

496. Robert Otto und Adelbert Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinssäuren.

(Schluss.)

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. August.)

II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinssäuren.

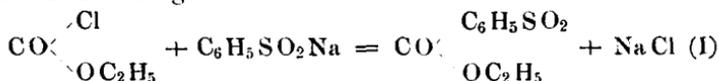
Nachdem der Eine von uns in einer früheren Abhandlung ¹⁾ dargelegt hat, dass die Verbindungen, welche durch Substitution von Alkoholradicalen an Stelle des Säurewasserstoffs der Sulfinssäuren, bei Wechselwirkung von sulfin-sauren Alkalisalzen und Alkylhaloïden, sich bilden, keineswegs, wie man hätte vermuthen sollen, Ester der Sulfinssäuren, sondern Sulfone darstellen, ergab sich die weitere Frage, ob es nicht möglich sei, die in Rede stehenden Säuren auf anderem Wege in die den Sulfonen isomeren zusammengesetzten Aether zu verwandeln. Schon ausgangs jener Abhandlung wurde mitgetheilt, dass bei Einwirkung von Salzsäure auf eine äthylalkoholische Lösung von Sulfinssäuren unter geeigneten Bedingungen muthmaasslich mit den Sulfonen gleich zusammengesetzte Körper entstünden, die, weil sie sich durch Aetzalkalien leicht in sulfin-saure Salze und Alkohol zerlegen liessen, nur als die Ester von Sulfinssäuren angesprochen werden könnten.

Wenn die damals in baldige Aussicht gestellten abschliessenden Mittheilungen über die Frage nach der Existenz solcher Derivate der Sulfinssäuren bislang nicht erfolgt sind, so ist dieses, abgesehen von äusseren Gründen, namentlich darauf zurückzuführen, dass es bei der Unbeständigkeit der Sulfinssäuren, der Leichtigkeit, womit sich diese Verbindungen oxydiren oder in Folge von Temperaturerhöhung, zumal bei Gegenwart von wasserentziehend wirkenden Substanzen, wie Salzsäure, in die sogenannten Disulfoxyde und Sulfonsäuren übergehen, nicht gelingen wollte, diejenigen Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter welchen sich die Esterificirung der in Rede stehenden Säuren ohne jede Bildung von Nebenproducten vollzieht. In keinem Falle wurden Producte erhalten, deren elementare Zusammensetzung mit der der gesuchten Ester völlig übereinstimmte, häufig aber solche, die nach ihrem chemischen Verhalten nur wesentliche Mengen dieser Verbindungen enthalten konnten, mitunter solche, die vorwiegend aus Disulfoxyden mit ganz untergeordneten Mengen der Ester bestehen mussten. In Hinblick auf diese Erfahrungen schien es angezeigt, mit

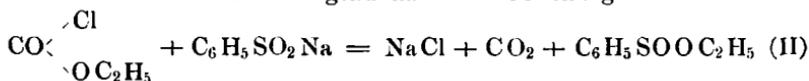
¹⁾ R. Otto, Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinssäuren; neue Synthese von Sulfonen. Diese Berichte XIII, 1272.

der Behauptung der Existenz der Sulfinssäureester erst nach dem Auffinden neuer, unterstützender Thatsachen hervortreten. Ein glücklicher Zufall hat zu solchen geführt.

Die von dem Einen von uns nachgewiesene interessante Spaltung der alkylsulfonirten Fettsäuren in kohlensaure Salze resp. Kohlensäure und Sulfone bei Einwirkung von Basen resp. schon beim Erhitzen für sich ¹⁾, eine Zerlegung, welche die genannten Säuren als die den Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen erscheinen lässt, legte die Frage nach dem Verhalten des niedrigsten Gliedes ihrer Reihe, der Phenylsulfonameisensäure, unter gleichen Bedingungen nahe. Als zu dem Zwecke zunächst der Aethyläther dieser Säure durch Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäther und benzolsulfinsaurem Natron dargestellt werden sollte, zeigte sich, dass wider Erwarten diese Verbindungen nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich nach der Gleichung:



auf einander reagierten, sondern dass dabei unter allen Umständen eine reichliche Kohlensäureentwicklung stattfand und unter gewissen Bedingungen ein Reactionsproduct entstand, welches, nach seinem Verhalten beim Erwärmen mit Kalilauge zu schliessen, wobei es sich leicht und völlig in Alkohol und sulfinsaures Salz spaltete, mit einiger Wahrscheinlichkeit als im Wesentlichen aus dem gesuchten Sulfinssäureäther bestehend angesprochen werden durfte ²⁾. Weitere Versuche, über welche im Nachstehenden berichtet werden soll, haben nun die Richtigkeit dieser Vermuthung bewiesen, d. h. unzweifelhaft dargethan, dass unter geeigneten Bedingungen Chlorkohlensäureäther und z. B. benzolsulfinsaures Natrium vorwiegend nach der Gleichung:



sich zu Chlornatrium, Kohlendioxyd und Benzolsulfinsäureäthyläther zersetzen, dass daneben aber immer der obigen Gleichung I gemäss eine gewisse Menge von Phenylsulfonameisensäureäthyläther resultirt.

A. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf benzolsulfinsaures Natrium.

