

ist es nicht möglich, den wirklichen Werth eines solchen Oeles festzustellen, weshalb sich bisher der Consument einfach auf die Reellität des Fabrikanten verlassen musste.

Es ist mir nun gelungen, eine einfache Methode ausfindig zu machen (ich wende sie schon seit längerer Zeit mit gutem Erfolg an), eine Methode, die gestattet, mit grosser Genauigkeit den wahren Gehalt des Türkischrothöles resp. das ihm absichtlich zugesetzte Wasser zu ermitteln.

In einem Porcellanschälchen von ca. 125 ccm Inhalt wiegt man 10 g Türkischrothöl ab, giebt 75 ccm kalt gesättigte Kochsalzlösung hinzu (26 : 100), und dann 25 g getrocknetes Wachs. Hierauf erhitzt man das Ganze auf dem Dampfbade. Da Türkischrothöl in kochsalzhaltigem Wasser unlöslich ist, so scheidet es sich bald wasserfrei auf der Oberfläche der concentrirten Salzlösung ab und verbindet sich mit dem geschmolzenen Wachs.

Den nachher erstarrten Wachskuchen befreit man mittelst Filtrirpapier von anhaftender Kochsalzlösung, trocknet über Schwefelsäure und wiegt. Nach Abzug des Wachses ergibt sich sehr einfach der Gehalt an Türkischrothöl.

So untersuchtes, nach der vorzüglichen Vorschrift von A. Müller-Jacobs <sup>1)</sup> selbst dargestelltes Türkischrothöl enthielt davon 83.3 pCt.

Türkischrothölproben von sechs verschiedenen Fabriken enthielten folgende Procente Türkischrothöl:

Baerlein & Cie. Manchester	C. Breuer Mülhausen	L. Javal Frères Hamburg
61.4 pCt.	63.1 pCt.	73.5 pCt.
J. M. Sumner & Cie. Manchester	O. Wolf Elberfeld	R. Ziegler & Cie. Zürich
50.5 pCt.	71.9 pCt.	77.5 pCt.

Kattundruckerei Hilden, den 31. Mai 1879.

### 289. R. Otto: Constitution des Sulfotoluids.

[Aus d. chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Von den vier isomeren Sulfonen des Toluols, welche den heutigen Ansichten von der Constitution der aromatischen Verbindungen gemäss existiren können, ist bislang nur ein einziges bekannt; es ist dieses die Verbindung, welche zuerst von Deville i. J. 1842 durch Behandlung von Toluol mit rauchender Schwefelsäure erhalten <sup>2)</sup>, dann

<sup>1)</sup> Musterzeit. 1878, No. 33, S. 259; 35 S. 273. Jahres-Ber. d. chem. Techn. 1878, S. 1127.

<sup>2)</sup> Ueber Tolubalsam, Ann. Chem. Pharm. XLIV, 304.

1870 von R. Otto und A. Gruber durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Toluol in grösseren Mengen dargestellt und näher untersucht worden ist<sup>1)</sup>. Dasselbe Sulfon erhielten A. Michael und A. Adair<sup>2)</sup> aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, sowie H. Beckurts und R. Otto<sup>3)</sup> aus dem Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure und Toluol vermittelt Aluminiumchlorid.

Aus der Synthese der Verbindung aus Toluol und Paratoluolsulfonsäure war bewiesen, dass in ihr die Methylgruppe eines Toluolrestes gegenüber der Gruppe  $\text{SO}_2$  die Parastellung einnehmen musste; ob sich auch die Methylgruppe des zweiten Toluolrestes zu der Gruppe  $\text{SO}_2$  in derselben Stellung befindet, also die fragliche Verbindung eine Diparaverbindung sei, stand noch dahin, wenn auch nicht gelegnet werden kann, dass diese Annahme einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit hatte, nachdem von Michael und Adair nachgewiesen war, dass dasselbe Sulfon, welches aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol entsteht, sich auch aus Toluol und Benzolsulfonsäure erzeugen lässt. Es ist mir nun gelungen, den experimentellen Beweis dafür zu liefern, dass in der That das bekannte Sulfotoluid eine Diparaverbindung ist. Dasselbe entsteht nämlich durch Oxydation des Toluolsulfürs, welches, dem Paratoluolsulfhydrat entsprechend, das Diparatoluolsulfür repräsentirt.

