

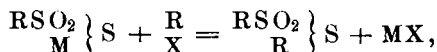
selbe Zahl als Atomwärme zu erwarten gewesen, wie sie von den genannten Forschern für das Beryllium gefunden wurde. Mit abnehmender Flüchtigkeit nimmt die Atomwärme ab in der Reihe: Li (6.6), Be (3.8), B (2.6), C (2.4), ebenso wie in der Reihe: Na (6.7), Mg (5.9), Al (5.5), Si (4.6).

10. December 1881

24. Robert Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde.

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

Die Synthese der Sulfone aus den Alkalisalzen der Sulfinsäuren und den Halogenverbindungen der Alkoholradikale, welche ich gelegentlich meiner zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren unternommenen Arbeit aufgefunden und über die ich bereits der Gesellschaft Bericht erstattet habe¹⁾, veranlasste mich zu erforschen, ob durch Einwirkung jener Alkylverbindungen auf die Alkalisalze derjenigen Säuren, welche sich durch ein Plus eines Atomes Schwefel von den Sulfinsäuren unterscheiden, gemäss der Gleichung:



worin R ein einwerthiges Alkyl, M ein Alkalimetall und X ein Halogen bedeutet, Thiosäther sich bilden und eventuell ob diese mit den Alkyldisulfoxyden, d. h. den Körpern identisch seien, welche ich auf Grund der in Gemeinschaft mit C. Pauly studirten Reaktionen des Benzol- und Toluoldisulfoxyds, sowie der entsprechenden Aethylverbindung, als Aether von Thiosulfonsäuren ansprechen zu dürfen glaubte, obschon damals keiner der zahlreichen Versuche, die wir in der Absicht unternahmen, sie dieser Ansicht entsprechend darzustellen, den gewünschten Erfolg hatte²⁾. Nachdem ich bereits in einer kurzen Notiz zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht habe, dass bei Einwirkung von Bromäthyl auf thiobenzolsulfonsaures Kalium in alkoholischer Lösung sich ein Körper bilde, dessen chemisches Verhalten

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1272.

²⁾ Vergl. C. Pauly und R. Otto: Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 1639; Zur Kenntniss der Bildung und Constitution derselben, diese Berichte X, 2181 und XI, 2070; Ueber die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kaliumhydroxyd, diese Berichte XI, 2073 und R. Schiller und R. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure, diese Berichte IX, 1630.

die Annahme rechtfertigen, dass derselbe Aethylphenyldisulfoxyd sei¹⁾ und weitere Versuche die allgemeine Anwendbarkeit der in Rede stehenden Reaktion, sowie die Identität der bei denselben entstehenden Verbindungen mit den auf bekannte Weise, z. B. durch Oxydation der Mercaptane oder Alkyldisulfide und durch Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser sich bildenden Verbindungen gleicher Zusammensetzung dargethan haben, verfehle ich nicht, im Nachstehenden die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Arbeit zusammenzustellen.

I. Thioäthylsulfonsäureäthyläther (Aethyldisulfoxyd).

Das zu der Synthese dieser Verbindung erforderliche Kaliumsalz der Thioäthylsulfonsäure wurde nach der Methode von Blomstrand, welcher bekanntlich als erste organische Thiosulfonsäure die Thio-toluolsulfonsäure, von ihm toluolunterschweflige Säure genannt, darstellte²⁾, durch Einwirkung von Schwefelkalium auf das Chlorid der Aethylsulfonsäure erhalten³⁾.

Zur Darstellung des Aethylsulfonchlorids eignet sich recht wohl die rohe Sulfonsäure, wie sie durch Oxydation des Aethylsulfids mittelst Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur völligen Entfernung der überschüssigen Salpetersäure und des Wassers gewonnen wird. Man trägt in die so resultirende, dickliche Flüssigkeit so lange Phosphorpentachlorid in kleinen Antheilen ein, als noch Reaktion stattfindet und trennt das Sulfonsäurechlorid von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid durch fraktionirte Destillation. Das so erhaltene Aethylsulfonchlorid war eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem, die Augen stark zu Thränen reizenden, entschieden an Senföl erinnernden Geruche, die durch Wasser, worin sie zu Boden sank, langsam in Sulfonsäure verwandelt wurde und übereinstimmend mit der Angabe von Chancel und Gerhard⁴⁾ bei 171° siedete. Zur Ueberführung in das thio-sulfonsaure Salz wurde das Chlorid nach und nach in eine ziemlich

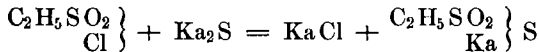
¹⁾ Diese Berichte XIII, 1282.