Zur Darstellung des Estergemisches von Benzolsulfinsäureäther und Phenylsulfonameisensäureäther ³⁾ fügt man zweckmässig zu einem

¹⁾ R. Otto, Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Diese Berichte XVIII, 154.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Wir werden es im Folgenden in der Regel kurz »Estergemisch« nennen.

durch kaltes Wasser abgekühlten dünnen und gleichförmigen Brei von fein gepulvertem, reinem benzolsulfinsauren Natrium (oder Kalium) nach und nach in kleinen Antheilen die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthyläther und lässt dann unter zeitweiligem Umschütteln so lange stehen, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen und der Geruch nach unzersetztem Chlorkohlensäureester verschwunden ist, was etwa nach 6 Stunden der Fall sein wird. Hierauf setzt man zu der im Wesentlichen aus einer alkoholischen Lösung der entstandenen Ester und etwas freier Sulfinsäure mit suspendirtem Chlornatrium bestehenden Flüssigkeit soviel Wasser, dass alles Kochsalz in Lösung geht und das Estergemisch sich abscheidet. Die saure Reaction der Flüssigkeit beseitigt man demnächst durch Zusatz der eben erforderlichen Menge von kohlensaurem Natrium, schüttelt tüchtig durch und stellt zur Seite. Sobald die Ester sich in Gestalt eines klaren Oeles unter der nicht mehr milchig trüben, wässerigen Flüssigkeit abgeschieden haben, giesst man diese, soweit möglich, ab, nimmt jene in reinem Aether oder in reinem, niedrig siedenden Petroleumäther auf, schüttelt die so entstehenden Lösungen zur Entfernung der in der Regel darin enthaltenen kleinen Menge von freier Sulfinsäure — dem Producte einer geringen Zersetzung, welche der Sulfinsäureäther in der wässerigen Flüssigkeit stets erleidet — mit einer schwachen Lösung von Soda tüchtig durch, lässt bis zur völligen Scheidung der ätherischen von der wässerigen Flüssigkeit stehen, hebt jene dann ab, beseitigt den grössten Theil des Lösungsmittels im Wasserbade, anfangs durch Destillation, dann durch kurzes Erhitzen in einer offenen Schale und bringt das so resultirende Oel zur Entfernung der letzten Antheile von Wasser, Alkohol u. s. w. schliesslich in dünner Schicht ins Vacuum über Schwefelsäure.

Noch empfehlenswerther scheint es nach neueren Erfahrungen zu sein, das Estergemisch dem mit Wasser und kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzten Reactionsproducte sofort durch Aether oder Petroleumäther zu entziehen, ohne zuvor die Trennung der beiden Flüssigkeiten abzuwarten, und dann die wässrige thunlichst zu entfernen. Lässt man auf eine Lösung des sulfinsauren Salzes in einer reichlichen Menge von Alkohol den Chlorkohlensäureäther einwirken, so vollzieht sich die Reaction allerdings schneller als unter den oben angegebenen Bedingungen, wo das Salz grösstentheils sich nur suspendirt in der Flüssigkeit befindet, aber die grössere Menge von Alkohol, die hier zugegen ist, erfordert einen grösseren Zusatz von Wasser zur völligen Abscheidung des Estergemisches und die Aufklärung der milchigen Flüssigkeit erheischt auch eine längere Zeit, wodurch grössere Mengen des Productes verloren gehen. Das Estergemisch der mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung, ohne den grössten Theil derselben vorher zu entfernen, zu entziehen, kann

aber nicht empfohlen werden, weil dann in den Aether gleichzeitig grosse Mengen Alkohol eingehen, deren spätere völlige Entfernung Schwierigkeiten bereitet. Erwärmung ist bei der Darstellung aus mehrfachen Gründen sorgfältigst zu vermeiden. Bekanntlich setzen sich schon bei wenig erhöhter Temperatur Chlorkohlensäureäther und Alkohol zu Salzsäure und Kohlensäureäther um, so dass, wenn bei dem Zusammentreffen des Chlorkohlensäureäthers in Alkohol mit dem sulfinsauren Salze die Temperatur zu sehr steigt, das Product Kohlensäureäther enthalten wird. Durch die bei der Bildung dieses Aethers frei werdende Salzsäure wird natürlich eine äquivalente Menge von Sulfinsäure in Freiheit gesetzt, welche sich dann weiter in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegen kann. Endlich steigt die Gefahr der Rückersetzung des entstandenen Sulfinsäureäthers selbstverständlich mit der Zunahme der Temperatur ¹⁾. Die geringen Mengen von Kohlensäureäther, die sich etwa selbst dann bilden, wenn Temperaturerhöhung thunlichst vermieden wird, bleiben übrigens nicht in dem Estergemische, da sie sich, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, beim Erhitzen desselben in der offenen Schale, ja selbst schon beim Verweilen des Productes im Vacuumexsiccator, leicht verflüchtigen.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute muss man nicht nur die einzelnen Operationen thunlichst schnell auf einander folgen lassen, sondern darf auch nicht zu grosse Mengen von Chlorkohlensäureäther und sulfinsaurem Salze auf einmal anwenden. Bei Anwendung von 5 mal je 10 g des Salzes und der äquivalenten Menge Aether erhielten wir z. B. einmal 40, ein zweites Mal 42 g Ausbeute, statt 52 g, die nach der Theorie aus 50 g sulfinsaurem Natrium hätten entstehen müssen, wenn diese allein nach der oben mit II bezeichneten Gleichung mit dem Chlorkohlensäureäther in Wechselwirkung getreten wären ²⁾.

Die so erhaltenen Producte stellen wasserhelle oder schwach gelbliche, ziemlich dünnflüssige, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeiten dar, die schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, sich mit Alkohol, Aether, Benzol und auch mit Benzin in allen Verhältnissen mischen liessen und nicht unzersetzt destillirbar waren. Ihr Geruch erinnert ganz entfernt an schwefelhaltige, organische Verbindungen, ist aber gleichzeitig ein entschieden aromatischer und keineswegs unangenehmer.

Was nun den Verlauf der zwischen sulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther stattfindenden Reaction anbelangt, so erscheint

¹⁾ Der Aether der Phenylsulfonameisensäure erleidet durch Wasser, wie unten gezeigt werden wird, selbst bei höherer Temperatur und unter Druck keine Verseifung.

