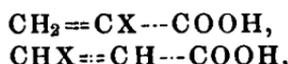


39. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Monohalogen-substitute der Akrylsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen können bekanntlich aus der Akrylsäure durch Eintritt eines Halogenatoms an Stelle eines Wasserstoffatoms nur zwei Reihen von Substituten entstehen, deren Struktur ihren Ausdruck in den Formeln:



worin X ein Halogenatom bedeutet, findet. Die der ersten Formel entsprechenden Verbindungen pflegt man bekanntlich allgemein als α -Substitute zu bezeichnen, während diejenigen Verbindungen, deren Bau die letztere Formel darstellt, β -Substitute genannt werden.

Als β -Monochlorakrylsäure darf unzweifelhaft die Säure angesprochen werden, welche zuerst von Pinner und Bischoff¹⁾ aus Trichloräthylidenmilchsäureäthyläther, $\text{CCl}_3 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$, durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, sowie von Wallach und Hunäus²⁾ auf dem Wege der Reduktion aus dem Trichloräthylidenmilchsäuretrichloräthylidenester, dem so-

genannten Chloralid, $\text{CCl}_3 \cdots \text{CHO} \cdot \text{COO}'$ $\text{>CH} \cdots \text{CCl}_3$, erhalten worden ist

und wofür Beide übereinstimmend den Schmelzpunkt $84\text{--}85^\circ$ angegeben haben. Dieselbe Chlorakrylsäure hat später E. Baudrowsky³⁾ durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propargylsäure (Propiolsäure) erhalten: $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}_2$.

Ausser dieser Chlorakrylsäure von unzweifelhafter Constitution ist von Werigo und Werner⁴⁾ durch Zersetzung des Aethers der α - β -Dichlorpropionsäure⁵⁾, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CHCl} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher bei

1) Ueber Produkte der Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral; Ann. Chem. Pharm. 179, 85.

2) Ueber Chloralid und chloralidartige Verbindungen; Ann. Chem. Pharm. 193, 28.

3) Ueber Propargylsäure: diese Berichte XV, 2698.

4) Ueber Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure; Ann. Chem. Pharm. 170, 163.

5) Wir nennen auch in dieser Abhandlung die Säure $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CHCl} \cdots \text{COOH}$ α - β -Dichlorpropionsäure, nicht wie Werigo β -Dichlorpropionsäure, welcher Name unseres Erachtens einer Säure von der Struktur $\text{CHCl}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$ zukommt.

Wechselwirkung des »Chloranhydrids der Glycerinsäure« und Alkohol entsteht, mit Barythydrat, sowie später von Werigo und Melikoff¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chloranhydrid der Glycerinsäure, eine bei 64—65 schmelzende Monochlorakrylsäure erhalten worden, welche zweifelsohne, wenn sie auch ihrer Entstehungsweise nach ebensowohl α - als β -Monochlorakrylsäure sein könnte, allgemein, auch ohne direkten Beweis, in Uebereinstimmung mit dem Entdecker als die erstere der beiden möglichen Säuren angesehen worden wäre, zumal sie ja in ihren Eigenschaften durchaus abweicht von der unzweifelhaften β -Säure, wenn wir nicht behauptet hätten, dass sich durch Einwirkung von 1 Molekül Silberoxyd auf 2 Moleküle α -Dichlorpropionsäure in Wasser (siehe die vorige Mittheilung²⁾) eine flüssige, etwa zwischen 176—181° siedende Monochlorakrylsäure bilde, welche nach ihrer Entstehung nur α -Säure sein konnte³⁾.

Die Richtigkeit unserer wie der Werigo'schen Angaben angenommen, würden nun aber, in unlösbarem Widerspruche mit den oben beregten Anschauungen, — statt der von der Theorie nur zugegebenen beiden — drei isomere Monochlorakrylsäuren existiren. Dieser Widerspruch ist es namentlich gewesen, der uns den Impuls dazu gegeben hat, das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute, zunächst der einfacheren Essigsäure und hierauf auch der homologen Propionsäure, beim Erhitzen für sich und in Wasser genau zu studiren und so constatirten wir (vergl. die voranstehende Abhandlung), dass die von uns als α -Chlorakrylsäure beschriebene Säure ein Gemenge von α -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure gewesen ist. Hiernach schien es angezeigt, nochmals den Versuch zu machen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf unsere α -Dichlorpropionsäure die ihr entsprechende α -Monochlorakrylsäure darzustellen, welche Methode, obgleich sie uns schon früher zu einem Kaliumsalze von der Zusammensetzung eines monochlorakrylsauren führte⁴⁾, nur deshalb damals nicht weiter verfolgt wurde, weil wir die vermeintliche andere Methode für weit einfacher halten durften.

