

disulfid. Die Hauptmenge dieser Verbindung¹⁾, etwa 2 g, ergab sich bei weiterer Destillation des Productes mit den Wasserdämpfen. Schliesslich blieb etwa 1 g eines Oeles in der Retorte, welches in der Kälte erstarrte und aus bei 60—61° schmelzendem Phenyl-disulfid bestand. Nach diesen Ergebnissen geht die Reaction, auffallender Weise, nicht nur denkbar einfach, gemäss der Gleichung I vor sich, sondern auch entsprechend der Gleichung II, so dass neben 2 einfachen Disulfiden — Phenyl- und Aethyl-disulfid — auch ein gemischtes Disulfid: Aethylphenyl-disulfid resultirte.

Wäre die Reaction allein nach Gleichung I verlaufen, so hätten aus 4.2 g Disulfoxyd 3.7 g Phenyl-disulfid und 4.1 g Aethyl-disulfid entstehen müssen; hätte sie sich aber ausschliesslich nach Gleichung II vollzogen, so hätten 1.82 g Aethyl-disulfid und 5.7 g Aethylphenyl-disulfid gebildet werden müssen.

Da sich die Sulfinsäuren beim Erhitzen für sich in Wasser, namentlich unter Druck, bekanntlich in Sulfonsäuren und Disulfoxyde spalten, so könnte man annehmen, dass bei Einwirkung der Mercaptane unter den oben angegebenen Bedingungen auf jene Säuren ein Theil derselben in diesem Sinne zerfiel, wonach ausser der eigentlichen Reaction eine andere zwischen den Disulfoxyden und den Mercaptanen sich vollziehen müsste. Gegen diese Annahme spricht aber die Thatsache, dass weder bei der Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzolsulfinsäure, noch bei der Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf Toluolsulfinsäure Sulfonsäure nachgewiesen werden konnte, wie auch, dass bei jenem Versuche nur Aethyl-disulfid und Aethylphenyl-disulfid entstanden, aber keine Spur von Phenyl-disulfid. Letztere Verbindung hätte aber neben Benzolsulfonsäure entstehen müssen, im Falle ein Theil der Sulfinsäure für sich zu Disulfoxyd zersetzt worden wäre.

655. Robert Otto: Nichtexistenz der Phenylsulfinessigsäure von Claësson.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Phenylsulfonesigsäure spaltet sich bekanntlich schon beim Erhitzen mit überschüssigem, ätzendem Alkali in wässriger Lösung leicht in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon²⁾. Diese Reaction

¹⁾ Sie wurde u. A. an ihrem Verhalten gegen Zinkstaub erkannt, wodurch sie in Zinkphenylmercaptid und Zinkäthylmercaptid gespalten wurde.

²⁾ R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$; diese Berichte XVIII, 154.

legte die Frage nach dem Verhalten der von der Phenylsulfonessigsäure sich durch ein Minus eines Atomes Sauerstoff unterscheidenden und von Claësson als Phenylsulfinessigsäure beschriebenen Säure unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen nahe. Um diese Frage experimentell zu erledigen, habe ich Herrn H. Engelhardt veranlasst, nach dem Vorgange von Claësson die Phenylsulfinessigsäure darzustellen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Säure als Product der Oxydation der Phenylthioglykolsäure nicht entsteht, und dass die unter diesem Namen von jenem Forscher beschriebene, bei 74° schmelzende Säure ein Gemenge unzersetzter Phenylthioglykolsäure und Phenylsulfonessigsäure gewesen ist. Der Beweis hierfür ergibt sich aus dem Nachstehenden.

Zu einer Lösung des Natriumsalzes der Phenylthioglykolsäure, welche aus 17.5 g (3 Mol.) chemisch reiner Säure¹⁾ erhalten war, in ungefähr 250 ccm Wasser, wurden nach und nach in kleinen Antheilen 11 g (2 Mol.) in 300 ccm Wasser gelösten Kaliumpermanganats²⁾ hinzugefügt. Es fand sofort und ohne wahrnehmbare Temperaturerhöhung Reduction des Permanganats statt. Nach Beseitigung des Manganhypoxoxyds wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der so erhaltenen Lösung resultirte eine Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 60—90° lag, die also offenbar kein einheitlicher Körper war. Um das Product womöglich in seine Bestandtheile zu trennen, wurde es wieder in Natriumsalz verwandelt und dieses der fractionirten Krystallisation unterworfen. Dabei zeigte sich, dass die nach der Abscheidung zweier Krystallisationen (I und II) bleibende Mutterlauge ein Salz enthielt, welches bei dem Versuche, es behufs seiner Analyse zu trocknen, sich schon wenig über 100° in Natriumcarbonat und einen in kaltem Wasser so gut wie unlöslichen Körper zerlegte, welcher nach seinem Schmelzpunkte (88—89°) und sonstigen Eigenschaften nur Methylphenylsulfon sein konnte.

Die hieraus sich ergebende Vermuthung, dass das am leichtesten lösliche Salz im Wesentlichen phenylsulfonessigsäures Natrium sei, fand nun ihre volle Bestätigung dadurch, dass sich dasselbe durch längeres Erwärmen mit concentrirter Kalilauge im Wasserbade leicht und fast völlig in Carbonat und jenes Sulfon zerlegen liess.

0.2659 g des so erhaltenen Sulfons gaben bei der Elementaranalyse 0.5027 g Kohlensäure und 0.1766 g Wasser, entsprechend 53.5 pCt. Kohlenstoff und

¹⁾ Nach der Methode von Claësson (Bulletin de la société chimique de Paris, XXIII, 411) dargestellt. Schmelzpunkt, übereinstimmend mit der Angabe von Gabriel (diese Berichte XIV, 333), 61—62°.