²⁾ Die Menge des stets und wahrscheinlich primär entstehenden Ameisensäureesters ist, wie unten gezeigt werden wird, nur eine geringe.

es am einfachsten, anzunehmen, dass zunächst die beiden Verbindungen gemäss der oben mit I bezeichneten Gleichung sich zu Chlornatrium und Phenylsulfonameisensäureester umsetzen und dass letzterer dann entsprechend Gleichung II grösstentheils unter Abspaltung von Kohlensäure in Sulfinssäureäther übergeführt wird. Wir sind jedoch weit davon entfernt, bestimmt zu behaupten, dass die Reaction thatsächlich so einfach verläuft, zumal es so nicht recht begreiflich erscheint, weshalb dann nicht der ganze Phenylsulfonameisensäureäther, sondern nur ein allerdings weit überwiegender Theil desselben, unter Kohlensäureverlust in den Aether der Sulfinssäure verwandelt werden solle. Nachdem C. Ulsch ¹⁾ gefunden hat, dass Chlorzink den Chlorkohlensäureäther in Kohlensäure, Chloräthyl, Salzsäure und Aethylen zerlegt, erscheint es nicht unmöglich, dass bei dem Zusammentreffen des Chlorkohlensäureäthers mit dem Sulfinssäuresalz ähnliche Contactwirkungen eine Rolle spielen. Die Entstehung der freien Sulfinssäure anlangend, so könnte diese aus der Verseifung eines Theiles des entstandenen Sulfinssäureäthers hervorgehen. Dass ein Theil jener Säure als ein Spaltungsproduct der bei der Verseifung des Phenylsulfonameisensäureäthers sich bildenden Phenylsulfonameisensäure auftreten solle, erscheint der bereits kurz erwähnten Thatsache gegenüber, dass diese Säure selbst beim Erhitzen mit Wasser unter Druck sich nicht unter Abspaltung von Kohlensäure zerlegt, mindestens sehr unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich. Freie Sulfinssäure und Chlorkohlensäureäther scheinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander zu reagiren, dagegen findet beim Eintragen von trockenem, benzolsulfin-saurem Natrium in eine Lösung von Chlorkohlensäureäther in wasserfreies Benzol interessanter Weise sofort lebhaft Gasentwicklung statt. Diese wird aber nach kurzer Zeit und lange bevor alles sulfin-saure Salz unter Bildung von Chlornatrium zerlegt ist, so mässig, dass nur mehr in sehr grossen Intervallen Gasblasen entweichen. Nach wochenlangem Stehen der Mischung traten noch solche Blasen auf, und selbst dann befand sich noch der grösste Theil des Sulfinssäuresalzes intact in der Flüssigkeit, neben unverändertem Chlorkohlensäureäther.

Analyse des Estergemisches.

Um nun das Verhältniss zwischen den beiden Estern in dem Producte der Einwirkung von sulfin-saurem Salz und Chlorkohlensäureäther zu bestimmen, wurde dasselbe der Elementaranalyse unterworfen. Wenn dadurch sein Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff festgestellt war, wurde eine bekannte Menge des gleichen Productes mit einem

¹⁾ Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink. Ann. Chem. Pharm. CCXXVI, 281.

Ueberschuss einer reinen und klaren wässrigen Lösung von Baryumhydroxyd in geschlossener Röhre 1—2 Stunden auf 100° erhitzt, wodurch sowohl der Aether der Benzolsulfinsäure als auch der der Phenylsulfonameisensäure eine Verseifung, das dabei aus letzterer entstehende phenylsulfonameisensaure Baryum aber sofort eine weitere Zerlegung in benzolsulfinsaures Baryum und Baryumcarbonat erfuhr (s. unten). Aus der Menge des Carbonates liess sich dann die Menge der Kohlensäure, hieraus die des Phenylsulfonameisensäureäthers in dem Gemische und demnächst auch die elementare Zusammensetzung desselben berechnen. Die Bestimmung der bei dem Erhitzen des Estergemisches mit Barytwasser auftretenden Kohlensäure geschah nach dem von P. Degener für die gleichzeitige Bestimmung von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wie auch von alkalischen Erden und deren Carbonaten empfohlenen Verfahren, titrimetrisch mittelst Normalsalzsäure und unter Anwendung von Phenacetolin als Indicator¹⁾. Die bei dem Absättigen der Barytlösung vom Anbeginn der Rosafärbung bis zum Eintritt der goldgelben Färbung erforderlichen Cubikcentimeter wurden als zur Neutralisation des vorhandenen Baryumcarbonats verbraucht angenommen. Zur weiteren Controle der so erhaltenen Resultate wurde auch die Menge der Kohlensäure festgestellt, welche bei der Darstellung jedes analysirten Präparats auftrat. Zu dem Zwecke brachten wir eine bekannte Menge völlig reinen, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, namentlich auch von Carbonat befreiten, benzolsulfinsauren Natriums unter Alkohol in einem kleinen Kölbchen, welches mit doppelt durchbohrtem Korke versehen war, in dessen einer Durchbohrung ein sog. Tropftrichter steckte, während die andere ein Röhrchen trug, das mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen enthielt, langsam — wie bei der Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten in einem der bekannten Apparate — mit einer äquivalenten Menge von Chlorkohlensäureäther zusammen. Nach einiger Zeit wurde dann die Kohlensäure durch trockne Luft deplacirt und aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Menge der ausgetretenen Kohlensäure entnommen. Die Differenz aus dieser und derjenigen Menge Kohlensäure, die hätte austreten müssen, wenn aller Chlorkohlensäureäther sich mit dem sulfinsauren Salze gemäss der obigen Gleichung II zu Kohlensäure, Chlornatrium und Sulfinsäureäther umgesetzt hätte, ergab dann begreiflich ebenfalls die Menge des gebildeten Phenylsulfonameisensäureesters und diese musste wenigstens annähernd mit der Menge übereinstimmen, welche aus dem Gewichte des bei der Zersetzung des Estergemisches mit Baryt resultirenden Baryumcarbonats zu berechnen war.

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1881, 357. J. A. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie XXI, 100.

Präparat No. I.

I. 0.3610 g gaben bei der Elementaranalyse 0.7137 g Kohlensäure und 0.1864 g Wasser = 54.1 pCt. Kohlenstoff und 5.74 pCt. Wasserstoff.