¹⁾ Ueber Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure; diese Berichte X, 1499.

²⁾ Zur Kenntniss der α -Monochlorakrylsäure aus α -Dichlorpropionsäure; diese Berichte X, 1948.

³⁾ Beilstein z. B. beschreibt in seinem werthvollen Handbuche der organischen Chemie (Aufl. 1) auf S. 360 unsere Säure als α -Chlorakrylsäure, die von Werigo erhaltene Chlorakrylsäure aber unter β -Chlorakrylsäure, bezeichnet sie jedoch als »identisch mit α -Chlorakrylsäure (?)«.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1876.

Darstellung der α -Monochlorakrylsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

Die Einwirkung von Aetzkali in alkoholischer Lösung auf α -Dichlorpropionsäure ist je nach den Bedingungen eine sehr verschiedene. Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Dichlorpropionsäure eine concentrirte alkoholische Lösung der Base im Verhältniss von 1 Molekül Säure auf 2 Moleküle Kali in der mässigen Wärme des Wasserbades einwirken, so tritt alsbald eine sehr reichliche Abscheidung von Chlorkalium ein. Aus dem Filtrate gelingt es aber nicht, nach Beseitigung des überschüssigen Alkalis durch Kohlensäure, ein Salz von der Zusammensetzung des chlorakrylsauren Salzes zu isoliren, vielmehr besitzen die Salze der ersten Krystallisationen einen weit höheren Gehalt an Chlor, als dem chlorakrylsauren Salze zukommt, zeigen oft noch die Zusammensetzung des dichlorpropionsauren Kaliums, während aus den Mutterlaugen chlorärmere, nicht selten chlorfreie Salze erhalten werden, Salze von dem Chlorgehalt der chlorakrylsauren aber nicht resultiren. Lässt man nun 3 Moleküle Kali unter sonst gleichen Bedingungen einwirken, so tritt aus der Dichlorpropionsäure mehr als 1 Atom Chlor aus, wie die Menge des sich abscheidenden Chlorkaliums ergibt, und es resultiren Salze, aus deren wässeriger Lösung nach Uebersättigen mit Schwefelsäure Aether ein Produkt aufnimmt, welches chlorärmer als Chlorakrylsäure ist, bei längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystallbildung zeigt, dagegen häufig weisse gallertartige Massen abschied, ja mitunter sich fast ganz in solche verwandelte. Diese, welche sich chlorfrei erwiesen, dürften mit den von Tollens und Wagner¹⁾ bei Einwirkung von Kali auf α -Dibrompropionsäure beobachteten colloidalen Substanzen identisch oder doch nahe verwandt sein.²⁾

Als wir auf 1 Molekül Dichlorpropionsäure 2 Moleküle Kaliumhydroxyd in verdünnter absolut-alkoholischer Lösung einwirken liessen, weil wir hofften, dass unter diesen Bedingungen die der Gleichung:



¹⁾ Nebenprodukte der Darstellung von β -Monobromakrylsäure, Akrylcolloide: Ann. Chem. Pharm. 171, 18.

²⁾ Wir vermuthen eher, dass diese Produkte Condensationsprodukte der bei dem in Rede stehenden Prozesse gewiss sich bildenden Pyrotraubensäure, als — wie Tollens meint — Zersetzungsprodukte der Chlorakrylsäure sind und dass sie dann ihren Namen »Akrylcolloide« mit Unrecht führen. Wir entnehmen dieses daraus, dass solche Körper von uns auch beobachtet wurden beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure, welche bei Zersetzung des Silbersalzes der ersteren Säure in Wasser sich bildet, also bei völliger Abwesenheit von Chlorakrylsäure.

entsprechende Reaktion eintreten würde, zeigte sich, dass selbst bei 12stündigem Kochen auf dem Wasserbade nur kleine Mengen von Chlorkalium entstanden, und dass die von dem abgeschiedenen Chlorkalium getrennte Lösung beim Eindunsten nur Krystalle von dichlorpropionsaurem Kalium, nicht aber von Chlorakrylsäure-Salz lieferte.

Beispielsweise wurden bei einem solchen Versuche, bei welchem 30 g α -Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von 24 g Aetzkali in 300 g Alkohol 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt waren, nur 7.5 g Chlorkalium, statt 15.7 g abgeschieden.

Im Einklange hiermit beobachtete Tollens, dass die entsprechende α -Dibrompropionsäure durch Kali weit schwieriger angegriffen wird, als die $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure (siehe β -Dibrompropionsäure).