²⁾ Diese Berichte III, 957. Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels.

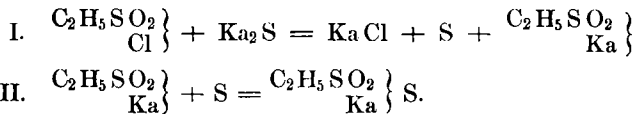
³⁾ Des Natriumsalzes der Thioäthylsulfonsäure thut Spring in einer Arbeit, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird, als äthylhyposulfonigsaures Natron, Erwähnung.

⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1852, 433. Carius giebt den Siedepunkt der Verbindung, corrigirt, zu 177.5° an. Die zur Darstellung des Präparates dienende Säure war nach dem Verfahren von Strecker, durch Kochen von schwefligsaurem Natrium mit Jodäthyl und Wasser gewonnen. Ein aus einer durch Oxydation von Aethylsulfhydrat dargestellten Säure resultirendes Präparat siedete hingegen den Angaben desselben Chemikers zu Folge bei 171° (Jahresber. d. Chem. 1870, 727.)

concentrirte, wässrige Lösung von Einfach-Schwefelkalium, welche etwas mehr als die einem Moleküle entsprechende Menge des Salzes auf ein Molekül des anzuwendenden Sulfonsäurechlorids enthielt, eingetragen. Die Reaktion vollzog sich unter lebhafter Wärmeentwicklung und es zeigte sich auch hier die Richtigkeit der Ansicht von Spring¹⁾, welche derselbe aus den bei der Darstellung der Thiobenzolsulfonsäure beobachteten Erscheinungen in Bezug auf die allgemeine Bildungsweise der Thiosulfonsäuren folgerte, dass nämlich das Salz der Thioäthylsulfonsäure keineswegs in einer Phase entsprechend der Gleichung:



entsteht, sondern dass vielmehr der erste Angriff des Schwefelkalium auf das Chlorid die Ueberführung desselben in sulfinsaures Salz (I) zur Folge hat und dieses dann erst durch Aufnahme des bei jener Reaktion freiwerdenden Schwefels in thiosulfonsaures Salz (II) verwandelt:



Für diese Auffassung des in Frage stehenden Vorganges spricht die Thatsache, dass bei jedesmaligem Eintröpfeln des organischen Sulfonchlorids in die Lösung des Schwefelmetalls Abscheidung von Schwefel eintrat, welche erst nach einiger Zeit wieder verschwand, sowie, dass den Beobachtungen des genannten Chemikers zu Folge sulfinsaure Salze in wässriger Lösung Schwefel auflösen und dabei in thiosulfonsaure Salze übergehen.

Die resultirende, schwach alkalisch reagirende Salzlösung wurde nun zur Trockne eingedunstet, dem Rückstande das thiosulfonsaure Salz durch siedenden, absoluten Alkohol entzogen, die so sich ergebende Flüssigkeit ohne Weiteres mit einer der Menge des angewandten Chlorids äquivalenten Menge Bromäthyl versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mässig erwärmt. Hierauf wurde der Weingeist fast abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wodurch eine reichliche Menge eines braungelben Oeles zum Vorschein kam, welches den durch etwas Aethyldisulfid und durch Aethylsulfonsäureäthyläther verunreinigten Thioäthylsulfonsäureäthyläther darstellte. Diese Verunreinigungen erklären sich daraus, dass bei der Einwirkung des Sulfonchlorids auf die Lösung des Schwefelmetalles regelmässig eine gewisse Menge von Aethylsulfon-

¹⁾ Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren. Diese Berichte VII, 1157.

saurem Salz, worin eine kleine Quantität von Zweifach-Schwefelmetall sich bildet, und aus der Verwendung einer Flüssigkeit, welche diese Verbindungen neben dem Salz der Thiosulfonsäure enthielt, für die Behandlung mit Bromäthyl.