II. 2.0382 g verbrauchten nach dem Erhitzen mit Barytwasser 1 ccm Normalsalzsäure = 0.022 g Kohlensäure, entsprechend 0.107 g oder 5.25 pCt. Phenylsulfonameisensäureäthyläther. Hiernach sind in den 0.3610 g des zur Elementaranalyse benutzten Präparats 0.34205 g Benzolsulfinsäureäther und 0.01895 g Phenylsulfonameisensäureäther enthalten gewesen. Ein solches Gemisch hätte aber bei der Verbrennung 0.7433 g Kohlensäure und 0.1892 g Wasser liefern müssen, statt der nach I erhaltenen 0.7137 g Kohlensäure und 0.1864 g Wasser. Benzolsulfinsäureäthyläther enthält 56.5 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff, Phenylsulfonameisensäureäthyläther 50.5 pCt. Kohlenstoff und 4.7 pCt. Wasserstoff.

III. 10 g benzolsulfinsaures Natrium und 6.5 g Chlorkohlensäureäther gaben 2.5 g Kohlensäure, statt, Gleichung II entsprechend, 2.68 g Kohlensäure. Es waren demnach 0.18 g Kohlensäure zur Bildung von Phenylsulfonameisensäure verwandt, wonach das Gemisch 6.71 pCt. dieser Verbindung enthalten müsste gegenüber 5.25 pCt., d. i. die aus Versuch II sich ergebende Menge.

Präparat No. II.

I. 0.3763 g gaben 0.723 g Kohlensäure und 0.1940 g Wasser = 52.40 pCt. Kohlenstoff und 5.73 pCt. Wasserstoff.

II. 1.9873 g verbrauchten nach dem Erhitzen mit Barytwasser 1.3 ccm Normalsalzsäure = 0.0286 g Kohlensäure, entsprechend 0.1391 g oder 6.9 pCt. Phenylsulfonameisensäureäther. Hiernach bestanden die 1.9873 g des analysirten Präparates aus 0.35033 g Benzolsulfinsäureäther und 0.02597 g Phenylsulfonameisensäureäther. Ein solches Gemisch hätte aber 0.7711 g Kohlensäure und 0.1964 g Wasser bei der Elementaranalyse liefern müssen, statt der nach I erhaltenen 0.723 g Kohlensäure und 0.1940 g Wasser.

III. 10 g benzolsulfinsaures Natrium und 6.5 g Chlorkohlensäureäther gaben 2.48 g Kohlensäure (statt 2.68). Zur Bildung von Phenylsulfonameisensäureester waren demnach 0.2 g Kohlensäure verwandt, wonach das Gemisch 7.4 pCt. dieser Verbindung enthalten musste, gegenüber den aus II sich ergebenden 6.9 pCt.

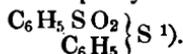
Präparat No. III.

10 g benzolsulfinsaures Natrium und 6.5 g Chlorkohlensäureester gaben 2.508 pCt. Kohlensäure, entsprechend 0.838 g Phenylsulfonameisensäureester oder 6.4 pCt.

Verhalten des Estergemisches bei der Verseifung.

Gegen Wasser ist das Product der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf benzolsulfinsaures Natrium, welches sich nach den bisherigen Erfahrungen bei Ausschluss von Wasser im geschlossenen Gefässe unbegrenzt zu halten scheint, sehr unbeständig. Lässt man dasselbe in flacher Schicht an der Luft stehen, so reicht schon deren Feuchtigkeit hin, um binnen kurzer Zeit eine Zersetzung zu veranlassen. Bereits nach wenigen Stunden reagirt das Präparat sauer, röthet anfangs Lakmuspapier und bleicht es schnell, enthält also freie Sulfinsäure und in der Regel ist es bald in eine Krystallmasse verwandelt, die im Wesentlichen aus Benzolsulfinsäure besteht.

Dass das in Rede stehende Product ein Gemisch von Phenylsulfinsäureäther und Phenylsulfonameisensäureäther ist, das ergibt sich nun weiter mit voller Sicherheit aus seinem Verhalten bei der Verseifung, anfangs mit Wasser und demnächst mit Alkalien. Ungefähr 15 g des oben mit II bezeichneten Präparates wurden unter Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser im Oelbade auf etwa 100° am Rückflusskühler so lange erwärmt, bis die von dem unlöslichen Zersetzungsproducte — in der Wärme ein gelbliches Oel (Ö) — abgossene wässrige Flüssigkeit (F) bei weiterem Erhitzen keine Trübung mehr erfuhr, was nach 6 Stunden ungefähr der Fall war. Das von (F) getrennte Oel (Ö) wurde einige Male mit Wasser gewaschen und dann kalt gestellt. Es erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch und bestand aus Benzoldisulfoxyd, dem Phenyläther der Thiophenylsulfonsäure:



Dem entsprechend bildet es, aus Alkohol umkrystallisirt, ansehnliche, bei 45° schmelzende Krystalle, die leicht in Weingeist, Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich waren und beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung benzolsulfinsaures Zink und Zinkphenylmercaptid, beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge aber unter Hinterlassung von bei 60—61° schmelzendem Phenyldisulfid eine Flüssigkeit gaben, welche, nach der Entstehung von Thiophenol bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure zu schliessen, Benzolsulfinsäure enthielt.

Die von dem Benzoldisulfoxyde getrennte wässrige Flüssigkeit (F) wurde nun der Destillation unterworfen. Das erste Destillat enthielt reichliche, schon durch den Geruch erkennbare Mengen von Aethylalkohol, die durch Ueberführung in Essigsäure mit chromsaurem

¹⁾ Vergl. R. Otto: Synthese von Aethern der Thiosulfonsäuren, diese Berichte XIII, 1282; derselbe: Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde, diese Berichte XV, 121.