Nach vielen Versuchen, die zur Bildung der gesuchten α -Chlorakrylsäure geeignetsten Bedingungen ausfindig zu machen, sind wir schliesslich bei folgendem, allerdings auch nur eine kärgliche Ausbeute gebendem Verfahren stehen geblieben, bei dem auf 1 Molekül der Säure 3 Moleküle Aetzkali in verdünnter absolut-alkoholischer Lösung und höchstens 20 g Chlorpropionsäure auf ein Mal zur Anwendung kommen.

Wir mischten je 20 g α -Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von 24 g Aetzkali in 200 ccm absoluten Alkohols und erwärmten 4—5 Stunden am Rückflusskühler, entfernten das abgeschiedene Chlorkalium durch Filtration, dunsteten die alkoholische Lösung entweder direkt oder nach Ueberführung des freien Alkalis durch Kohlensäure in Carbonat und Beseitigung des letzteren ein und reinigten das so resultirende Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol von etwa noch beigemengtem Carbonat, Chlorid und dichlorpropionsaurem Salze und schliesslich aus Wasser.

Aus dem reinem chlorakrylsaurem Kalium, welches in mit Salpetersäure versetzter Lösung keine Chlorreaktion mehr gab, wurde die freie Säure in der Weise dargestellt, dass wir das Salz in Wasser lösten, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzten und dann mit Aether wiederholt ausschüttelten. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten, schliesslich über Schwefelsäure, concentrisch gruppirte weisse Nadeln von eigenthümlichem, akridem Geruche, die bei 65° schmolzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich so leicht verflüchtigten, dass kleine Mengen derselben in dünner Schicht der Luft ausgesetzt binnen kurzer Frist verschwanden.

Monochlorakrylsaures Kalium: $C_3H_2ClKaO_2, H_2O$.

Zu Bündeln vereinigte Nadeln, in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich; ihr Krystallwasser lässt sich direkt nicht bestimmen, da schon bei 60—70° Zersetzung eintritt.

0.1120 g lufttrocknen Salzes gaben 0.06 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 24.0$ pCt. Ka.
 0.1055 g desselben Salzes gaben 0.0565 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 24.0$ pCt. Ka.
 0.1125 g lufttrocknen Salzes einer anderen Darstellung gaben
 0.059 g $\text{K}_2\text{SO}_4 = 23.5$ pCt. Ka.
 0.175 g desselben Salzes gaben 0.156 g $\text{AgCl} = 21.6$ pCt. Cl.
 0.140 g des gleichen Salzes gaben 0.123 g $\text{AgCl} = 21.7$ pCt. Cl.
 Die Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClKaO}_2, \text{H}_2\text{O}$ verlangt 24.0 pCt. Ka und
 21.8 pCt. Cl.

Monochlorakrylsaures Baryum: $(\text{C}_3\text{H}_2\text{ClO}_2)_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Warzen beim langsamen Verdunsten, Blättchen beim raschen Verdunsten seiner Lösung; schwieriger löslich als das Kaliumsalz. Krystallwasser nicht direkt zu bestimmen.

0.1565 g lufttrocknen Salzes gaben 0.095 g $\text{BaSO}_4 = 35.7$ pCt. Ba.
 0.126 g desselben Salzes gaben 0.077 g $\text{BaSO}_4 = 35.9$ pCt. Ba.
 0.610 g des gleichen Salzes gaben 0.455 g $\text{AgCl} = 18.4$ pCt. Cl.
 0.350 g eines Salzes einer anderen Darstellung gaben 0.261 g $\text{AgCl} = 18.1$ pCt. Cl.

Die Formel $(\text{C}_3\text{H}_2\text{ClO}_2)_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 35.6 pCt. Ba und 18.4 pCt. Cl.

Monochlorakrylsaures Silber.

Durch Fällung der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mittelst Silbernitrat dargestellt. Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes von 2 Bereitungen wurden 50.4 pCt. resp. 50.7 pCt. Ag und 16.4 pCt. resp. 16.9 pCt. Cl gefunden.¹⁾

Die Formel $\text{C}_3\text{H}_2\text{AgClO}_2$ verlangt 50.5 pCt. Ag und 16.6 pCt. Cl.

Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, dass die aus α -Dichlorpropionsäure erhaltene Säure Monochlorakrylsäure darstellt und dass diese Säure mit der nach den Beobachtungen von Werigo aus α - β -Dichlorpropionsäure und auch aus dem Chloranhydrid der Glycerinsäure entstehenden Chlorakrylsäure identisch ist. Da nun die aus α -Dichlorpropionsäure durch einfache Abspaltung von Salzsäure entstehende Chlorakrylsäure nur α -Chlorakrylsäure sein kann:



so ist durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser und der Werigo'schen Säure bewiesen, dass die aus α - β -Dichlorpropionsäure sich bildende Chlorakrylsäure ebenfalls α -Säure ist,

¹⁾ Die näheren Daten sind leider abhanden gekommen.