Um das Rohprodukt nun zunächst von dem Aether der Sulfonsäure zu befreien, erhitzte ich dasselbe am aufrechtstehenden Kühler in der wässrigen Flüssigkeit, wodurch jene Verbindung verseift, der Thioäther hingegen nicht verändert wurde, und destillirte das so resultirende, nur mehr durch etwas Disulfid verunreinigte Produkt schliesslich im Wasserdampfströme über, wobei die Verunreinigung sehr schnell, der Thioäther aber weit langsamer — als fast farbloses Oel — sich verflüchtigte, so dass er leicht für sich aufgefangen werden konnte. Auch durch wiederholtes Schütteln des von dem Sulfonsäureäther befreiten Präparates mit kleinen Mengen niedrig siedendem Petroleumäther, worin wohl Aethylsulfid (auch Sulphydrat und Sulfür) nicht aber der Thioäther auflöslich ist, liess sich der letztere von seinen Verunreinigungen befreien. Das auf die eine oder andere Weise gereinigte und von dem Wasser zunächst soweit möglich mechanisch getrennte Präparat wurde nun durch längeres Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure vollends entwässert und hierauf analysirt.

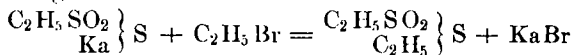
0.306 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleichromat 0.352 g $C O_2 = 0.096$ g C und 0.1895 g $H_2 O = 0.0211$ H.

0.310 g gaben, mit Soda und Salpeter geglüht, 0.932 g $BaSO_4 = 0.128$ g S.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel des Aethyläthers der Thioäthylsulfonsäure.

Berechnet für $\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}} \right\} S$			Gefunden
C ₄	48	31.2	31.4 pCt.
H ₁₀	10	6.5	6.9 »
S ₂	64	41.5	41.3 »
O ₂	32	20.8	— »
	154	100.0	

Dieser aus thioäthylsulfonsaurem Kalium und Bromäthyl gemäss der Gleichung:

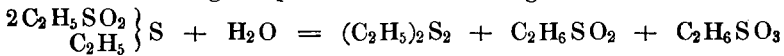


erhaltene Thioäther glich in jeder Beziehung der zuerst von Löwig und Weidmann durch Oxydation des Aethylsulphydrats mittelst Salpetersäure dargestellten und von ihnen als schwefligsaures Schwefeläthyl beschrieben¹⁾, gewöhnlich als Aethyldisulfoxyd: $(C_2H_5)_2S_2O_2$,

¹⁾ Poggend. Ann. XLIX. 323.

bezeichneten Verbindung. Sie stellte ein klares, farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, in Weingeist und Aether lösliches Oel dar, welches einen unangenehmen, zwiebelartigen, lange haftenden Geruch besass, mit Wasserdämpfen unzersetzt, wenn auch nicht gerade leicht, sich verflüchtigte, jedoch für sich erhitzt unter Zersetzung ungefähr zwischen 130—140° destillirte.

Auch in seinem chemischen Verhalten zeigte der Aether völlige Uebereinstimmung mit dem durch Oxydation aus dem Mercaptan sich bildenden Disulfoxyd. Mit Wasser mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, blieb er völlig unzersetzt. Nach langem Erwärmen mit Kalilauge von dem specifischen Gewichte 1.18 war hingegen völlige Zersetzung eingetreten; das auf der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit befindliche, leichtflüssige Zersetzungsprodukt siedete bei 150—152° und bestand aus Aethyldisulfid¹⁾, während in der wässrigen Lösung eine namhafte Menge von äthylsulfinsaurem Salz enthalten war, wie aus der reichlichen Mercaptanentwicklung, welche bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure stattfand, geschlossen werden konnte. Hiernach darf wohl angenommen werden, dass die Zersetzung entsprechend der Gleichung:



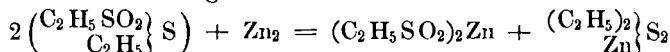
und übereinstimmend mit der Zersetzung sich vollzogen hatte, welche nach früheren gemeinschaftlich mit Pauly gemachten Beobachtungen das nach der Löwig'schen Methode dargestellte Aethyldisulfoxyd unter den gleichen Bedingungen erleidet. In alkoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt, lieferte die Verbindung Aethylmercaptan, welches durch gelindes Erwärmen von der Salzlösung abdestillirt, ein bei 77° schmelzendes und in glänzenden Blättchen krystallisirendes Quecksilbermercaptid²⁾ gab und durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure konnte der Aether in Aethylsulfonsäure,

¹⁾ Morin behauptet in seiner Arbeit über Aethyldisulfid (Poggend. Ann. 48, 483), dass die alkoholische Lösung der Verbindung durch Bleizucker in gelben Flocken gefällt werde. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum; eine Mischung aus einer weingeistigen Lösung von essigsäurem Blei und einer gleichen von Aethyldisulfid bleibt auch bei längerem Stehen nach meinen Erfahrungen vollkommen klar. Ich vermuthete, dass Morin ein durch Aethylmercaptan, welches bekanntlich unter den angegebenen Bedingungen ein gelbes Bleimercaptid giebt, verunreinigtes Präparat unter Händen gehabt hat. Dagegen entsteht übereinstimmend mit der Angabe von Morin durch Sublimat in einer Lösung des Disulfids in Alkohol ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag.

²⁾ In dem Neuen Handwörterbuch der Chemie wird der Schmelzpunkt des Quecksilbermercaptids in Artikel Aethylsulfhydrat zu 86° angegeben; er liegt aber meinen Beobachtungen zu Folge zwischen 76—77°.

die nach dem Verjagen des überschüssigen Oxydationsmittels als syrupöse Flüssigkeit zurückblieb, übergeführt werden. Das daraus dargestellte Kaliumsalz krystallisirte aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen und 0.200 g desselben (bei 120° getrocknet) gaben 0.1177 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.0528 \text{ g} = 26.4 \text{ pCt. Kalium}$. $\text{C}_2\text{H}_5\text{KSO}_3$ verlangt 26.4 pCt. Ka.

Auch gegen Zinkstaub verhält sich die fragliche Verbindung wie das aus Mercaptan dargestellte Disulfoxyd, indem sie dadurch entsprechend der Gleichung:



in äthylsulfinsaures Zink und Zinkäthylmercaptid gespalten wurde. Bei gelindem Erwärmen des Thioäthers in alkoholischer Lösung mit jenem Agens trat bald Reaktion ein, die sich in einer Volumvermehrung und Farbenveränderung desselben zeigte. Die Flüssigkeit enthielt nun neben freiem Mercaptan¹⁾, welches durch gelindes Erwärmen abdestillirt, an seinem Geruche sowie der Eigenschaft, mit Quecksilberoxyd ein aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes und bei 76—77° schmelzendes Mercaptid zu bilden erkannt wurde, Zinkmercaptid und sulfinsaures Zink. Sie wurde nach Zusatz von kohlensaurem Natrium am Rückflusskühler eine Zeit erwärmt, nach dem Abdestilliren des dabei in Freiheit gesetzten Mercaptans, welches, wie oben angegeben, nachgewiesen werden konnte, zur Trockne gedunstet und mit siedendem, absoluten Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung resultirte ein Salz in kleinen, weissen Blättchen, welches mit Zink und Salzsäure reichlich Mercaptan entwickelte und auch den Natriumgehalt des äthylsulfinsauren Salzes besass.

0.235 g desselben, bei 120° getrocknet, gaben 0.142 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.046 \text{ g} = 19.5 \text{ pCt. Na}$.

Die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaSO}_2$ verlangt 19.8 pCt. Na.

