Ich habe nun weiter versucht, durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf eine äthylalkoholische Lösung von Sulfinsäuren in das Molekül derselben an Stelle des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs Aethyl einzuführen. Obgleich die Klarstellung des unter solchen Bedingungen stattfindenden Vorganges einigermaassen schwierig ist, einmal weil die dabei sich bildenden Verbindungen nur geringe Beständigkeit aufweisen, dann aber auch namentlich, weil bei der Tendenz der Sulfinsäuren, unter den obwaltenden Verhältnissen ausnehmend leicht sich in Sulfonsäuren und Disulfoxyde zu spalten 1), die Reaktion sich nicht selten in mehr als einer Richtung bewegt, glaube ich doch jetzt schon behaupten zu können, dass dabei als wesentliche Zersetzungsprodukte keine Sulfone, sondern diesen isomere Verbindungen entstehen, welche in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sie in Aethylalkohol und Sulfinsäuren (bei Einwirkung von Alkalien) zerlegbar sind, als die wirklichen Aether der Sulfinsäuren angesprochen werden müssen. Sei dem nun, wie es wolle, ich hoffe binnen Kurzem der Gesellschaft über die fragliche Reaktion bestimmte, abschliessende Mittheilungen machen zu können.

316. R. Otto: Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die in der vorstehenden Abhandlung besprochene Reaktion zwischen Alkylhaloïden und sulfinsauren Salzen, bei welcher sich leicht und glatt Sulfone bilden, musste naturgemäss zu Versuchen darüber anregen, ob bei Einwirkung von Alkylhaloïden auf Salze derjenigen organischen Säuren, welche zu den Sulfonsäuren oder den Sulfinsäuren in derselben Beziehung stehen, wie die Thioschwefelsäure (Unterschweflige Säure) der anorganischen Chemie zu beziehungsweise der Schwefelsäure oder Schwefligen Säure, eine analoge Reaktion stattfindet, und wenn dieses der Fall ist, welche Natur die dabei entstehenden Verbindungen besitzen? Diese an sich schon interessante Frage nahm mein Interesse in um so höherem Grade in Anspruch, als ich bekanntlich gemeinschaftlich mit C. Pauly die Ansicht aufgestellt habe, dass die u. A. aus Sulfinsäuren unter Abspaltung von Wasser und Sulfonsäuren sich bildenden sog. Disulfoxyde, wie z. B. das aus Benzolsulfinsäure entstehende Benzoldisulfoxyd, ätherartige Verbin-

¹⁾ Vergl. die Mittheilungen von C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogenannten Disulfoxyde des Benzols und Toluols, in diesen Berichten X, 1639 u. 2181; XI, 2070.

dungen von Thiosulfonsäuren seien 1), die erwähnte, der unitären Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$ entsprechende Verbindung demnach als der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure aufgefasst werden könne:

$$C_6H_5SO_2 \atop H$$
 o

 $C_6H_5SO_2$

 $C_6 H_5 SO_2 \\ C_6 H_5$ S

Benzolsulfonsäure

Thiobenzolsulfonsäure

Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure (sog. Benzoldisulfoxyd).

Ich liess desshalb auf das Kaliumsalz der von Spring²) durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Benzolsulfonchlorid oder von Schwefel auf benzolsulfinsaures Kalium dargestellten Thiobenzolsulfonsäure (der benzolunterschwesligen Säure von Spring) Bromäthyl in alkoholischer Lösung einwirken; es zeigte sich, dass dabei die Säure leicht und glatt ätherificirt wurde und ein Körper entstand, der nach seinem ganzen chemischen Verhalten nur als das dem Benzoldisulfoxyde (Diphenyldisulfoxyd) entsprechende Aethylphenyldisulfoxyd aufgefasst werden kann. Während sich nämlich die Verbindung durch Wasser selbst unter Druck bei 1200 nicht zerlegen liess, wurde sie durch Kalilauge leicht verseift, durch nascirenden Wasserstoff ebenso leicht zu Benzolund Aethylsulfhydrat reducirt und durch Zinkstaub (in alkoholischer Lösung) unter Bildung von benzolsulfinsaurem Zink und Zinkäthylmercaptid gespalten, so dass ich nicht anstehe sie als eine in die Kategorie der Disulfoxyde gehörende Verbindung, als Aethylphenyldisulfoxyd anzusprechen und demnach vermuthe, dass sie sich auch aus dem Aethylphenyldisulfid durch Oxydation, wie die derselben Gruppe angehörenden Körper, darstellen lassen wird.

Ich hoffe der Gesellschaft bald Ausführlicheres über die in Rede stehende Reaktion und die dabei sich bildenden Körper mittheilen zu können.

317. Robert Otto und R. Lüders: Beiträge zur Kenntniss der schwefelhaltigen Benzylverbindungen.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.] (Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Der in vorstehender Abhandlung beschriebene Versuch der Synthese des Dibenzylsulfons aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid veranlasste uns nicht nur der bislang unbekannten Benzyl-

¹) Vergl. C. Pauly und R. Otto: Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 1639; Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, ebendas. X, 2181 und Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sog. Disulfoxyde des Benzols und Toluols, ebendas. XI, 2070.

²⁾ Diese Berichte VII, 1157.