

In genügend verdünnten Lösungen, die weniger als 1 Aequivalent auf 100 g Wasser enthalten, bleibt der Unterschied des Volumens zwischen einem Metalle und einem andern bei Verbindung mit demselben Salzradicale ganz gleich und das nämliche gilt auch bei Salzradicalen. Dies ist ganz unabhängig von der Beschaffenheit der Salze im festen Zustande; es bleibt sich gleich, ob sie mit Wasser verbundene oder wasserfreie sind; nur beim Constitutionswasser, welches ein Bestandtheil des Salzes in der Lösung bildet, ist es anders. Das Krystallisationswasser hat dasselbe Volumen wie das Lösungswasser nach dem Auflösen des Salzes.

Zum Schluss möchte ich noch anführen, dass man diese Phänomene nur durch die Hypothese erklären kann, dass bei schwachen Lösungen die intermolekularen Zwischenräume CO extensiv sind und dieselben bieten deshalb, bei gleicher Temperatur, besondere Vortheile für das Beobachten der molekularen Volumina organischer Körper. Das Volumen eines Unterschiedes CH_2 habe ich mit befriedigenden Resultaten bestimmt. Ich habe aber noch nicht Zeit gehabt in dieser interessanten Richtung weitere Beobachtungen anzustellen. Da aber der Frage der Lösung gegenwärtig so viele Aufmerksamkeit gewidmet wird, so hoffe ich, dass auch dieses Gebiet vollständig erforscht wird.

Birmingham, Mason College, Laboratorium.

25. Robert Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

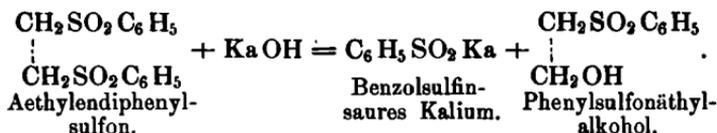
[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

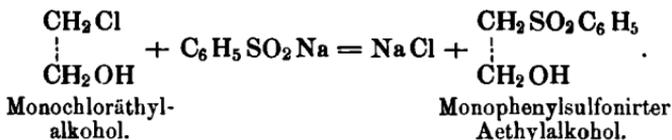
In der kürzlich veröffentlichten Abhandlung über Disulfone ¹⁾ — so habe ich zum Unterschiede von denjenigen Sulfonen, worin das Radikal Sulfuryl, SO_2 , nur einmal enthalten ist, den Monosulfonen, die Verbindungen genannt, welche das Sulfuryl zweimal, entweder neben zwei divalenten Alkoholradicalen oder neben einem solchen und zwei einwerthigen Alkylen enthalten — wurde unter Anderem das Verhalten jener Verbindungen gegen Kali ausführlich erörtert.

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon; nach Untersuchungen von R. Otto und H. Damköhler mitgetheilt von Robert Otto. Journal für praktische Chemie (N. F.) Bd. XXX, 171—208 und 321—366.

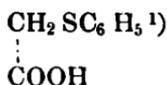
Erhitzt man z. B. das Aethylendiphenylsulfon (so darf man wohl kurz das durch Wechselwirkung von Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium entstehende Aethylendiphenyldisulfon bezeichnen) mit verdünnter Kalilauge, so spaltet sich das eine seiner beiden Radikale: $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ als sulfinsaures Salz ab und, indem an dessen Stelle das Hydroxyl das Agens tritt, entsteht gleichzeitig ein Körper, welcher als Phenylsulfonäthylalkohol angesehen werden darf. Die Reaktion veranschaulicht die Gleichung:



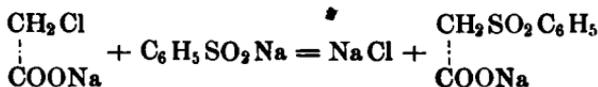
Dieser Auffassung der neben sulfinsaurem Salz sich bildenden Verbindung entspricht die Synthese derselben aus dem Monochlorsubstitute des Aethylalkohols (dem Aethylenchlorhydrin, sogen. salzsaurer Glykoläther) und benzolsulfinsaurem Natrium. Lässt man äquivalente Mengen dieser Körper im geschlossenen Rohre in Alkohol bei 120° auf einander einwirken, so zersetzen sich dieselben zu Chlor-natrium und dem in Rede stehenden Alkohol gemäss der Gleichung:



Bei der Oxydation des Phenylsulfonäthylalkohols mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstand eine Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Phenylsulfonacet-säure, welche zuerst in Gestalt ihres Aethyläthers von J. P. Claesson durch Oxydation der durch Wechselwirkung von Natriumphenylmercaptid und Chloressigsäureäthyläther erhaltenen Phenylsulfacet-säure (Phenylthioglykolsäure):



und später direkt von S. Gabriel aus benzolsulfinsaurem Natrium und chloressigsäurem Natrium gemäss der Gleichung:



¹⁾ Vergl. die Mittheilungen von C. Blomstrand über die Arbeiten von Claesson: Ueber die Phenyl- und Aethylsulfacet-säuren und die daraus erhaltenen Sulfonverbindungen in diesen Berichten IV, 712 und VIII, 120.

dargestellt worden ist.¹⁾ Um die durch Oxydation aus dem Phenylsulfonäthylalkohol erhaltene Säure mit der aus Chloressigsäure und Benzolsulfinsäure resultirenden vergleichen zu können, versuchte ich die Darstellung derselben auf diesem Wege. Zu dem Zwecke brachte ich äquivalente Mengen Chloressigsäure und Benzolsulfinsäure in Wasser, neutralisirte dieselben jedoch, abweichend von dem Vorgange Gabriel's, nicht mit Natronlauge, sondern mit Kalilauge, dampfte sodann im Wasserbade die Salzlösung, wie Gabriel, bis zur Abscheidung von Chlorkalium ein und erbitzte die Masse schliesslich noch so lange, als noch Wasserdämpfe auftraten. Als nun die keineswegs trockene, sondern dickteigige Masse mit Wasser übergossen wurde, blieb eine reichliche Menge eines bräunlichen Oeles ungelöst, welches bald krystallinisch erstarrte, keine saueren Eigenschaften besass, demnach sich weder in den Lösungen kohlenaurer noch ätzender Alkalien löste und nach Trennung von der Mutterlauge — M — und Waschen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle, schliesslich aus heissem Wasser, worin es reichlich sich löste, in Gestalt weisser, bei 88—89° schmelzender Krystalle erhalten wurde. Die von Hrn. stud. W. Otto gütigst ausgeführte Analyse dieser lieferte zu der Formel des Methylphenylsulfons stimmende Werthe.

- I. 0.3221 g gaben 0.6319 g CO₂ und 0.1606 H₂O.
 II. 0.5318 g gaben 1.0434 g CO₂ und 0.2532 H₂O.
 III. 0.6138 g gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0.9182 g BaSO₄.
 IV. 0.3450 g gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0.5248 g BaSO₄.

Formel	Berechnet nach		Gefunden in 100 Theilen.			
	C ₆ H ₅	SO ₂	I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_7 = 84 = 53.9$			53.50	53.50	»	»
$\text{H}_8 = 8 = 5.1$			5.54	5.29	»	»
$\text{S} = 32 = 20.5$			»	»	20.54	20.89
$\text{O}_2 = 32 = 20.5$			»	»	»	»
	156	100.0				

Dass die so erhaltene Verbindung wirklich Methylphenylsulfon ist, geht aus der Identität derselben mit der Verbindung hervor, die nach der von mir angegebenen allgemeinen Methode der Darstellung von Sulfonen aus sulfinsauren Salzen und Alkyljodiden,²⁾ bei Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Kalium und Jodmethyl, resultirt.