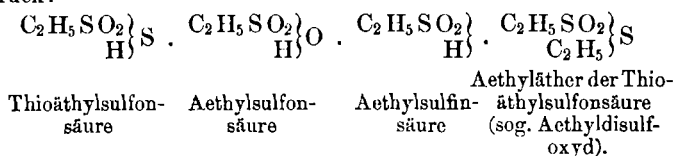
Durch diese Versuche dürfte die Identität der aus thioäthylsulfonsaurem Kalium und Bromäthyl entstehenden Verbindung mit der bei

¹⁾ Auch bei der Zersetzung des durch Oxydation aus Mercaptan dargestellten Disulfoxyd mittelst Zinkstaub habe ich regelmässig das Auftreten von freiem Aethylsulphydrat beobachtet, während bei der Spaltung des Benzol- und Toluoldisulfoxyd unter der Einwirkung desselben Mittels nur Mercaptide entstanden. Es ist dieses wohl auf eine leichtere Zersetzbarkeit des Aethylmercaptids gegenüber den analogen, aromatischen Verbindungen, welche ihrerseits durch den elektropositiveren Charakter des Aethylmercaptans im Vergleich zu den entsprechenden, aromatischen Sulphydraten bedingt wird, zurückzuführen. Aethylsulphydrat lässt sich erfahrungsmässig in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub nicht völlig in Zinkmercaptid überführen, leicht hingegen z. B.: Benzolsulphydrat.

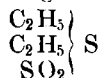
der Oxydation des Aethylsulhydrats mittelst Salpetersäure sich bildenden zweifellos nachgewiesen sei.

Die bislang als Disulfoxyde von Alkylen bezeichneten, aus Mercaptanen oder Disulfiden durch Oxydation, aus Sulfinssäuren durch Erhitzen mit Wasser oder bei Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen (neben Sulfonsäuren) sich bildenden Verbindungen sind nunmehr als Aether von Säuren der allgemeinen Formel $\text{R SO}_2^{\text{VI}} \text{SH}$ (worin R ein einwerthiges Alkyl bedeutet) anzusprechen, welche in derselben Beziehung zu den Sulfonsäuren oder den Sulfinssäuren stehen, wie die unterschweiflige Säure zu der Schwefelsäure oder der schwefeligen Säure, als Thiosulfonsäureester, das sogenannte Aethylsulfoxyd als Thioäthylsulfonsäureäthyläther, das sogenannte Benzoldisulfoxyd als der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure, das sogenannte Paratoluoldisulfoxyd als der Tolyläther der Thioparatoluolsulfonsäure.

Diesen Beziehungen verleihen beispielsweise die folgenden Formeln Ausdruck:



Ich bemerke übrigens, dass Kekulé schon im Jahre 1861 die Vermuthung ausgesprochen hat, das Aethylsulfoxyd repräsentire Schwefligsäureäthyläther, worin 1 Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sei. Er gab der Verbindung die Formel:



und verglich sie mit den Aethern der Sulfophosphorsäure¹⁾.

Dass die beschriebene Reaktion sich auch für die Synthese anderer Thioäther eignet und dass auch diese das chemische Verhalten der sogenannten Disulfoxyde zeigen, habe ich durch die Darstellung des Thiobenzolsulfonsäureäthyläthers und des Thioparatoluolsulfonsäureäthyläthers, sowie durch die Reaktionen dieser Verbindungen nachgewiesen.

II. Thiobenzolsulfonsäureäthyläther (Aethylphenyldisulfoxyd).

Die Verbindung wurde aus thiobenzolsulfonsaurem Kalium, welches sowohl durch Zersetzung von Benzolsulfonchlorid mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat, als auch durch Erhitzen von Schwefel mit einer

¹⁾ cf. dessen Lehrbuch der organischen Chemie I, 418, Anmerkung.

Lösung von benzolsulfonsaurem Salz leicht dargestellt werden konnte ¹⁾, durch Einwirkung von Bromäthyl, wie der entsprechende Thioäthylsulfonsäureester erhalten. Die Reaktion vollzog sich wiederum leicht und glatt und da reines thiosulfonsaures Salz angewandt war, so schied sich aus den von Bromäthyl und grösstentheils auch von Weingeist befreiten Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser der Aether sofort als fast farbloses Oel und frei von den Verunreinigungen ab, welche in dem aus unreinem thiosulfonsauren Salze dargestellten Alkyldisulfoxyd enthalten waren (s. oben). Das Produkt wurde, nachdem es zuvor zum Ueberfluss wiederholt mit kleinen Mengen Petroleumäther geschüttelt war, im Exsiccator über Schwefelsäure entwässert und dann analysirt. Die Analyse gab zu der Formel des Thiobenzolsulfonsäureäthyläthers stimmende Zahlen.