Kalium und Schwefelsäure, sowie mittelst der Jodoformreaction nachgewiesen werden konnten. Die rückständige, wässrige Flüssigkeit (F'), welche stark sauer reagirte, wurde nun nach Uebersättigung mit Kalilauge bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 105° erwärmt und dann in Wasser aufgenommen. Die Lösung enthielt benzolsulfonsaures Kalium und geringe Mengen von Benzolsulfinsäuresalz. Dem entsprechend gab schon ein Pröbchen derselben beim Behandeln mit Zink und Salzsäure sofort sehr deutlich den charakteristischen Geruch nach Phenylsulhydrat. Zur Isolirung der beiden Salze wurde die Lösung nach der Behandlung mit Kohlensäure, zur Ueberführung des freien Alkalis in Carbonat, zur Trockne gedunstet und dann der Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol erschöpft. Aus der weingeistigen Lösung wurden zunächst selbst in heissem Alkohol nur schwierig lösliche weisse Blättchen von benzolsulfonsaurem Kalium (I) und aus der letzten Mutterlauge dieser in Alkohol weit leichter lösliche Krystalle von benzosulfinsäurem Kalium (II) erhalten.

I. 0.2695 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1175 $\text{K}_2\text{SO}_4 = 19.6$ pCt. $\text{Ka} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{KaSO}_3$, erfordert 19.9 pCt. Ka .

II. 0.2400 g des durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigten und bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1170 $\text{K}_2\text{SO}_4 = 21.8$ pCt. Kalium.

Der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{KaSO}_2$ entsprechen 21.7 pCt. Kalium.

Ein zweiter unter Anwendung von 12 g des oben mit I bezeichneten Präparates und unter denselben Bedingungen angestellter Versuch führte zu gleichen Resultaten.

Diese Versuchsergebnisse lassen sich ungezwungen nur durch die Annahme erklären, dass das Product der Wechselwirkung von benzosulfinsäurem Natrium und Chlorkohlensäureäther ein Gemisch von Benzosulfinsäureäthyläther mit kleinen Mengen von Phenylsulfonameisensäureäthyläther ist. Wird ein solches Gemisch mit Wasser erhitzt, so werden beide Ester verseift; es entstehen Aethylalkohol, Benzosulfinsäure und Phenylsulfonameisensäure, von welchen die letztere unzersetzt bleibt, während die Benzosulfinsäure jedoch die bekannte weitere Zersetzung in Benzoldisulfoxyd und Benzosulfonsäure erfährt¹⁾. Wird die wässrige Flüssigkeit (F') nach Beseitigung des Disulfoxyds nun mit Kali übersättigt und eingedampft, so erleidet das Kaliumsalz der Phenylsulfonameisensäure die Zersetzung, welche der Eine von uns kürzlich für die höheren Glieder der Reihe nach-

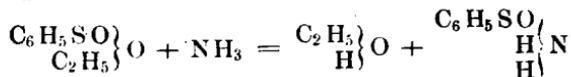
¹⁾ Vergl. z. B. R. Otto: Ueber einige Derivate des Benzols und Toluols. Ann. Chem. Pharm. 145, 317 und C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds. Diese Berichte X, 2181.

gewiesen hat¹⁾, es zerfällt in Carbonat und in das niedrigste, den Aldehyden und nicht mehr den Ketonen vergleichbare aromatische Sulfon, in das Hydrür der Gruppe $C_6H_5SO_2$, die Benzolsulfinsäure. Der Verdampfungsrückstand jener Flüssigkeit muss demnach, übereinstimmend mit den Versuchsergebnissen, neben benzolsulfonsaurem Kalium, das Kaliumsalz jener Säure in geringer Menge enthalten. Die nach der Verseifung des Estergemisches und der Beseitigung des Benzoldisulfoxydes in der wässrigen Flüssigkeit (F') neben Benzolsulfonsäure aus den angegebenen Gründen unzweifelhaft anzunehmende Phenylsulfonameisensäure selbst haben wir nicht zu isoliren versucht. Zu ihrer Charakterisirung vermögen wir aber noch, ohne sie gesondert in Händen gehabt zu haben, mitzuthellen, dass sie sich verhältnissmässig in Kohlensäure und Benzolsulfinsäure spaltet. Wir glauben daraus entnehmen zu dürfen, dass das Estergemisch selbst bei dem Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 110^0 keine Spur von Kohlensäure lieferte. In dieser Hinsicht gleicht die freie Phenylsulfonameisensäure einigermaassen den analog constituirten α -Ketonensäuren, die bekanntlich, wie z. B. die Brenztraubensäure (Acetylameisensäure), in freiem Zustande sehr beständige Verbindungen darstellen²⁾.

Beim Erwärmen mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge wird das Estergemisch innerhalb kurzer Zeit völlig gelöst, indem als Verseifungsproducte ausser Aethylalkohol kohlen-saures und benzolsulfinsäures Salz entstehen.

Verhalten des Estergemisches gegen alkoholisches Ammoniak.

Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak konnte der in dem Estergemische enthaltene Aether der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:



in Ammoniak und das Amid der Sulfinsäure übergeführt werden. Der

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Die den β -Ketonensäuren (z. B. der Acetylessigsäure) vergleichbare Phenylsulfonacetsäure und Paratolylsulfonacetsäure zerfallen (vergl. die mehrfach citirte Abhandlung in diesen Berichten XVIII, 154) beim Erhitzen, analog jenen Ketonensäuren leicht in Kohlensäure und Methylphenylketon, resp. Aethylphenylketon. Alkylsulfonirte Fettsäuren, welche in die Kategorie der den γ -Ketonensäuren vergleichbaren schwefelhaltigen Verbindungen gehören, sind unseres Wissens nach nicht bekannt. Der Aether der einfachsten derartigen aromatischen Säure, der β -Phenylsulfonpropionsäure, wird sich aus dem Aether der β -Chlorpropionsäure, $CH_2Cl-CH_2-COOC_2H_5$, und benzolsulfinsäurem Natrium darstellen lassen.

Versuch, bei welchem das Aethergemisch mit dem mehrfachen Volumen einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol mehrere Stunden, das eine Mal auf 100°, ein anderes Mal auf ungefähr 110° im geschlossenen Rohre erhitzt wurde, hat aber ergeben, dass das Ammoniak unter diesen Umständen sich wie eine Base verhält, d. h. den Sulbinsäureester in sulbinsaures Ammon und Alkohol verwandelt. Bei beiden Versuchen blieb jedoch noch ein namhafter Theil des angewandten Esters unverändert und liess sich aus der alkoholischen Lösung nach dem Verjagen des grössten Theils des Ammoniaks und des Lösungsmittels durch Zusatz von Wasser fällen. Die von dem unverändert gebliebenen Producte getrennte wässrige Flüssigkeit verhielt sich völlig wie eine Lösung von benzolsulbinsaurem Ammon.