¹⁾ Ueber Darstellung von Sulfonacetsäuren, diese Berichte XIV, 833.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1272.

Aequivalente Mengen beider Verbindungen wurden in Weingeist im geschlossenen Rohre einige Stunden auf ungefähr 100° erhitzt. Nachdem von der resultirenden Flüssigkeit der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade grösstentheils verdunstet war, blieb beim Vermischen derselben mit Wasser ein anfangs öliges, bald krystallinisch erstarrender Körper ungelöst, welcher, nachdem er mit Wasser gewaschen war, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und schliesslich aus siedendem Wasser leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte. Dieses Sulfon schmolz bei 88—89° und glich überhaupt der Verbindung, welche unter den angegebenen Bedingungen, bei Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Kalium und chloressigsurem Kalium, resultirte.¹⁾ Dasselbe Sulfon ist neuerdings auch von A. Michael und G. M. Palmer bei Gelegenheit ihrer vergeblichen, aber gerade deshalb theoretisch interessanten Versuche der Darstellung des Methylendiphenylsulfons: $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{ C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \text{ C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, durch Einwirkung von 2 Molekülen benzolsulfinsaurem Natrium auf 1 Molekül Methylenjodid, dargestellt worden.²⁾ Die genannten Chemiker geben den Schmelzpunkt der Verbindung zu 88° an.

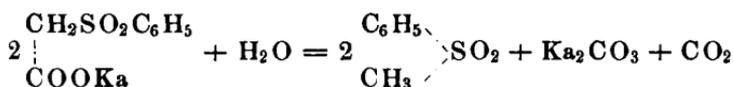
In der oben mit M bezeichneten Mutterlauge, welche von dem bei dem Versuche der Darstellung der Phenylsulfonacetsäure erhaltenen Methylphenylsulfon abging, war kaum Phenylsulfonacetsäure, dagegen

¹⁾ Wird zu der Darstellung des Sulfons ein sulfinsaures Salz benutzt, welches nach meiner Methode, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Benzolsulfonchlorid u. s. w. erhalten ist (cf. diese Berichte IX, 1584) und welches dann leicht etwas Natriumphenylmercaptid oder Phenyldisulfid enthält, so resultirt, wie ich wiederholt beobachtet habe, ein durch diese oder daraus unter der Einwirkung von Jodmethyl entstandene Verbindungen verunreinigtes, nach Mercaptan riechendes Sulfon, welches sich selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren davon nicht völlig befreien liess. Die Beseitigung dieser Verunreinigungen gelang mir leicht dadurch, dass ich das Sulfon in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol löste, die Lösung dann mit Zinkstaub digerirte und hierauf unter Zusatz von Salzsäure und einigen Zinkgranalien so lange sieden liess, bis die Wasserdämpfe auf Bleipapier nicht mehr gelbfärbend einwirkten, also kein Phenylsulfhydrat mehr enthielten. Aus dem Filtrate schied sich dann beim Erkalten reines Sulfon aus, welches sich durch Wasser leicht von der anhängenden Chlorzinklösung befreien lässt. Phenylsulfid wird bekanntlich durch Zinkstaub leicht in Zinkphenylmercaptid und dieses durch Salzsäure in Chlorzink und Mercaptan verwandelt (diese Berichte X, 939), und durch den nascirenden Wasserstoff werden muthmasslich auch die anderen etwa noch vorhandenen Schwefelverbindungen unter Bildung von flüchtigem Phenylsulfhydrat zerlegt. Auf demselben Wege kann man eventuell auch das Paratolylmethylsulfon (s. u.) von ähnlichen fremden Beimengungen befreien.

²⁾ Amer. Chem. Journ. (1884) VI, 253.

eine reichliche Menge kohlen-saures Kalium enthalten. Dem entsprechend fand beim Uebersättigen der Mutterlauge mit Salzsäure stürmische Entwicklung von Kohlensäure statt, wogegen nur eine kleine Menge der gesuchten Phenylsulfonacetsäure anfangs ölig, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrend, niederfiel und auch der Mutterlauge von dieser Säure durch Aether nur noch ein geringer Rest derselben entzogen werden konnte.

