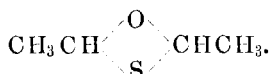


Stunden fast vollständig. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich, siedet unzersetzt bei 166—168°, und scheidet mit Silbernitrat und Platinchlorid sofort Schwefelmetalle ab. Dagegen giebt sie mit Quecksilberchlorid einen weissen, amorphen Niederschlag.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wurde die Verbindung nicht entschwefelt, liefert aber mit Kalilauge Aldehydharz und Schwefelkalium. Ihre Constitutionsformel scheint demnach die folgende zu sein:



382. Robert Otto: Ueber den Benzolsulfonsäurephenyläther und den Paratoluolsulfonsäurephenyläther.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bevor mir die Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde aus den Halogenverbindungen von Alkylen und den Alkalisalzen von Thio-sulfonsäuren gelang¹⁾, habe ich mit C. Pauly u. A.²⁾ vergeblich versucht, den Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure wie den der Parathio-toluolsulfonsäure aus den gleichen Aethern der entsprechenden Sulfonsäuren durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid darzustellen. Da diese letzteren Ester meines Wissens bislang nicht beschrieben worden sind, so möge eine kurze Mittheilung über deren Darstellung und Eigenschaften hier Platz finden.

I. Benzolsulfonsäurephenyläther.

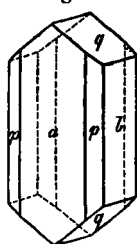
Man erhält die Verbindung leicht und in fast theoretischer Menge, wenn man molekulare Mengen von Phenolnatrium und Benzolsulfonchlorid in Benzol auf einander unter gelindem Erwärmen so lange

¹⁾ Diese Berichte XV, 121.

²⁾ R. Otto und C. Pauly: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogenannten Disulfoxyde des Benzols und Toluols. Diese Berichte XI, 2070.

einwirken lässt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Säurechlorids nicht mehr erkennen lässt, hierauf mit Wasser schüttelt und die Benzollösung nach dem Abheben von der wässrigen Kochsalzlösung zur Verdunstung bringt. Der Ester hinterbleibt dann in der Regel als ein Oel, welches in der Kälte mehr oder weniger leicht zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol; aus letzterem scheidet er sich in der Kälte in ansehnlichen, fettglänzenden Krystallen ab (vergl. Fig. 1), deren Schmelzpunkt schon bei 34—35° liegt.

Fig. 1.



Ueber die krystallographischen Eigenschaften hat mir Hr. Dr. Köbig auf Grund seiner in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Groth vorgenommenen Messungen Folgendes gütigst mitgetheilt:

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6847 : 1 : 0.8576.$$

Combination: $a(100) \propto \bar{P} \infty$, darnach tafelförmig, $b(010) \propto \bar{P} \infty$, $p(110) \propto P$ schmal, $q(011) \bar{P} \propto$.

$$(110) (\bar{1}\bar{1}0) \quad *68^\circ 48'$$

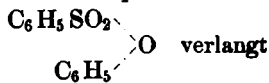
$$(011) (010) \quad *49^\circ 23'$$

$$(011) (110) \quad 68^\circ 36', \quad \text{berechnet } 68^\circ 25'.$$

Spaltbar nach $a(100)$ vollkommen.

Optische Axenebene $a(100)$.

0.320 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung 0.7019 g Kohlensäure und 0.1296 g Wasser, entsprechend 61.3 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff. Die Formel



61.5 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff.

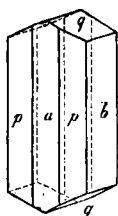
Wasser verseift den Aether unter gewöhnlichem Drucke nicht, durch siedende Kalilauge wird er aber, wenn auch nicht gerade leicht, in seine Componenten zerlegt. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak während einiger Stunden im geschlossenen Rohre auf 200° hatte er keine Veränderung erfahren.

II. Paratoluolsulfonsäurephenyläther.

Dieser Ester ist ebenso leicht wie der Benzolsulfonsäureäther aus dem Chlorid der Paratoluolsulfonsäure und Phenolnatrium durch Erhitzen molekularer Mengen derselben in Benzol darzustellen. Er ist in Wasser unlöslich und löst sich reichlich, aber weit weniger als die

entsprechende Benzolverbindung in Aether, Benzol und Alkohol auf. Aus einer Lösung in letzterem krystallisirt er ausnehmend leicht in ansehnlichen, weissen, stark glänzenden, bei 94—95° schmelzenden Nadeln (vergl. Fig. 2), über deren krystallographische Eigenschaften mir Hr. Dr. Köbig Nachstehendes auf Grund seiner Untersuchungen mitgetheilt hat:

Fig. 2.