Verhalten des Estergemisches gegen Wasserstoff
in statu nascendi.

10 g des Estergemisches wurden unter beiläufig dem dreifachen Gewichte Wasser ungefähr 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam in Berührung gelassen, wonach die entstandene alkalische Flüssigkeit (F) von dem Quecksilber und unverändertem Amalgam, sowie von einem darin suspendirten krystallinischen Körper (S) getrennt und der Destillation unterworfen wurde. In dem Destillate liessen sich reichliche Mengen Aethylalkohol z. B. mittelst der Jodoformreaction nachweisen. Thiophenol war darin nicht oder höchstens in Spuren enthalten. Der Destillationsrückstand enthielt benzolsulbinsaures Salz. Er wurde mit Salzsäure übersättigt und die dadurch abgeschiedene Sulbinsäure in Baryumsalz verwandelt.

1.0055 g des so erhaltenen lufttrocknen Salzes gaben 0.560 BaSO₄ = 32.7 pCt. Baryum.

Das benzolsulbinsaure Baryum krystallisirt ohne Krystallwasser und enthält nach Formel (C₆H₅SO₂)₂Ba 32.7 pCt. Baryum.

Der in (F) suspendirte krystallinische Körper (S) erwies sich als Phenyldisulfid. Er krystallisirte aus Alkohol leicht in weissen, bei 60° schmelzenden Nadeln, die in heisser concentrirter Schwefelsäure sich mit schön Indigblauer Färbung auflösten, beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung leicht in Zinkphenylmercaptid übergeführt wurden, woraus Salzsäure das an seinem charakteristischen Geruche und den sonstigen Eigenschaften zu erkennende Thiophenol in Freiheit setzte. Hiernach wurden die Ester unter den angegebenen Bedingungen durch nascirenden Wasserstoff unter Bildung von Phenyl-disulfid, benzolsulbinsaurem Natrium, Aethylalkohol und wohl auch kohlen-saurem Natrium reducirt. Ebenso wirkte Natriumamalgam in alkoholischer Lösung auf das Estergemisch ein, während bei Einwirkung

von Zink und Salzsäure auf eine Lösung desselben in Alkohol fast sofort deutlicher Geruch nach Phenylsulphydrat auftrat. Nach einiger Zeit konnte eine namhafte Menge dieser Verbindung von der Flüssigkeit abdestillirt werden. Demnach scheint mindestens das Säureradical des Phenylsulfinsäureäthers des Gemisches in saurer Flüssigkeit durch nascirenden Wasserstoff sofort zu Phenylsulphydrat reducirt zu werden ¹⁾).

B. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *p*-toluolsulfinsäures Natrium.

Paratoluolsulfinsäures Natrium und Chlorkohlensäureäthyläther verhalten sich gegeneinander wie benzolsulfinsäures Natrium und Chlorkohlensäureester, d. h. sie zersetzen sich in alkoholischer Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Kohlensäureentwicklung zu Chlornatrium, Sulfinsäureäther und etwas Tolylsulfonameisensäureäther, wie auch freier Toluolsulfinsäure. Bei der Darstellung und Isolirung des Estergemisches wurde genau so verfahren wie bei der des Gemisches der Ester der entsprechenden Phenylverbindungen. Das so und ungefähr in gleicher Ausbeute als diese resultirende Präparat stellte ein in Wasser unlösliches, farbloses oder schwach gelbliches Oel dar, das sich nicht unzersetzt destilliren liess, schwerer als Wasser war, sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Benzin mischen liess, eigenthümlich aromatisch, an schwefelhaltige Verbindungen erinnernd, aber nicht unangenehm roch, in völlig schliessenden Gefässen sich anscheinend unbegrenzt hielt, beim Stehen an der Luft aber, wie das Gemisch der Ester der entsprechenden Phenylverbindungen, bald saure Reaction annahm und zu einem Krystallbrei von *p*-Toluolsulfinsäure erstarrte.

I. 0.4423 g des Estergemisches gaben bei der Elementaranalyse 0.8996 Kohlensäure und 0.2346 Wasser = 55.5 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasser. Toluolsulfinsäureäthyläther verlangt 58.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff und Tolylsulfonameisensäureäthyläther 52.6 pCt. Kohlenstoff und 5.3 pCt. Wasserstoff.

II. 2.102 g verbrauchten nach dem Erhitzen mit Barytwasser 1.2 ccm Normalsalzsäure, entsprechend 0.0264 g oder 6.5 pCt. Tolylsulfonameisensäureäthyläther. Hiernach kamen zur Verbrennung 0.41355 Tolylsulfinsäureäther und 0.02875 Tolylsulfonameisensäureäther, welche 0.9454 Kohlensäure und 0.2511 Wasser hätten geben müssen, statt nach I 0.8996 Kohlensäure und 0.2346 Wasser.

¹⁾ Benzolsulfinsäure wird in alkalischer Flüssigkeit durch nascirenden Wasserstoff sehr langsam zu Sulphydrat reducirt, leicht dagegen in saurer.

Die Mengen der bei der Wechselwirkung von toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther in Alkohol auftretenden Kohlensäure haben wir nicht noch besonders festgestellt, weil dieses uns überflüssig erschien.

Dass das in Rede stehende Reactionsproduct ein Gemisch der beiden genannten Ester darstellt, wird weiter durch sein Verhalten bei der Verseifung anfangs mit Wasser, dann mit Kalilauge unterstützt. Erhitzt man das Gemisch mit Wasser am Rückflusskühler einige Zeit, so werden beide Ester verseift, während die dabei neben Alkohol entstehende Tolylsulfonameisensäure keine weitere Veränderung erleidet, wird die aus der Verseifung des Toluolsulfinsäureesters hervorgehende Sulfinsäure in Paratoluoldisulfoxyd und Paratoluolsulfonsäure übergeführt¹⁾. Dampft man die von dem unlöslichen Disulfoxyde durch Filtration getrennte und von dem Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Kalilauge ein, so zersetzt sich dann das Salz der Tolylsulfonameisensäure in Carbonat und Tolylsulfinsäure.

