

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).

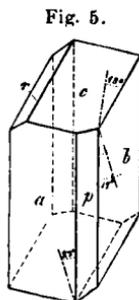
Asymmetrisch:

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

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

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

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



Vorherrschend die drei Pinakoide: b (010) $\propto \check{P} \alpha$, 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'.

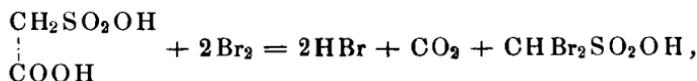
383. Robert Otto: Ueber Einwirkung der Alkalisalze von Sulfinsäuren auf die gleichen Salze dihalogensubstituierter Säuren der aliphatischen Reihe.

[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.

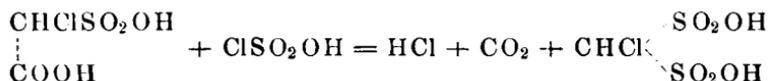
wart von Wasser und im geschlossenen Rohre auf 120—140° mit einem Moleküle Brom keineswegs sich das Monobromsubstitut jener Säure bildet, sondern dass, indem die Hälfte derselben ausser Reaction bleibt, nach Gleichung:



also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, das Dibromsubstitut der Methanmonosulfonsäure resultirt. Bei Einwirkung von einem Moleküle Brom auf chloracetsulfonsaures Baryum unter gleichen Bedingungen erhielt er Chlorbrommethansulfonsäure: $\begin{array}{c} \text{CHClBr} \\ | \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{array}$, neben

Kohlendioxyd und Bromwasserstoff.

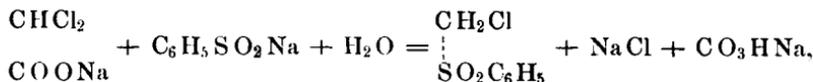
Als Nebenproduct bei der Darstellung der Chloracetsulfonsäure aus Chloressigsäure und Chlorsulfonsäure (Schwefelsäurechlorhydrin) bildete sich, durch Wechselwirkung dieser Verbindung mit der anfangs entstandenen Chloracet sulfonsäure, nach Gleichung:



das Monochlorsubstitut der Disulfonsäure des Methans, so dass auch in diesem Falle der Eintritt eines weiteren negativen Radikales nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd möglich war.

Diese interessanten Mittheilungen veranlassen mich meinerseits der Gesellschaft kurze Mittheilung von einer experimentellen Arbeit zu machen, mit welcher sich zur Zeit auf meine Veranlassung Hr. H. Engelhardt in meinem Laboratorium beschäftigt, die den Zweck hat, die etwaigen Gesetzmässigkeiten bei Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf die gleichen Salze dihalogensubstituierter Fettsäuren zu ermitteln.

Wenn man in wässriger Lösung unter gewöhnlichem Drucke auf 1 Mol. dichloressigsäures Natrium 2 Mol. benzolsulfinsaures Natrium bei Wasserbadwärme reagiren lässt, so bleibt das eine Molekül des letzteren Salzes ausser Reaction und man erhält nach Gleichung:

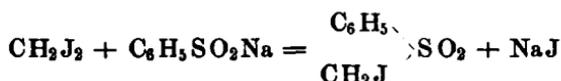


also unter Austritt von Kohlendioxyd als Carbonat, das Monochlorsubstitut des Methylphenylsulfons, neben Chlornatrium. Aehnlich wirken Dichloressigsäure und Paratoluolsulfonsäure unter gleichen Bedingungen auf einander ein.

Es zeigt sich hier eine gewisse Analogie mit den oben erörterten Reactionen. Wie z. B. eine Disulfonsäure der Monochloressigsäure,

so ist auch eine gechlorte Phenylsulfonessigsäure nicht existenzfähig; wie jene bei dem Versuche sie darzustellen sofort in Kohlendioxyd und Methandisulfonsäure zerfällt, so zerlegt sich diese im Entstehungsmomente in Kohlendioxyd und gechlortes Phenylsulfonmethan (Methylenchlorphenylsulfon).