»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.2894 : 1 : 0.4759.$$

Beobachtete Formen: $a(100) \infty \bar{P} \infty$, $b(010) \infty \check{P} \infty$,
 $p(110) \infty P$, $q(001) \check{P} \infty$.

Die Krystalle sind stets nach der Verticalaxe verlängert, aber theils nach a, theils nach b tafelartig.

| Kantenwinkel | Beobachtet | Berechnet |
|-----------------------------|------------|-----------|
| (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) | *33° 14' | — |
| (011) ($0\bar{1}1$) | *50° 54' | — |
| (011) (110) | 83° 5' | 82° 56'. |

Optische Axenebene $a(100) \infty \bar{P} \infty . c$

0.200 g der Verbindung gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0.1849 Baryumsulfat = 12.7 pCt. Schwefel. Die Formel $C_7H_7SO_2$.

C_6H_5 O verlangt 12.9 pCt. Schwefel.

Gegen Wasser, alkoholisches Ammoniak und auch gegen Kalilauge verhält sich der Toluolsulfonsäureester wie die entsprechende Benzolverbindung.

Schliesslich mögen hier noch die schon vor geraumer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Groth von Hrn. Dr. Köbig gewonnenen Resultate der krystallographischen Messungen des Kaliumsalzes der Paratoluolsulfonsäure und des Chloranhydrids derselben Säure einen Platz finden.

Paratoluolsulfosaures Kalium (vergl. Fig. 3 u. 4).

Rhombisch. $a : b : c = 0.8639 : 1 : 3.2372$.

Beobachtete Formen $p(110) \infty P$, $c(001) \infty P$, $q(011) \check{P} \infty$.

Fig. 3.

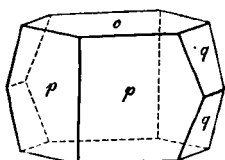
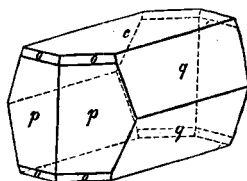


Fig. 4.



Ausbildung zum Theil kurz, zum Theil langprismatisch durch Vorherrschen von p, oder verlängert nach der Brachydiagonale (Fig. 4); p und q sind stark horizontal gestreift.

| | | |
|-----------------------------|----------|-----------------------------------|
| (110) ($\bar{1}\bar{1}0$) | *81° 39' | |
| (011) (0 $\bar{1}\bar{1}$) | *34° 29' | |
| (011) (110) (appr.) | 50° 25' | berechnet 51° 20 $\frac{1}{2}$ '. |

Spaltbar c (001) vollkommen, q (011) und a (100) deutlich.
Optische Axenebene a (100), 1. Mittellinie Axe b.

Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure (vergl. Fig. 5).

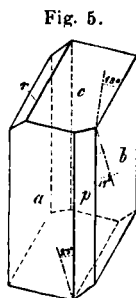
Asymmetrisch:

$$a : b : c = 0.7682 : 1 : 1.1139.$$

$$\alpha = 97^\circ 24'$$

$$\beta = 117^\circ 6'$$

$$\gamma = 84^\circ 28'.$$



Vorherrschend die drei Pinakoide: b (010) $\propto \check{P} x$, a (100) $\propto P \infty$, c (001) $\circ P$, ferner: p (110) $\propto P_1$ und r (0 $\bar{1}\bar{1}$) $\check{P}_1 \propto$.

| | | |
|-----------------------------|----------|-------------------|
| (100) (010) | *92° 53' | |
| (100) (001) | *63° 17' | |
| (010) (001) | *85° 26' | |
| (110) (010) | *57° 25' | |
| (0 $\bar{1}\bar{1}$) (001) | *47° 37' | |
| (110) (001) | 65° 17', | berechnet 65° 6'. |

383. Robert Otto: Ueber Einwirkung der Alkalisalze von Sulfinsäuren auf die gleichen Salze dihalogensubstituierter Säuren der aliphatischen Reihe.

[Vorläufige Mittheilung.]
(Eingegangen am 1. Juli.)

Rudolf Andreasch hat in einer kürzlich veröffentlichten¹⁾, der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung am 6. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung u. A. gezeigt, dass beim Erhitzen von Acetsulfonsäure in Form ihres Baryumsalzes bei Gegen-

¹⁾ Ueber die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituierte Sulfonsäuren. Monatshefte der Chemie etc. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften VII, 158.