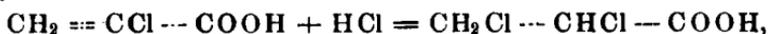
wonach der Process der Entstehung dieser in folgendem Schema sich darstellen lässt:



Aus α -Dichlorpropionsäure und α - β -Dichlorpropionsäure geht also bei Austritt je eines Moleküles Salzsäure dieselbe Chlorakrylsäure, α -Chlorakrylsäure hervor; für die von Pinner und auch von Wallach beschriebene Säure bleibt demnach nur die Annahme übrig, dass sie β -Chlorakrylsäure sei, was sich bekanntlich auch direkt aus ihrer Bildungsweise ergibt.

Verhalten der α -Monochlorakrylsäure gegen Salzsäure.

Erhitzt man die α -Monochlorakrylsäure mit 40procentiger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° , so geht sie dabei in dieselbe Dichlorpropionsäure über, welche von Werigo und Melikoff auf dem mehrfach angegebenen Wege erhalten worden ist, also in α - β -Säure, gemäss dem Schema:



nicht aber in unsere α -Säure.

Die so aus α -Chlorakrylsäure dargestellte α - β -Dichlorpropionsäure zeigte den Schmelzpunkt 50° und auch die sonstigen Eigenschaften der Werigo'schen α - β -Säure. Es somit möglich, die α -Dichlorpropionsäure durch Vermittelung der α -Chlorakrylsäure in α - β -Dichlorpropionsäure zu verwandeln und es erscheint, da hiernach die Provenienz der α -Monochlorakrylsäure eine doppelte sein kann, unstatthaft, von dieser zurückzuschliessen auf die Struktur der Dichlorpropionsäure, aus der sie entstand.

Somit ist die Argumentation von Werigo und Melikoff (diese Berichte X, 1499), dass die Identität der Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure und aus Allylalkoholbichlorid sich noch daraus ergebe, dass beide die gleiche, bei 64 — 65° schmelzende β -Chlorakrylsäure liefern, als solche falsch, wie denn auch die als β -Säure bezeichnete Chlorakrylsäure als α -Chlorakrylsäure angesprochen werden muss¹⁾.

¹⁾ In der Entstehung von α - β -Dichlorpropionsäure bei Addition von Salzsäure zu α -Chlorakrylsäure liegt ein weiteres Argument gegen unsere frühere Behauptung, dass das von uns durch Einwirkung von Silberoxyd auf α -Dichlorpropionsäure erhaltene Produkt α -Chlorakrylsäure gewesen ist: wäre dem so, hätte dasselbe bei Behandlung mit Salzsäure α - β -Dichlorpropionsäure, bei Behandlung mit Salzsäure und Alkohol den Aether dieser Säure geben müssen und nicht α -Dichlorpropionsäure resp. α -Dichlorpropionsäureäther (diese Berichte X, 1952). Dass bei der Esterificirung unseres Gemisches von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure nur der Aether der ersteren Säure erhalten

Es erscheint nun angezeigt, im Lichte der im Vorstehenden dargelegten Thatsachen und Schlussfolgerungen auch die in der Literatur verzeichneten Angaben in Betreff der Monobromakrylsäuren zu prüfen.

Aus der α -Dibrompropionsäure haben Tollens und Philippi¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung eine α -Bromakrylsäure von dem Schmelzpunkte $69 - 70^\circ$ erhalten, welche in allen ihren Eigenschaften mit der von Tollens und Wagner aus α - β -Dibrompropionsäure auf demselben Wege dargestellten Bromakrylsäure derartig übereinstimmt, dass Tollens beide Säuren für identisch halten würde, wenn nicht das Kaliumsalz der unzweifelhaften α -Säure in rhombischen Tafeln krystallisirte, wogegen das gleiche Salz der Säure aus α - β -Dibrompropionsäure in rechtwinkligen Blättern, seines Erachtens, aufgetreten wäre. Dagegen glaubt Tollens darin, dass aus beiden Säuren durch Anlagerung von Bromwasserstoff eine und dieselbe Dibrompropionsäure, nämlich α - β -Dibrompropionsäure sich bildete, einen Beweis für deren Identität zu erblicken²⁾.