²⁾ Claësson giebt nur an, dass er die Thiosäure durch Anwendung einer »quantité suffisante« von Permanganat zu Sulfinsäure oxydirt habe.

5.3 pCt. Wasserstoff; $C_6H_5SO_2CH_3$ verlangt 53.9 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasser.

Nachdem das Sulfon auf dem Wege der Filtration und schliesslich durch wiederholtes Ausschütteln der wässrigen Salzlösung mit Aether vollständig entfernt war, entzog der mit Salzsäure übersättigten Lösung Aether eine kleine Menge einer Verbindung, welche, nach einmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist, bei 62^0 schmelzende Täfelchen bildete, die hiernach, wie nach ihren sonstigen Eigenschaften nur als Phenylthioglykolsäure angesprochen werden konnten.

Die beiden ersten oben erwähnten Krystallisationen (I und II) bestanden im Wesentlichen aus dem schwerer löslichen phenylthioglykolsauren Natrium. Sie enthielten nach dem Trocknen bei 120^0 , wobei nur geringe Mengen von Methylphenylsulfon abgespalten wurden, statt der 12.1 pCt. Natrium des phenylthioglykolsauren Salzes, 11.8 resp. 11.6 pCt. Natrium.

Nach völliger Umwandlung des in dem Salze I und II enthaltenen phenylsulfonsauren Salzes in Carbonat und Sulfon, durch Erhitzen mit Natronlauge und Entfernung des Sulfons, wie oben angegeben wurde, entzog Aether der mit Salzsäure übersättigten Salzlösung nur Phenylthioglykolsäure.

0.243 g des aus dieser dargestellten, lufttrockenen und bei 150^0 ohne Wasserverlust getrockneten Kaliumsalzes gaben 0.1013 g Kaliumsulfat, entsprechend 18.7 pCt. Kalium.

Die Formel $\begin{cases} C_6H_5SC_6H_5 \\ COOKa \end{cases}$ verlangt 18.9 pCt. Kalium.

Nach diesen Ergebnissen konnte das Product der Einwirkung von 3 Molekülen Phenylthioglykolsäure auf 2 Moleküle Kaliumpermanganat Phenylsulfonacetsäure nicht enthalten haben, sondern nur ein Gemenge von unzersetzter Thiosäure mit Phenylsulfonacetsäure, dem Producte einer weiter gehenden Oxydation, gewesen sein.

Zu demselben Resultate führte ein im Wesentlichen unter denselben Bedingungen, wie der erste, angestellter zweiter Versuch. Bei diesem wurde die nach der Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die Lösung des Kaliumsalzes der Thiosäure und nach der Beseitigung des Mangansuperoxyds resultirende alkalische Flüssigkeit, nach Zusatz von etwas Kalilauge zur Trockne gedunstet und dann längere Zeit im Wasserbade erhitzt; der Masse entzog nun kaltes Wasser, ausser kohlensaurem Kalium (und Aetzkali), phenylthioglykolsaures Kalium¹⁾; das, was in Wasser von der Salzmasse sich nicht löste, war Methylphenylsulfon.

¹⁾ Wie schon Claësson angiebt, lässt sich das Kaliumsalz der Phenylthioglykolsäure sogar ohne Zersetzung mit Kali schmelzen.

Da ein Gemenge von molekularen Mengen Thiophenylglykolsäure und Phenylsulfonacetsäure die Zusammensetzung einer Säure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{SOC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ hat, so begreift es sich, weshalb Claësson bei der Analyse seines Oxydationsproductes der Thiosäure annähernd zu jener Formel stimmende Zahlen erhalten konnte¹⁾.

656. W. Kues und C. Paal: Synthese des α -Phenylthiophens.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Lävulinsäure geht, wie wir kürzlich nachwiesen²⁾, bei der Einwirkung von Schwefelphosphor in Thiotenol (Methylthiënol) und Thiotolen über. Aehnlich verhalten sich β -Benzoylpropionsäure und β -Benzoylisobornsteinsäure. Während aber die Lävulinsäure, je nachdem man sie mit Phosphorpentasulfid oder Trisulfid erhitzt, Thiotenol resp. Thiotolen in beträchtlicher Menge liefert, gelang es uns nicht, aus Benzoylpropionsäure oder Benzoylisobornsteinsäure das dem Thiotenol analoge Phenylthiënol in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge zu gewinnen. Gleichgültig, ob man Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid anwendet, erhielten wir immer neben einer verschwindend kleinen Quantität eines Körpers, der wahrscheinlich Phenylthiënol ist, als Hauptproduct α -Phenylthiophens.

Wie früher gezeigt wurde (loc. cit.), geht das Thiotenol bei Behandlung mit Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen über. Es scheint, dass das Phenylthiënol, welches bei der Einwirkung der Sulfide des Phosphors auf die oben erwähnten Ketonsäuren intermediär zweifellos entsteht, noch leichter durch Schwefelphosphor resp. Schwefelwasserstoff reducirbar ist.

¹⁾ Er fand 51.16 pCt. Kohlenstoff und 5.04 pCt. Wasserstoff bei einer Analyse, bei einer zweiten resp. 51.3 pCt. und 4.99 pCt. Die obige Formel verlangt 52.18 pCt. resp. 4.34 pCt. Ausser dem Schmelzpunkt hat Claësson nur noch von der Säure angegeben, dass ihr Kupfersalz ein grüner Niederschlag sei. Phenylsulfessigsäure wie Phenylsulfonessigsäure geben beide unter geeigneten Verhältnissen mit Kupfersalzen Fällungen.

²⁾ Diese Berichte XIX, 551, 555.