

Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Alkohols als gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in schwach gelblichen, kleinen, würfelförmigen Krystallen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

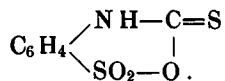
	Berechnet	Gefunden	
	für Dibenzoyläther $C_{36}H_{26}O_8$	I.	II.
C	73.72	73.59	73.56 pCt.
H	4.43	4.92	4.55 »

Der Benzoyläther wird von concentrirter Natronlauge erst nach längerem Kochen verseift, leicht dagegen von alkoholischem Kali, besonders beim Erwärmen.

#### 408. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenylsenföl.

(Eingegangen am 7. August.)

Ueber die Einwirkung von  $SO_2$ ,  $SO_2 Cl_2$ ,  $SO_2 Cl \cdot OH$ ,  $SO_4 H_2$  u. s. w. auf Phenylsenföl, über die substituirten Sulfoderivate dieses Körpers finde ich in der chemischen Literatur Nichts erwähnt. Nur H. G. Magatti<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylsenföl einen Körper  $C_7H_5NS_2O_3$  erhalten, welchem er folgende Constitution zuschrieb:



Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Chlorsulfonsäure und selbst concentrirte Schwefelsäure (1.84) ziemlich leicht auf Phenylsenföl einwirken, wobei man drei verschiedene Reactionsproducte erhalten kann.

Wenn man zu Phenylsenföl, welches auf dem Wasserbade erwärmt wird, tropfenweise Chlorsulfonsäure fließen lässt, kann man die Entstehung eines gelben Körpers und starke Salzsäureentwicklung bemerken; gegen Ende der Einwirkung entwickelt sich noch Schweflige Säure in kleinen Mengen. Das Reactionsproduct stellt eine gelbe,

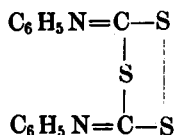
<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2267.

festе, glasige Masse dar. Das rohe Product wurde mit siedendem Wasser ausgelaugt, wobei das Wasser den farblosen Hauptantheil des Reactionsproductes auslaugt, und nur ein ganz unbedeutender gelber Theil bleibt als Nebenproduct im heissen Wasser unlöslich.

Das gelbe in Wasser unlösliche Nebenproduct löst sich ziemlich schwierig in kochendem Alkohol und kochendem Eisessig, aber sehr leicht im kalten, sowie in Chloroform. Dieses Product wurde einige Male aus siedendem Alkohol und siedendem Eisessig umkrystallisirt, da es aus Chloroform nicht so gut krystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus den genannten Flüssigkeiten erhält man entweder 2—3 cm lange, prismatische Nadeln, oder aber aus dünnen, langen Nadelchen zusammengesetzte Aestchen. Ausserdem ist dieser Körper leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Nitrobenzol und Anilin. Die Krystalle sind schwefelgelb, wasserfrei und schmelzen bei 149—151°. Ihre Analyse hat folgende Zahlen ergeben:

C	55.46	55.48	55.50	—	pCt.
H	3.52	3.46	—	—	»
S	32.00	31.48	31.60	31.62	»
N	10.00	9.53	—	—	»

Diese Zahlen entsprechen am meisten der Formel  $C_{14}H_{10}N_2S_3$  und aus den physikalischen Eigenschaften folgernd wird dieser gelbe Körper gewiss mit dem Körper identisch sein, welchen auf ganz anderem Wege Proskauer und Sell<sup>1)</sup> erhalten haben und welchem sie die Constitution



zugeschrieben haben.

Das in Wasser lösliche Hauptreactionsproduct scheidet sich daraus nach dem Eindampfen in tafelförmigen Krystallen aus, welche nach 6—8 maligem Umkrystallisiren aus Wasser dicke, farblose Tafeln bilden, die an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Dieser Körper löst sich in starkem Alkohol fast garnicht, in siedendem Wasser löst er sich schwierig, schmilzt nicht, sondern giebt Wasser ab, und stärker erhitzt verkohlt er. Die aus Wasser erhaltenen, grossen, zwischen Filtrirpapier abgepressten Krystalle verloren bei 130° getrocknet 8.42, 8.23, 8.39 pCt. Wasser; kleine, zerbrochene zwischen Filtrirpapier abgepresste Krystalle verloren über Schwefelsäure im Exsiccator schon nach 12stündigem Stehen Wasser 8.00, 7.73, 8.01 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1265.

Die bis zum constanten Gewicht bei 130° oder im Exsiccator getrockneten Krystalle gaben:

C	39.55	39.25	39.29	—	pCt.
H	2.74	2.65	—	—	»
S	29.60	29.42	29.78	30.01	»

Der wasserhaltige nur zwischen Filtrirpapier ausgepresste Körper gab:

C	35.87	—	pCt.
H	4.21	—	»
S	27.63	27.30	»

Die erhaltenen Resultate führen zu den Formeln

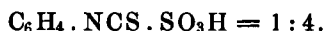
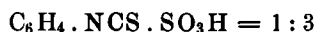
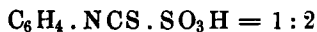


und



Der wasserfreie Körper ist isomer mit dem von Magatti erhaltenen, er reagirt sauer. Durch Titriren erhielt ich als Moleculargewicht dieses Körpers die Zahl 213 anstatt 215.

Die Löslichkeit dieses Körpers im Wasssr und die saure Reaction, scheint darauf hinzuweisen, dass in ihm die Gruppe  $SO_3H$  existirt, welche unmittelbar Wasserstoff in  $C_6H_5NCS$  substituirt; wenn die Gruppe  $NCS$  noch nicht verändert ist, dann sind drei Isomere dieses Körpers möglich:



Bei Einwirkung von  $SO_4H_2$  (1.84) allein auf Phenylsenföl entsteht fast quantitativ ein Körper, welcher in langen weissen Nadeln krystallisirt und sich sehr leicht in Wasser löst.

Diese beiden Körper werden Gegenstand meiner weiteren Untersuchungen sein.

Lemberg, den 24. Juli 1889.

Chem.-techn. Laborator. der K. K. Techn. Hochschule.