0.31 g gaben 0.523 g CO₂ = 0.1446 g C und 0.150 g H₂O = 0.0166 g H.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	C ₆ H ₅ S O ₂ } S		
	C ₂ H ₅ } S		
C ₈	96	47.5	47.5 pCt.
H ₁₀	10	5.0	5.4 »
S ₂	64	31.7	— »
O ₂	32	15.8	— »
	<hr/>	<hr/>	
	202	100.0	

Der Ester bildet ein farbloses oder gelbliches und schwach an organische Schwefelverbindungen erinnernd riechendes, dickliches, in Wasser und Petroleumäther unlösliches, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnisse mischbares, mit Wasserdämpfen, wenn überhaupt, nur sehr langsam sich verflüchtigendes Oel, welches für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann und schwerer als Wasser ist. In seinem chemischen Verhalten gleich die Verbindung durchaus den sogenannten Disulfoxyden.

Bei längerer Einwirkung von Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Flüssigkeit wurde sie in Aethylsulphydrat und Phenylsulphydrat verwandelt, welche von der Salzlösung abdestillirt, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch fraktionirte Destillation leicht getrennt werden konnten. Das so resultirende Aethylmercaptan lieferte bei 77° schmelzendes und in kleinen, weissen Blättchen kry-

¹⁾ cf. Spring, a. a. O. 0.3595 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1465 g Ka₂SO₄ = 0.06476 g = 18.3 pCt. Kalium. Die Formel C₆H₅S₂O₂Ka verlangt 18.4 pCt. Ka. Die Aufnahme des Schwefels von der Lösung des sulfonsauren Salzes geht nicht gerade schnell vor sich; es bedarf dazu mehrtägigen gelinden Erwärmsens. Am schnellsten scheint mir präcipitirter Schwefel in concentrirter Salzlösung gelöst zu werden.

stallisirendes Quecksilbermercaptid und aus dem Phenylsulfhydrat wurde durch Stehenlassen mit wässerigem Ammoniak im offenen Gefässe bei 59—60° schmelzendes Disulfid erhalten. Beim Erwärmen mit Zinkstaub in weingeistiger Flüssigkeit gab der Aether leicht Zinkäthylmercaptid und benzolsulfinsaures Zink, neben etwas freiem Aethylsulfhydrat. Die Isolirung und Identificirung des Mercaptans geschah in der bei dem Aethylsulfoxyd angegebenen Weise. Aus der nach Entfernung des Sulfhydrats bleibenden, alkalischen Flüssigkeit liess sich nach Uebersättigung mit Salzsäure mittelst Aether ein Körper ausschütteln, welcher alle Eigenschaften der Benzolsulfinsäure zeigte, auf blaues Lakmuspapier röthend, dann schnell bleichend einwirkte, durch nascirenden Wasserstoff in Phenylsulfhydrat übergeführt wurde und ein in kleinen, weissen Blättchen krystallisirendes Baryumsalz gab, dessen Baryumgehalt zu der Formel $(C_6H_5SO_2)_2Ba$, welche 32.7 pCt. Ba verlangt, stimmte.

0.316 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1765 g $BaSO_4$
 = 0.104 g = 32.9 pCt. Baryum.

Mit Wasser im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt, blieb die Verbindung unverändert, wogegen sie durch wässrige Kalilauge schnell zersetzt wurde. Von der alkalischen Flüssigkeit liess sich bei 150—151° siedendes Aethylsulfoxyd abdestilliren und der Lösung entzog nun — nach dem Ansäuern mit Salzsäure — Aether eine reichliche Menge von Benzolsulfinsaure, deren Baryumsalz den zu der Formel des benzolsulfinsauren Baryums stimmenden Gehalt an Baryum zeigte.

0.177 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.0978 $BaSO_4$
 = 0.0575 g = 32.5 pCt. Ba (berechnet 32.7 pCt. Ba).

III. Thioparatoluolsulfonsäureäthyläther (Aethyltolylsulfoxyd).

Diese Verbindung wurde analog dem entsprechenden Thiobenzolsulfonsäureester aus reinem thioparatoluolsulfonsauren Kalium, welches seinerseits durch Erwärmen einer Lösung von paratoluolsulfinsaurem Salz mit Schwefel dargestellt war ¹⁾, erhalten und wie jener gereinigt.