In der Hoffnung, Methylendiphenylsulfon zu erhalten, liessen A. Michael und G. M. Palmer ¹⁾ in geschlossenen Röhren bei 120° 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. benzolsulfinsaures Natrium auf einander einwirken, erhielten aber nach der Gleichung:



nur Jodmethylphenylsulfon (Methylenjodphenylsulfon).

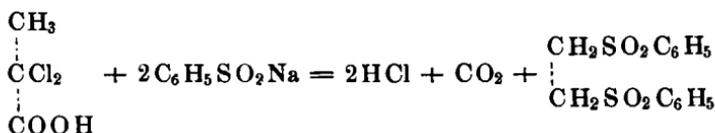
Alle Versuche, auch das zweite Jodatome des Methylenjodids durch die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ zu ersetzen, blieben erfolglos. Hiernach verhalten sich die beiden Chloratome der Dichloressigsäure zu dem sulfinsauren Salze genau wie die beiden Jodatome des Methylenjodids gegenüber derselben Verbindung, nur eins von ihnen ist durch das Phenylsulfinsäure-Radikal ersetzbar.

Michael und Palmer haben nun weiter angegeben, dass sie bei allen Versuchen, jenes in dem Methylenjodphenylsulfon noch enthaltene Jodatome durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ — mittelst Behandlung mit sulfinsaurem Salze bei höherer Temperatur — oder durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ — dadurch dass sie Natriumäthylat resp. Natriummethylat oder Natriumphenylat bei niederer Temperatur auf das Jodsubstitut einwirken liessen — nur Methylphenylsulfon erhalten hätten. Um den Verlauf dieser interessanten Reaction, worüber sich jene Autoren nicht weiter ausgelassen haben, zu erforschen, habe ich genau nach dem Vorgange von Michael und Palmer die Versuche wiederholen lassen. Indem ich mir die abschliessenden Mittheilungen über die Ergebnisse derselben bis zu ihrer Beendigung vorbehalte, kann ich schon jetzt angeben, dass sich, entgegen der Behauptung von Michael und Palmer, beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von jodirtem Methylphenylsulfon und benzolsulfinsaurem Natrium kein Methylphenylsulfon bildet, dass sich aber das Jodmethylphenylsulfon, übereinstimmend mit der Angabe jener Forscher, durch Behandlung mit Natriumäthylat verhältnissmässig leicht und glatt in Methylphenylsulfon verwandeln lässt.

¹⁾ Ueber die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid. Amer. Chem. Journ. [1884] VI, 253; i. A. diese Berichte XVIII, 65 (Referate).

Sehr bemerkenswerthe Ergebnisse wurden bei den Versuchen der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α -dichlorpropionsaures Natrium in wässriger Lösung erhalten. Dabei resultirten, gleichgültig ob gleiche Moleküle der Salze oder 2 Moleküle des sulfinsauren Salzes und 1 Molekül des dichlorpropionsauren Natriums zugegen waren, stets gewisse Mengen von Aethylendiphenylsulfon, der Verbindung die von mir vor weniger Zeit durch Einwirkung von Aethylenbromid auf benzolsulfinsaures Natrum dargestellt und in Gemeinschaft mit H. Damköhler als Paradigma der »Disulfone« eingehend in ihrem chemischen Verhalten studirt worden ist.¹⁾

Da in der α -Dichlorpropionsäure die Chloratome unzweifelhaft nur mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, in dem Aethylendiphenylsulfon dagegen jedes der beiden Kohlenstoffatome mit einem der beiden Phenylsulfonradikale vereinigt angenommen werden muss, so liegt hier ein interessanter Fall von molekularer Umlagerung vor, der in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:



Hr. Engelhardt beabsichtigt diese Versuche auch auf die Ester dihalogensubstituierter Fettsäuren, auf Trihalogensubstitute der gleichen Säuren und deren Aether auszudehnen, wie bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen Aethylidenchlorid und die Dihalogensubstitute höherer Kohlenwasserstoffe der Reihe, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden vorkommen, erforscht werden soll.

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon. Journ. f. pract. Chem. (N. F.) XXX, 171, 208; i. A. diese Berichte XVIII, 66 (Referate).