Diparatoluolsulfür. Man erhält die Verbindung bequem nach der von Kekulé<sup>4)</sup> zuerst für die Ueberführung des Benzolsulfhydrats in Benzolsulfür angewandten Methode, durch trockene Destillation des Bleimercaptids des Paratoluolsulfhydrats, wie ich schon früher angegeben habe<sup>5)</sup>. Das rohe, partiell in der Kälte erstarrende Destillat wird zur Entfernung von Toluolsulfhydrat mit wässriger Kalilauge erwärmt und das darin Unlösliche, bei gewöhnlicher Temperatur eine harte, krümelige, schwach gelbliche Masse, zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Die reine Verbindung bildet kleine weisse Nadeln, die, wenn sie aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisiren, sich blumenkohlartig gruppiren, ist reichlich in heissem Alkohol und Benzol, auch

1) Ueber Sulfotoluid, *ibid.* CLIV, 193.

2) Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone, diese Berichte X, 583 u. XI, 116.

3) Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden von Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelt Aluminiumchlorid, *ibid.* XI, 472 und 2066.

4) Zeitschrift für Chemie, N. F. III, 193.

5) R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür, *Ann. Chem. Pharm.* CXLIX, 101. Das Sulfhydrat war nach meiner Methode aus dem Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure vermittelt Zinkstaub dargestellt (vgl. diese Berichte IX, 1587 und X, 939.)

in siedendem Eisessig und in Aether, nicht in Wasser löslich, schmilzt bei 56—57° und destillirt über 300° unzersetzt<sup>1)</sup>.

0.2645 g des Sulfürs gaben 0.7596 g Kohlensäure und 0.1614 g Wasser, entsprechend 78.3 pCt. Kohlenstoff und 6.8 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $\left. \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix} \right\} S$  verlangt 78.5 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt.

Wasserstoff.

Diparatoluolsulfon. Die Oxydation des Sulfürs zu seinem Sulfon geht leicht und ganz glatt durch Anwendung der berechneten Menge von Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung von Statten.

5 Th. Sulfon wurden mit ungefähr 150 Th. Acetum concentratum (Pharm. Germ.) erhitzt und der Flüssigkeit, worin sich ein Theil des Sulfürs als Oel ungelöst befand, nach und nach 5 Th. Kaliumpermanganat unter fortwährendem Schütteln hinzugefügt. Die Oxydation war in wenigen Minuten beendigt. Nach dem Erkalten wurde das Manganhyperoxyd abfiltrirt und ihm durch absoluten Alkohol das beigemengte Sulfon entzogen. Die essigsaurer Flüssigkeit enthielt nur noch sehr geringe Mengen der Verbindung, welche beim Abdestilliren der Essigsäure zurückblieben. Das so dargestellte Solfotoluid schmolz bei 158°, siedete bei 404.6—405.2° (bei 713.9 mm B., red. auf 0°) ohne Zersetzung<sup>2)</sup> und besass überhaupt alle die Eigenschaften, welche der bekannten auf oben angegebenen Weise dargestellten Verbindung zugeschrieben worden sind.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

0.1933 g des Sulfons 0.4835 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser, entsprechend 68.2 pCt. Kohlenstoff und 6.0 pCt. Wasserstoff.

Die Formel  $\left. \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7 \end{matrix} \right\} S$  verlangt 68.3 pCt. Kohlenstoff und 5.7 pCt. Wasserstoff.

Mit der Ermittlung der günstigsten Bedingungen für die Ueberführung des Diparatoluolsulfürs in das noch unbekanntes Sulfoxyd und der Feststellung der Eigenschaften dieser Verbindung bin ich noch beschäftigt.

<sup>1)</sup> Die Verbindung, welche ich früher nur in sehr geringer Menge unter Händen hatte, bildete ein Oel, welches beim Stehen im Exsiccator nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die aus der Lösung im Alkohol sich in kleinen, bei 42° schmelzenden Krystallen abschied, deren Analyse 75.2 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff ergab. Der Körper ist vermuthlich durch Toluoldisulfid — aus dem beigemengtem Toluolsulfhydrat durch Oxydation entstanden — verunreinigtes Toluolsulfur gewesen. Ich bemerke, dass derselbe schon in der citirten Abhandlung nicht als eine reine Verbindung angesprochen wurde.

<sup>2)</sup> Nach einer gütigen Bestimmung von Hrn. J. M. Crafts mittelst seines Lufthermometers (vergl. dessen Abhandlung: *Sur une nouvelle forme de thermomètre à air*, *Annal. de Chimie et de Physique* 5. série t. XIV, 1878.)