Hiernach war nur anzunehmen, dass bei dem in Rede stehenden Versuche benzolsulfinsaures Kalium und chloressigsäures Kalium sich zunächst zu Chlorkalium und phenylsulfonessigsäurem Kalium umgesetzt hatten und dass letzteres dann weiter unter der Einwirkung von Wasser im Sinne der Gleichung:



in Kohlensäureanhydrid, kohlen-saures Kalium und Methylphenylsulfon übergeführt wurde.

Weitere Versuche, bei welchen ich wiederum von Hrn. stud. W. Otto mit Eifer unterstützt bin und über die ich im Nachstehenden berichten will, haben nun die Richtigkeit dieser Annahmen dargethan.

Schon bei Gelegenheit der Analyse des phenylsulfonessigsäuren Baryums für meine Eingangs dieser Mittheilung erwähnte Abhandlung über Disulfone, machte ich die Beobachtung, dass dieses krystallwasserhaltige Salz sich wenig oberhalb 110⁰ zersetzt, nach kurzem Erhitzen auf diese Temperatur nicht mehr völlig löslich in Wasser ist, und das in Wasser nicht lösliche kohlen-saures Baryum enthält. Dass hier eine Zersetzung des Salzes, analog der oben besprochenen des Kaliumsalzes stattgefunden hatte, und dass die Sulfonbildung auf Kosten des Krystallwassers des Salzes sich vollzogen haben musste, geht nun aus dem genauer studirten Verhalten des lufttrockenen Kaliumsalzes wie des gleichen Natriumsalzes jener Säure beim Erhitzen hervor.

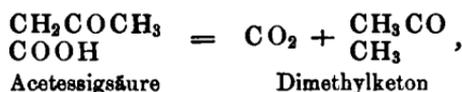
Beide Salze, die in Wasser ausnehmend löslich sind, werden aus ihren concentrirten wässerigen Lösungen durch reichlichen Zusatz von absolutem Alkohol in Gestalt von weissen, sehr voluminösen, anscheinend amorphen Massen abgeschieden, die beim Trocknen auf einer porösen Porzellanplatte¹⁾ unter beträchtlicher Volumverminderung sich in kleine weisse, wenig glänzende Krystalle verwandeln.

¹⁾ Zweckmässig im Exsikkator über Schwefelsäure. Es wurde nämlich beobachtet, dass aus der wässerigen Lösung durch Alkohol abgeschiedene und einige Male mit absolutem Alkohol gewaschene Natriumsalz beim Liegen an der Luft auf Papier über Nacht völlig zerflossen und von dem Papier aufgesogen war. Es scheint mir, als wenn der anhängende absolute Alkohol die Wasseranziehung vermittelt und das Zerfliessen des Salzes veranlasst. Das trockene Salz ist

Einige Gramme des über Schwefelsäure getrockneten Natriumsalzes der Phenylsulfonacetsäure wurden auf etwa 120° eine Stunde erhitzt, wobei dasselbe sich schnell schwach bräunte und teigig wurde. Beim Uebergiessen der Masse mit Wasser blieb ein anfangs öliges, bald krystallinisch erstarrender Körper ungelöst, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleine weisse Krystalle übergeführt werden konnte, deren Schmelzpunkt, übereinstimmend mit dem des Methylphenylsulfons, zwischen 88 und 89° lag. Die wässerige, aus dem zersetzten Salze erhaltene Lösung reagirte stark alkalisch und enthielt nur noch kohlen-saures Natrium, war frei von unzersetztem phenylsulfonessigsäurem Salze.