0.2838 g gaben 0.523 g CO_2 = 0.1426 g C und 0.1525 g H_2O
 = 0.1694 g H.

¹⁾ Wie schon Blomstrand (a. a. O.) beobachtet hat, ist dieses Salz durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Es bildet grosse, glänzende, schiefe, rhombische Tafeln.

0.32 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1114 g Na_2SO_4 = 0.0361 g
 = 11.3 pCt. Na. $C_7H_7SO_2SNa$ verlangt 11 pCt. Natrium.

Berechnet für		$\left. \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} S$	Gefunden
C ₉	108	50.0	50.2 pCt.
H ₁₂	12	5.6	6.0 »
S ₂	64	29.6	— »
O ₂	32	14.8	— »
<hr/>		<hr/>	
	216	100.0	

Der Thioparatoluolsulfonsäureäthyläther bildet ein farbloses oder gelbliches, dickliches, klares Oel, welches, wenn es in dünner Schicht mit der Luft in Berührung gebracht wird, sich fast augenblicklich trübt und binnen kurzer Zeit krystallinisch erstarrt, aber beim Verweilen in trockner Atmosphäre nach und nach wieder flüssig und ganz klar wird. Ich vermüthe, dass das Erstarren die Folge von Wasseranziehung ist. Die Temperatur scheint dabei keine Rolle zu spielen, denn ich beobachtete die Erscheinung im Hochsommer ebensowohl, wie bei Winterkälte. In Wasser, worin die Verbindung untersinkt, ist sie wie in Petroleumäther nicht löslich, mit Alkohol, Aether und auch mit Benzol lässt sie sich hingegen in jedem Verhältnisse mischen. Mit den Dämpfen siedenden Wassers ist sie nicht oder höchstens ausserordentlich schwierig zu verflüchtigen, beim Erhitzen für sich wird sie zersetzt. In chemischer Hinsicht verhält sie sich ganz wie die oben beschriebenen Aether. Wasser wirkt selbst unter Druck bei 120° nicht darauf ein; Kalilauge zersetzt sie bald und schon unter gewöhnlichem Druck.

Auf der alkalischen Flüssigkeit befand sich nach kurzem Erwärmen des Aethers mit der Lauge bei 150—151° siedendes Aethyldisulfid und nach Entfernung desselben konnte aus jener durch Salzsäure eine reichliche Menge einer Säure gefällt werden, die alle Eigenschaften der Paratoluolsulfinsäure darbot, in glänzenden Blättchen krystallisirte, mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine prachtvoll blau gefärbte Flüssigkeit lieferte, durch Zink und Schwefelsäure in Sulfhydrat übergeführt wurde u. s. w.

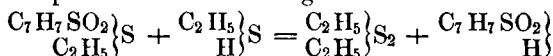
0.158 g des aus der Sulfinsäure dargestellten und bei 120° getrockneten Baryumsalzes gaben $0.0824 \text{ g BaSO}_4 = 0.0484 \text{ g} = 30.7 \text{ pCt. Ba}$. Die Formel $(C_7H_7SO_2)_2Ba$ verlangt 30.6 pCt. Ba.

Zum Ueberfluss habe ich noch das Verhalten des Thioäthers gegen Aethylsulfhydrat geprüft. Annähernd gleiche Moleküle der Verbindungen¹⁾ wurden am Rückflusskühler 1 Stunde ganz gelinde²⁾ erwärmt

¹⁾ Vom Thioäther wurde etwas mehr genommen, um die Einwirkung des Sulfhydrats auf die entstehende Sulfinsäure möglichst zu verhüten (cf. Schiller und Otto, diese Berichte IX, 1589).