Die Trennung und Nachweisung der in dem Filtrate von dem Toluoldisulfoxyd enthaltenen beiden Säuren geschah mittelst der Kaliumsalze, wie oben bei dem entsprechenden Versuche mit dem Estergemisch aus benzolsulfinsaurem Natrium u. s. w. angegeben wurde.

0.2820 g des so erhaltenen paratoluolsulfonsauren Kaliums gaben 0.1175 $K_2SO_4 = 18.7$ pCt. Kalium. Die Formel $C_7H_7KaSO_3$ erfordert 18.8 pCt.

Aus dem Kaliumsalze der Sulfinsäure wurde mit Salzsäure die freie Sulfinsäure in den charakteristischen atlasglänzenden Blättchen gefällt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 85° schmolzen und durch Zink und Salzsäure schnell zu bei 42—43° schmelzendem Sulphydrat reducirt wurden²⁾.

Das Paratoluoldisulfoxyd, welches als secundäres Zersetzungsproduct der Sulfinsäure neben der Paratoluolsulfonsäure auftrat, stellte, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schön ausgebildete, bei 74—75° schmelzende Krystalle dar und wurde beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung schnell in toluolsulfinsaures Zink und Zinktolylmercaptid übergeführt. Das aus letzterem abgeschiedene Sulphydrat gab beim Stehen mit wässerigem Ammoniak bei 41° schmelzendes Disulfid.

¹⁾ Vergl. a. a. O. und R. Otto und M. v. Gruber: Ueber die toluolschweflige Säure. Ann. Chem. Pharm. 145, 12.

²⁾ Paratoluolsulfinsaures Kalium soll mit 1 Molekül Krystallwasser (8.5 pCt.) krystallisiren; das bei dieser Gelegenheit von uns erhaltene, aus absolutem Alkohol abgeschiedene und reine Salz enthielt, heilanzig gesagt, nur 2.1 pCt. Wasser.

C. Bildung der Sulfinsäureester aus Sulfinsäuren und Alkohol.

Dass unter leider nicht genau eruirten Umständen aus Sulfinsäuren, wenn man deren Lösung in Alkohol mit Salzsäure behandelt, Producte entstehen, die nach ihrer Zusammensetzung, wie nach ihrem chemischen Verhalten, nur als die Ester jener Säuren angesehen werden können, haben wir schon oben erwähnt. Dem, was wir an jener Stelle in dieser Hinsicht mitgetheilt haben, fügen wir noch hinzu, dass die Esterificirung der Sulfinsäuren nur bei etwas erhöhter Temperatur sich in einem einigermaassen befriedigenden Grade zu vollziehen scheint, so dass man zweckmässig in die alkoholische Lösung der Säuren das Salzsäuregas ohne abzukühlen einleitet; war die Lösung der Sulfinsäure nicht zu concentrirt¹⁾, so wurden wiederholt Producte erhalten, die in einer concentrirten Kalilauge beim Erwärmen leicht und völlig oder nur unter Hinterlassung von sehr wenig Disulfid löslich, also frei oder so gut wie frei von Disulfoxyd waren²⁾. Da in der alkalischen Flüssigkeit nur sulfinsaures Salz und Alkohol nachweisbar waren, so können die Producte nur aus Sulfinsäureestern bestanden haben.

So wurden z. B. bei einem Versuche, bei welchem 20 g Toluolsulfinsäure in 100 g 90procentigen Alkohols gelöst, dann nach Einleiten von aus 100 g Chlornatrium entwickelter Salzsäure etwa noch $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade erhitzt wurden, 12 g eines durch Kalilauge völlig verseifbaren Productes von den Eigenschaften des Estergemisches aus toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther erhalten. Das Product enthielt 59.7 pCt. Kohlenstoff und 6.8 pCt. Wasserstoff statt 58.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff, die die Formel $\left. \begin{matrix} C_7H_7SO \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} O$ verlangt. Dieses Product veränderte sich an der Luft schnell, nahm saure Reaction an und verwandelte sich zunächst in eine wesentlich aus freier Toluolsulfinsäure bestehende Krystallmasse. Beim Erhitzen mit Wasser resultirte eine Lösung von Alkohol und Toluolsulfonsäure, neben unlöslichem Toluoldisulf-

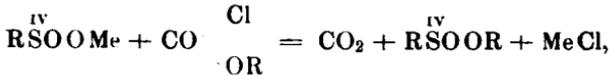
¹⁾ In einer hinreichenden Menge Alkohol lässt sich die Benzolsulfinsäure wie die Toluolsulfinsäure, deren wässrige Lösung sich beim Erhitzen schnell in Folge der Bildung von Disulfoxyd trübt, stundenlang erhitzen, ohne Zersetzung zu erfahren. Beim Sieden einer Lösung, z. B. von 10 g der Benzolsulfinsäure in 70 g Alkohol während 12 Stunden war keine wägbare Menge Disulfoxyd entstanden, nur sehr wenig des schon wiederholt von dem Einen von uns als Zersetzungsproduct der Sulfinsäure beobachteten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslichen weissen Körpers.

²⁾ Phenyldisulfoxyd ist in concentrirter Kalilauge nicht löslich, es erleidet beim Erwärmen damit eine Zersetzung, wobei unlösliches Disulfid ontsteht. Analog verhält sich die entsprechende Paratolylverbindung.

oxyd. Beim Eintragen in eine Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure bildete sich sofort Toluolsulhydrat. Bei anderen, anscheinend unter nicht abweichenden Bedingungen angestellten Versuchen war die Ausbeute eine viel schlechtere oder es resultirten Gemische von Toluolsulfinsäureäther mit wechselnden Mengen von Toluoldisulfoxyd; auch Producte, worin nach ihrem chemischen Verhalten Toluolsulfonsäureäther angenommen werden durfte, wurden erhalten. Analoge Resultate wurden bei den gleichen Versuchen der Esterificirung der Benzolsulfinsäure erhalten, nur waren hier, wohl in Folge der geringeren Beständigkeit der Sulfinsäure, die Ergebnisse noch wechselndere und die Ausbeuten ungünstigere.

