2$.

Unter Beobachtung der von Schiller und Otto ¹⁾ angegebenen Vorsichtsmaassregeln liess ich Aethylsulfonylchlorür und Zinkstaub unter Wasser auf einander reagiren, nahm das entstandene sulfinsäure Zink in Wasser auf, und reinigte das beim Eindunsten der Lösung sich ausscheidende Salz durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Es besass die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Wischin durch Einwirkung von SO_2 auf $(C_2H_5)_2Zn$ dargestellten und beschriebenen äthylsulfinsäuren Zinks. ²⁾

	Berechnet für $(C_2H_5SO_2)_2Zn + H_2O$	Gefunden in dem im Exsiccator getrockneten Salze
Zn	24.2	24.2
S	23.8	23.5.

Zur weiteren Identificirung wurden aus diesem Salze das Barium- und Natriumsalz dargestellt und mit Resultaten, die zu äthylsulfinsäuren Salzen stimmten, analysirt. Beide Salze liessen sich nur schwierig krystallisirt erhalten, das Natriumsalz war zerfliesslich.

II. Isobutylsulfinsäure $C_4H_{10}SO_2$.

Das bislang unbekannte Isobutylsulfonylchlorür wurde durch Einwirkung von PCl_5 auf isobutylsulfonsäures Kalium, die Sulfonsäure durch Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure (p. s. 1.3) dargestellt. Das Isobutylsulfonylchlorür ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum, schwerer als Wasser, in der Kälte davon nicht zersetzt werdend, bei Anwendung kleiner Mengen zwischen 189 und 191° (unc.) unzersetzt destillirbar, dessen Dämpfe durchdringend riechen und die Schleimhäute heftig reizen; die destillirte Verbindung enthielt 22.8 pCt. Cl. Die Formel $C_4H_9SO_2Cl$ verlangt 22.7 pCt. Cl.

Zur Ueberführung in sulfinsäures Zink wurde sie unter Wasser mit Zinkstaub behandelt, wie das Aethylsulfonylchlorid, das entstandene sulfinsäure Salz der breiigen Reactionsmasse durch siedendes Wasser entzogen und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das isobutylsulfinsäure Zink bildet weisse, perlmutterglän-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., 139, 364.

zende, ziemlich grosse Blättchen, die in kaltem Wasser und Weingeist wenig, reichlich in heissem Wasser und Weingeist löslich sind. Das aus Weingeist erhaltene Salz ist wasserfrei, aus Wasser scheint es sich mit Krystallwasser abzuscheiden. Die Bestimmung desselben liess sich nicht ausführen, weil das Salz schon weiter unter 100° unter Zersetzung schmilzt, wie das äthylsulfinsaure Zink.¹⁾

	Die Formel (C ₄ H ₉ SO ₂) ₂ Zn verlangt	Gefunden in dem aus Weingeist erhaltenen Salze	
Zn	21.2	21.5	21.1
S	20.8	20.9	—

Das aus dem Zinksalze mittelst Natriumcarbonat dargestellte Natriumsalz krystallisirt schwierig in dünnen in Wasser, wie in Weingeist leicht löslichen, hygrosiopischen Blättchen. Die aus der Lösung dieses Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure, Schütteln mit Aether u. s. w. isolirte Isobutylsulfinsaure bildet einen schwach gelblichen stark sauer reagirenden, Lakmuspapier bleichenden und in Wasser leicht löslichen Syrup, da auch bei längerem Verweilen im Exsikkator keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das aus der freien Säure dargestellte Bariumsalz war, wie das Natriumsalz in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich und krystallisirte schwierig. Nascirender Wasserstoff verwandelt die Isobutylsulfinsaure leicht in Mercaptan.

243. H. Beckurts: Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol wurde zuerst von W. Jaworsky²⁾ untersucht, welcher als Reactionsprodukt eine Toluolsulfonsäure erhielt. Demnächst wurde diese Untersuchung von A. Engelhardt und P. Latschinoff³⁾ wieder aufgenommen; dieselben constatirten die Bildung zweier isomeren Toluolsulfonsäuren bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol. Nach einer später von A. Wolkow⁴⁾ angestellten Untersuchung sollten diese beiden von den letztgenannten Chemikern als α - resp. β -Säure bezeichneten Säuren der Para- und Meta-Reihe angehören. Schliesslich wiesen Fittig und Ramsay⁵⁾ nach, dass die von A. Wolkow als Meta-Säure bezeichnete Säure unzweifelhaft die Toluolorthosulfonsäure sei.

¹⁾ Vergl. Wischin a. a. O.

²⁾ Zeitschrift für Chemie I, 272.

³⁾ Zeitschrift für Chemie V, 616.

⁴⁾ Zeitschrift für Chemie VI, 321.

⁵⁾ Ann Chem. Pharm. 166, 242.