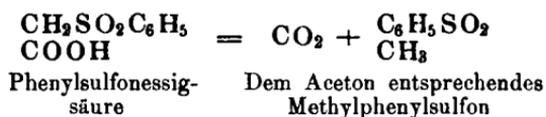
Ganz analog verhielt sich das Kaliumsalz der Phenylsulfonacetsäure beim Erhitzen, nur mit dem Unterschiede, dass es schon bei 100°, wobei es in seinem Krystallwasser schmilzt, eine beginnende Zersetzung in Carbonat und Sulfon erleidet¹⁾. Das aus dem Kaliumsalze erhaltene Sulfon schmolz bei 88—89°.

Hiernach verhalten sich die Alkalisalze der phenylsulfonirten Essigsäure ähnlich den gleichen Salzen der Essigsäure: aber während diese bekanntlich nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (Natronkalk), demnach auf Kosten des »Hydroxylwasserstoffs« desselben, in Carbonat und Methan zerlegt werden, findet die analoge Zersetzung der Salze der Phenylsulfonacetsäure schon bei Abwesenheit von überschüssiger Basis statt, indem der zur Bildung des phenylsulfonirten Sumpfgases, des Methylphenylsulfons, nöthige Wasserstoff interessanter Weise dem Krystallwasser der Salze entlehnt wird. Hinsichtlich dieser leichten Zersetzbarkeit lehnt sich die Phenylsulfonessigsäure am nächsten an die u. A. in dem Harne von Diabetikern vorkommende Acetessigsäure an, die bekanntlich schon bei der Destillation des Harnes und in durchaus analoger Weise in Aceton und Kohlensäure zerfällt:



luftbeständig, wie das trockene Kaliumsalz der Phenylsulfonacetsäure. In absolutem Alkohol sind beide Salze selbst bei Siedhitze kaum löslich, wohl aber lösen sie sich reichlich auf, wenn man dem siedenden Alkohol eine sehr geringe Menge Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten der so resultirenden Lösung scheiden sich die Salze dann grösstentheils ab.

¹⁾ Das Kaliumsalz der Phenylsulfonacetsäure enthält eine sehr beträchtliche Menge Krystallwasser. Das auf oben angegebenem Wege erhaltene Salz enthielt im Mittel aus 2 sehr nahe übereinstimmenden Analysen nur 5.7 pCt. Kalium, was 24 H₂O entspricht. Das Natriumsalz dagegen (ebenfalls aus alkoholischer Lösung erhalten) enthält, nach seinem zu 96 pCt. gefundenen Gehalte an Natrium zu schliessen, nur 1 Molekül Krystallwasser.



Noch leichter findet die in Rede stehende Zersetzung der Phenylsulfacettsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali statt. Fügt man zu der concentrirten Lösung der Alkalisalze der Säure eine nicht zu geringe Menge von starker Kalilauge oder Natronlauge und erwärmt im Wasserbade, so scheidet sich bald Methylphenylsulfon ölig ab; dampft man die Flüssigkeit ein und erhält den Rückstand noch eine Zeit bei Wasserbadwärme, so ist die Zersetzung der Säure eine vollständige. Hier dürfte wohl der Wasserstoff des Alkalihydrats sich an der Bildung des Sulfons betheiligen¹⁾.

Der Grund für diese leichtere Zersetzbarkeit der Phenylsulfonacettsäure und der Acetessigsäure gegenüber der Essigsäure dürfte in den substituierenden elektronegativen Radikalen zu finden sein, wie ja auch die Trichloressigsäure weit leichter in Chloroform und Kohlensäure zerfällt, als die Essigsäure in Kohlensäure und Sumpfgas.

Endlich lässt sich die Phenylsulfonessigsäure direkt in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon zerlegen. Erhitzt man die Säure im Oelbade, so findet bereits von etwa 160° an Abspaltung von Kohlensäureanhydrid statt, und steigert man die Temperatur auf 200°, so tritt in ganz kurzer Zeit unter stürmischer Gasentwicklung vollständige Zersetzung in bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon ein.