Theoretische Schlussfolgerungen.

Aus den im Vorstehenden erörterten Thatsachen darf man mit Sicherheit entnehmen, dass die Sulfinsäuren, wenn deren Alkalisalze mit Chlorkohlensäureäthern in Wechselwirkung treten, gemäss der Gleichung:



worin R ein einwerthiges Alkyl, Me ein Alkalimetallatom bedeutet, in Verbindungen übergeführt werden, die nach ihrem chemischen Verhalten, namentlich bei der Verseifung zu schliessen, wobei sie sich unter Wasseraufnahme in Alkohole und Sulfinsäuren spalten, nur als zusammengesetzte Aether dieser Säuren aufgefasst werden können, und dass die gleichen Verbindungen sich aus den Sulfinsäuren und Alkoholen unter Mitwirkung z. B. von Salzsäure bilden.

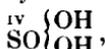
Da nun die Sulfinsäuren, wie in der ersten dieser ihre Constitutionsfrage behandelnden Abhandlungen gezeigt wurde, sich mittelst einer anderen einfachen Reaction, bei Wechselwirkung ihrer Alkalisalze mit Alkylhaloiden, in die jenen Estern isomeren Sulfone verwandelt werden, so erscheint es gerechtfertigt, die Sulfinsäuren ebenso wohl als Hydroxyde einwerthiger Radikale: RSO mit 4 werthigem Schwefelatom, demnach als der allgemeinen Formel:



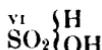
entsprechende Verbindungen zu betrachten, wie auch als Hydrüre einwerthiger Radikale RSO₂ mit 6 werthigem Schwefelatom, somit als Körper, deren Structur durch die allgemeine Formel:



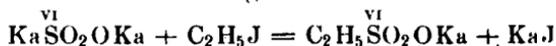
dargestellt werden kann. Als wirklichen Säuren correspondirende Verbindungen, als Derivate der Schützenberger'schen hydroschwefligen Säure, erscheinen sie in Anbetracht der Leichtigkeit, womit sich ihr Säurewasserstoff gegen Metalle austauschen lässt, sowie ganz besonders im Lichte der in dieser Abhandlung niedergelegten Thatsachen, wonach sie sich durch einfache Vorgänge in den zusammengesetzten Aethern durchaus vergleichbare Verbindungen überführen lassen. Als den Aldehyden vergleichbare Hydrüre einwerthiger Radikale mit 6 werthigem Schwefelatom, als die Aldehyde der Sulfonsäuren, erscheinen sie dagegen u. A. bei ihrer Bildung aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren mittelst Natriumamalgam oder Zinkstaub, wie bei ihrer Ueberführung in die Sulfone, Verbindungen, die beide nach unseren heutigen Anschauungsweisen, als Derivate der Schwefelsäure, den Schwefel als hexavalentes Atom enthalten. So verhalten sich denn die Salze der organischen Sulfinsäuren ähnlich wie die Salze der schwefligen Säure, die bekanntlich bei gewissen Reactionen als Derivate der sogen. symmetrischen schwefligen Säure:



bei anderen Reactionen hingegen als Abkömmlinge der sogen. unsymmetrischen schwefligen Säure:



auftreten. Wie ein Salz der letzteren Säure, der Hydrosulfonsäure, reagirt das Kaliumsulfit mit Alkyljodiden, z. B. mit Jodäthyl, wo bekannter Maassen nach Gleichung:



das Kaliumsalz der Aethylsulfonsäure entsteht.

Es ist von mehreren Seiten z. B. von E. v. Meyer¹⁾, von diesem namentlich im Hinblick auf die bei Entstehung von äthylsulfonsaurem Kalium aus Jodäthyl und schwefligsaurem Kalium supponirte Umsetzung, die Vermuthung ausgesprochen worden, dass bei Einwirkung von Alkyljodiden auf sulfinsaure Salze zunächst die Ester und aus diesen intermediären Verbindungen dann erst durch molekulare Umlagerung die isomeren, stabilen Sulfone entstanden. Wenn schon die Thatsache, dass, soweit unsere Erfahrungen reichen, weder spontan, noch durch Wärmezufuhr, noch durch chemische Agentien die Ester der Sulfinsäuren in Sulfone oder Derivate dieser Verbindungen übergehen, und dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther z. B. auf eine alkoholische Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium wohl Zersetzungs-

¹⁾ Vergl. die zweite von ihm bearbeitete Auflage des Lehrbuchs der organischen Chemie von Kolbe, Bd. II, S. 1146.

producte des Benzolsulfinsäureäthers, niemals aber Aethylphenylsulfon entsteht, nicht zu Gunsten jener Annahme spricht, so dürfte diese wohl dadurch völlig hinfällig werden, dass in alkoholischer Lösung Jodäthyl oder Bromäthyl und benzolsulfinsaures Natrium sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch begreiflich viel langsamer, als bei erhöhter, unter Bildung von Aethylphenylsulfon umsetzen, dass aber dabei keine Spur von Benzolsulfinsäureäther entsteht, und dass die Flüssigkeit, nach Ablauf der Reaction keine nennenswerthe Menge von freier Sulfinsäure, wenn überhaupt solche enthält. Bei der Leichtigkeit, mit der sich der Sulfinsäureester in seine Componenten zersetzt, und bei dem langsamen Verlaufe der Reaction hätte etwa entstandener Sulfinsäureester mindestens grösstentheils wieder in Alkohol und Sulfinsäure zerfallen und demnach in der Flüssigkeit schliesslich eine reichliche Menge freier Sulfinsäure enthalten sein müssen, was, wie gesagt, nicht der Fall war.