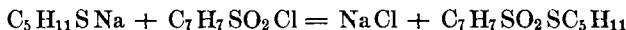
²⁾ Zur möglichsten Verhütung der Entstehung von secundären Zersetzungsprodukten aus der sich bildenden Sulfinsäure.

und dann mit Sodalösung geschüttelt. Was hierin nicht löslich war, bestand aus bei 151° siedendem Aethyldisulfid und in der alkalischen Flüssigkeit war toluolsulfinsaures Salz enthalten. Sie gab nach Uebersättigen mit Salzsäure an Aether bei 85° schmelzende Toluolsulfinsäure ab, welche in Wasser gebracht, sich in bei 74—76° schmelzendes Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure zerlegte. Aethylsulfhydrat hatte also entsprechend der Gleichung:

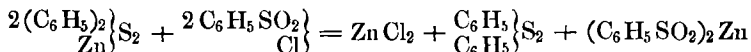


eingewirkt. In analoger Weise verhält sich, wie ich früher (a a. O.) nachgewiesen habe, Benzoldisulfoxyd gegen Aethylsulfhydrat.

Blomstrand¹⁾ vermuthet durch Einwirkung von Natriumsulfamat auf Toluolsulfonchlorid entsprechend der Gleichung:



den Amyläther der Toluolsulfthionsäure oder wahrscheinlich der toluylunterschwefligen Säure als ölige, sehr unbeständige Flüssigkeit erhalten zu haben. Nachdem ich nachgewiesen habe²⁾, dass bei Einwirkung von Zink- und Bleimercaptiden auf die Chloranhydride von Sulfonsäuren, sulfinsaure Salze und Disulfide, aus Zinkphenylmercaptid und Benzolsulfonchlorür z. B. nach Gleichung:



benzolsulfinsaures Salz und Benzoldisulfid entstehen, scheint es mir mindestens nicht wahrscheinlich, dass die Natriummercaptide anders als die entsprechenden Zink- und Bleiverbindungen reagiren sollen.

Ebenso leicht wie Bromäthyl wirkt auch Bromäthylen auf Thio-sulfonsaure Salze ein. Das Studium der so entstehenden, interessanten und noch völlig unbekanntenen Thioäther behalte ich mir vor.

Schliesslich mögen hier noch die Resultate der krystallographischen Untersuchung des sogenannten Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds einen Platz finden, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Groth resp. von den HHrn. Dr. Köbig und Dr. Fock im mineralogischen Institute der Universität Strassburg vorgenommen worden ist.

Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure.

Krystallsystem, monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.4460 : 1 : 1.4709$$

$$\beta = 64^\circ 36'.$$

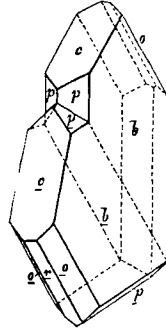
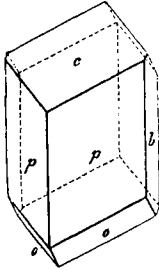
¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

Kurze, dicke Prismen (Fig. 1) mit den Flächen $p = (110) \infty P$, $c = (001) \circ P$, $b = (010) \infty P \infty$, $o = (\bar{1}11) P$, oft auch $r = (\bar{1}01) P \infty$ — oder tafelförmige Zwillinge nach r (s. Fig. 2):

Fig. 2.

Fig. 1.



$$\begin{aligned} p : p &= (110) (\bar{1}10) & 74^\circ 52' \\ p : c &= (110) (001) & 74^\circ 53' \\ c : o &= (001) (\bar{1}11) & 70^\circ 46'. \end{aligned}$$

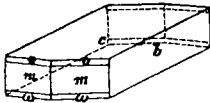
Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

Tolyläther der Parathiotolylsulfonsäure.

Krystallsystem, monosymmetrisch:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0.4463 : 1 : 1.0151 \\ \beta &= 87^\circ 3'. \end{aligned}$$

Fig. 3.



Dicke, sechsseitige Tafeln (Fig. 3), gebildet von $c = (001) \circ P$, $m = (110) \infty P$, $b = (010) \infty P \infty$; sehr schmal an einzelnen Krystallen $o = (111) - P$ und $\omega = (\bar{1}11) + P$.

Spaltbar vollkommen nach der Symmetrieebene.

Die Krystalle zeigen den höchsten bis jetzt beobachteten Grad der Dispersion der optischen Axenebenen für die verschiedenen Farben, indem diejenige für Roth fast senkrecht zu der für Violett steht: durch die Spaltungslamelle, welche senkrecht zur ersten Mittellinie für alle Farben ist, sieht man daher im weissen Licht die Broockitfigur, aber mit etwas schiefen Asymptoten.