0.330 g des auf diesem Wege erhaltenen Sulfons gaben 0.6499 g CO₂ und 0.1585 g H₂O, entsprechend 53.7 pCt. C und 5.3 pCt. H. Die Formel CH₃SO₂C₆H₅ verlangt 53.9 pCt. C und 5.1 pCt. H.

Soweit die gesammelten Erfahrungen einen Schluss gestatten, verhalten sich nun die anderen in die Reihe der phenylsulfonalkylieren Fettsäuren gehörenden Verbindungen der Phenylsulfonacettsäure völlig gleich, werden unter den Bedingungen, unter welchen diese sich

¹⁾ Aus den oben mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass man zweckmässig die Phenylsulfonacettsäure, genau nach der Vorschrift von Gabriel, durch Wechselwirkung der Natriumsalze der Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure darstellt, dabei aber ein zu weit gehendes Eindampfen der Flüssigkeit zu vermeiden hat, weil sonst leicht Zersetzung des entstandenen phenylsulfonacettsäuren Salzes eintreten kann. Stellt man zunächst den Aethyläther der Säure dar, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Chloressigäther und benzolsulfinsäurem Alkali in Alkohol, so hat man denselben, zur Gewinnung der Säure, am besten mittelst verdünnter Natronlauge zu verseifen, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses derselben. (Vergl. in dieser Beziehung die Ausführungen in dem 2. Theile meiner mehrfach erwähnten Abhandlung über Disulfone, im Cap. Phenylsulfonessigsäure.)

in Kohlensäureanhydrid und Methylphenylsulfon zerlegt, in Kohlensäureanhydrid und die entsprechenden Sulfone gespalten.

So entsteht aus der Paratolylsulfonessigsäure:



bei Einwirkung von concentrirter Kalilauge Methylparatolylsulfon, $\text{CH}_3 \text{SO}_2 \text{C}_7 \text{H}_7$, welches wie das des Vergleichs halber aus paratoluolsulfonsaurem Natrium und Jodmethyl durch Erhitzen in alkoholischer Lösung dargestellte Sulfon bei $86-87^\circ$ schmolz, in siedendem Wasser reichlich löslich war, noch leichter sich in Alkohol löste und aus der Lösung in heissem, ganz verdünntem Weingeist in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirte.

Die Paratolylsulfonessigsäure wurde aus ihrem durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von paratoluolsulfonsaurem Natrium und Chloressigsäureäthyläther erhaltenen, dickflüssigem Aether durch Verseifung dargestellt. Sie krystallisirte aus verdünntem Weingeist in zwischen 117 und 119° schmelzenden, dicken, glasglänzenden, durchsichtigen Tafeln. Gabriel (a. a. O.) giebt den Schmelzpunkt der Säure zu $117.5^\circ-118.5^\circ$ an.

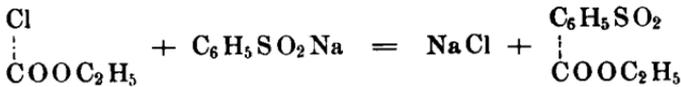
Das aus dem Aethyläther durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak leicht entstehende Amid schmolz bei $163-164^\circ$ und schied sich aus seiner Lösung in heissem Wasser, worin es reichlich löslich war, in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln und Blättchen ab, die beim Erwärmen mit Kalilauge unter Austritt von Ammoniak schnell in phenylsulfonacetsaures Salz übergeführt wurden.