Nun haben Wallach und Reincke³⁾ aus Bromalid wie aus Tribrommilchsäureäther durch Reduktion mittelst Zink und Salzsäure eine Bromakrylsäure erhalten, welche nach ihrer Entstehung nur β -Bromakrylsäure sein kann und von der Tollens'schen β -Bromakrylsäure in ihren Eigenschaften so wesentliche Unterschiede zeigt — sie schmilzt erst bei 115° , während die Tollens'sche wie gesagt schon bei $69 - 70^\circ$ sich verflüssigt — dass Wallach und

wurde, erklärt sich daraus, dass die Pyrotraubensäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht esterificirt wird. Böttinger erhielt den Aethyläther der Säure durch vorsichtiges Vermischen einer Mischung gleicher Volumen Brenztraubensäure und Alkohol mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure (diese Berichte XIV, 316).

¹⁾ Ueber die α -Monobromakrylsäure u. s. w. Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 333. — Ueber die β -Monobromakrylsäure aus β -Bibrompropionsäure. Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 340.

²⁾ Aus der Ueberführung einer fraglichen Chlorakrylsäure in α - β -Dichlorpropionsäuren — durch Addition von Salzsäure — würde man erst dann schliessen können, dass die Säure α -Säure ist, wenn nachgewiesen wurde, dass die β -Chlorakrylsäure durch Aufnahme von Salzsäure in β -Dichlorpropionsäure: $\text{CHCl}_2 \dots \text{CH}_2 \dots \text{COOH}$ und nicht, was ebensowohl möglich ist, in α - β -Dichlorpropionsäure: $\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{CHCl} \dots \text{COOH}$ übergeführt wird. Hieraus ergibt sich, dass auch die Identität der beiden Tollens'schen Bromakrylsäuren aus der Ueberführung in eine und dieselbe Dibrompropionsäure allein nicht entnommen werden kann. Wir haben übrigens Versuche begonnen, die entscheiden werden, welche Dichlorpropionsäure bei Anlagerung von Salzsäure an β -Chlorakrylsäure entsteht.

³⁾ Diese Berichte X, 2130. — Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 56.

Reincke die Vermuthung ausgesprochen haben, dass aus beiden Dibrompropionsäuren die gleiche Bromakrylsäure entstehe und dass dieses die α -Säure sei.

Diese Vermuthung wird zur Gewissheit erhoben durch die oben entwickelte Thatsache der Identität der aus α -Dichlorpropionsäure entstehenden Monochlorakrylsäure mit der unter gleichen Bedingungen aus α - β -Dichlorpropionsäure sich bildenden, wie auch durch den von Haushofer gelieferten Nachweis der völligen Uebereinstimmung der krystallographischen Eigenschaften sowohl der beiden in Rede stehenden Bromakrylsäuren, als auch ihrer Kaliumsalze.¹⁾

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Propargylsäure will Baudrowsky²⁾ eine bei 83° schmelzende Bromakrylsäure erhalten haben, welche hiernach nicht mit der von Wallach dargestellten, bei 115° schmelzenden β -Bromakrylsäure identisch wäre, und somit nur α -Bromakrylsäure sein könnte. Da aus Propargylsäure und Salzsäure sich aber, nach den Angaben desselben Chemikers, wie oben erwähnt wurde, nicht α -Chlorakrylsäure, sondern die β -Säure bildet, so erscheint es wenig wahrscheinlich, dass Propargylsäure und Bromwasserstoff sich zu der α -Säure vereinigen sollten. Ebenso wird die durch Addition von Jodwasserstoff zu Propargylsäure sich bildende Jodakrylsäure, die nach Baudrowsky bei 140° schmilzt, die β -Säure sein müssen, wenn die Chlorakrylsäure aus Salzsäure und Propargylsäure mit der Wallach'schen Säure vom Schmelzpunkte 84—85 identisch ist.

40. Robert Otto: Neue Synthese von aromatischen Sulfonen mittelst Quecksilberdiphenyl.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Entdeckung der Benzolsulfinsäure von W. Kalle im Jahre 1861 im Laboratorium von Kolbe verdanken wir bekanntlich einem Versuche, der in der Absicht unternommen wurde, das Chlorid der Benzolsulfonsäure durch Eintretenlassen von Aethyl an Stelle des Halogens in einen »acetontartigen Körper«, Aethylphenylsulfon, überzuführen³⁾. Indem Kalle zu dem Zwecke auf eine ätherische Lösung

¹⁾ Vergl. E. Erlenmeyer: Notizen; diese Berichte XIV, 1867.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Ueber benzylschweflige Säure. Ann. Chem. Pharm. CXIX, 153.