Endlich habe ich noch nachgewiesen, dass die α -Phenylsulfonpropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHSO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, und die entsprechende Paratolylverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHSO}_2 \text{C}_7 \text{H}_7 \cdot \text{COOH}$, durch concentrirte Kalilauge in Kohlendioxyd und bei $41-42^\circ$ schmelzendes Aethylphenylsulfon resp. Aethylparatolylsulfon vom Schmelzpunkt $55-56^\circ$ zersetzt werden. Jenes Sulfon erwies sich als identisch mit dem u. A. aus benzolsulfonsaurem Natrium und Jodäthyl erhaltenen Sulfon, während letzteres¹⁾ dem bei der Wechselwirkung von paratolylsulfonsaurem Natrium und Jodäthyl sich neben Jodnatrium bildenden Körper durchaus gleich war. Den Aether der α -Phenylsulfonpropionsäure erhielt ich leicht durch Erhitzen von äquivalenten Mengen benzolsulfonsauren Natriums und α -Chlorpropionsäureäthyläther in Alkohol im geschlossenen Rohre auf 150° , und auf analoge Weise wurde der Alkyläther der α -Paratolylsulfonpropionsäure dargestellt. Beide Aether, welche flüssig waren, wurden mit einem Ueberschusse von Kalilauge verseift und die resultirenden Lösungen ohne weiteres eingedampft, wobei die Kaliumsalze der Sulfonsäuren

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1272.

sich in Carbonat und die entsprechenden, in Wasser unlöslichen Sulfone zerlegten.

Es schien mir nun auch interessant, das Verhalten des niedrigsten Gliedes der Reihe der phenylsulfonirten Fettsäuren, der Phenylsulfonameisensäure, $C_6H_5SO_2 \cdot COOH$, bei Einwirkung von Kali kennen zu lernen. Ich habe zu dem Zwecke den Aethyläther dieser Säure durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Chlorkohlensäureäthyläther darzustellen versucht, indem ich voraussetzte, dass sich die Verbindungen gemäss der Gleichung:



umsetzen würden. Diese Voraussetzung scheint nun aber nicht zutreffend; vermischt man alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen von Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaurem Natrium in der Kälte, so nimmt die Flüssigkeit sofort unter lebhafter Kohlensäureentwicklung saure Reaktion an und enthält dann ausser freier Sulfinsäure einen in Wasser unlöslichen, neutralen, flüssigen Körper, der beim Erwärmen mit Kalilauge Aethylalkohol und benzolsulfinsaures Salz liefert, hiernach sich verhält, wie der mit dem Aethylphenylsulfon isomerische, noch nicht bekannte Aethyläther der Benzolsulfinsäure. Indem ich mir weitere, abschliessende Mittheilungen über den Verlauf der in Rede stehenden Reaktion vorbehalte, erwähne ich noch, dass ich auch das Verhalten der Ester alkylsulfonirter Fettsäuren bei höherer Temperatur zu studiren beabsichtige und durch Versuche festzustellen gedenke, ob die Säuren der Form $(C_nH_{2n}SR)COOH$ (worin R ein einwerthiges Alkohol bedeutet), wie z. B. die aus Natriumphenylmercaptid und Chloressigäther in Gestalt ihres Aethyläthers entstehende Phenylsulfacetsäure (Phenylthioglykolsäure), ein dem besprochenen Verhalten der alkylsulfonirten Fettsäuren analoges Verhalten bei Erhitzen für sich und mit Alkalien zeigen. Endlich soll auch das Verhalten wasserfreier Salze der Phenylsulfonacetsäure beim Erhitzen studirt werden. Ich erwarte dabei einen Körper zu erhalten, der sich so zu der Säure verhält, wie das unter gleichen Bedingungen aus essigsäuren Salzen entstehende Dimethylketon zu der Essigsäure¹⁾.

Braunschweig, den 14. Januar 1885.

¹⁾ Beim Schlusse dieser Abhandlung entnehme ich aus dem mir heute zugegangenen 18. Hefte des 17. Jahrganges dieser Berichte, dass J. M. Lovin kürzlich an der Sulfodiessigsäure ein Verhalten beobachtet hat, welches dem von mir in Vorstehendem erörterten ganz analog ist (cf. dessen Abhandlung: Ueber einige neue Sulfoderivate der Säuren der aliphatischen Reihe, a. a. O. S. 2817).