

atom enthält, ein gleichstarkes entgegengesetztes optisches Verhalten äussern, was in innigem Zusammenhang mit den räumlichen Vorstellungen der Le Bel - van't Hoff-Wislicenus'schen Theorie steht.

Deshalb ist unsere nächste Aufgabe, grössere Menge der Trimethylbernsteinsäure darzustellen, die stereoisomeren Formen zu isoliren und optisch zu untersuchen.

Odessa, im Januar 1891.

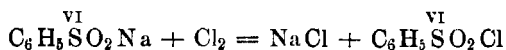
Organisches Universitäts-Laboratorium.

83. Robert Otto und Julius Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren.

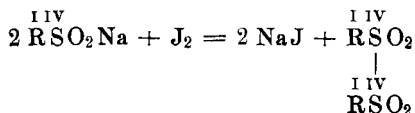
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist längst von dem Einen von uns nachgewiesen worden, dass gegenüber Chlor oder Brom sich die Sulfinsäuren wie die Hydrüre von Radicalen der Form $\overset{\text{I VI}}{\text{R SO}_2}$ verhalten. Lässt man auf die Alkalisalze der in Rede stehenden Säuren die genannten Halogene einwirken, so bilden sich neben den Halogenverbindungen der Alkalimetalle die entsprechenden Halogenanhydride von Sulfonsäuren, z. B. bei Einwirkung von Chlor auf das Natriumsalz der Benzolsulfinsäure nach Gleichung:



Chlornatrium und das Chlorid der Benzolsulfinsäure. Neuere Versuche, über die im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, haben nun gezeigt, dass sich gegenüber Jod die Alkalisalze der Sulfinsäuren ganz analog verhalten. Durch das Agens werden nämlich Verbindungen erzeugt, die sich bei gewissen Reactionen wie Jodide von Sulfonsäuren verhalten, keineswegs aber entstehen, wie wir von vornherein glaubten annehmen zu dürfen, entsprechend der Gleichung:



Disulfone von der aus der Formel sich ergebenden Structur oder eventuell Zersetzungsproducte derselben.

Jodid der Paratoluolsulfonsäure.

Darstellung. Fügt man zu einer nicht zu concentrirten wässrigen Lösung von toluolsulfinsaurem Natrium unter Umrühren eine Lösung von Jod in Weingeist, so wird letztere sofort entfärbt und es scheidet sich ein schön schwefelgelb gefärbter Körper aus, der aus dem Jodid der Paratoluolsulfonsäure besteht. Man setzt nun so lange Jodlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd gelblich gefärbt erscheint und beseitigt den Ueberschuss des Jods zweckmässig durch etwas toluolsulfinsaures Salz. Dann sammelt man das Jodid in einem Filter, wäscht aus und macht es möglichst schnell lufttrocken durch Lagernlassen auf einer Platte von verglühtem Porzellan. Die Ausbeute ist keine schlechte. So ergeben sich z. B. bei einem Versuche aus 10 g Sulfinsäuresalz beiläufig 9 g Jodid. Theoretische Ausbeute beiläufig 16 g.

0.2140 g der Verbindung gaben 0.1786 g Jodsilber, entsprechend 44.94 pCt. Jod. Die Formel $C_7H_7SO_2J$ verlangt 44.84 pCt. Jod.

Eigenschaften. Die Verbindung stellt, wie gesagt, ein schön schwefelgelb gefärbtes Pulver dar, das unter dem Mikroskop undentlich eckig krystallinisch erscheint, beim Liegen an der Luft zunächst eine dunklere, wärmere Färbung annimmt und dann missfarbig wird¹⁾, auch im geschlossenen Gefässe sich unter Abspaltung von Jod in dunkle Zersetzungsproducte verwandelt. Uebergiesst man das Jodid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Jodkalium, so entzieht diese der Verbindung sofort Jod und färbt sich in Folge dessen mehr und mehr braun²⁾. Beim Erhitzen im Paraffinbade bräunt sich das Jodid wenig oberhalb 80° und schmilzt etwa bei 84—85° zu einer Flüssigkeit, die gleich oberhalb der Temperatur Jod abzuspalten beginnt. Der Rest des Jods entweicht erst bei weit höherer Temperatur, wie man leicht constatiren kann, wenn man die Verbindung auf einem Platinblech vorsichtig erhitzt.

Das Jodid löst sich reichlich schon in der Kälte in Petroleumäther, Benzin, Aether oder Schwefelkohlenstoff auf. Die anfangs farblosen Lösungen färben sich aber bald kirschroth, bezw. braun oder violett, in Folge der Abspaltung von Jod und scheiden nach und nach dunkle harzige Zersetzungsproducte aus. Aehnlich verhält sich

¹⁾ Ein Präparat, welches seit dem 24. November v. J. an der Luft gelegen hat, erscheint zur Zeit hell chokoladenfarben und nicht eigentlich feucht, obgleich es an Wasser eine reichliche Menge einer sauer reagirenden Verbindung, Toluolsulfonsäure, (s. u.) abgibt. Lässt man das frisch dargestellte Präparat auf Papier liegen, welches Stärke enthält, so färbt sich dasselbe nach einigen Tagen schon blan, Beweis dafür, dass das Jodid Jod verliert.

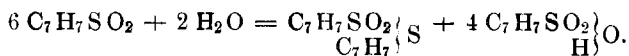
²⁾ Daraus ergibt sich, dass man bei der Darstellung der Verbindung mit angemessen verdünnten Lösungen von sulfinsaurem Natrium arbeiten muss, anderenfalls würde durch das bei der Reaction gleichzeitig entstehende Alkalijodid das Jodid der Sulfonsäure sofort wieder zersetzt werden.

die Verbindung in einer Lösung von Benzol, so dass mannigfach abgeänderte Versuche, aus dem einen oder anderen der genannten Lösungsmittel das Jodid im Zustande völliger Reinheit zu erhalten, von Erfolg nicht gekrönt waren, vielmehr nur ergaben, dass dasselbe aus jenen Flüssigkeiten in anscheinend rhomboëdrischen Krystallen aufzutreten vermag ¹⁾.

Verhalten gegen Wasser. Erhitzt man das Jodid in Wasser, schliesslich auf 100°, so verändert es bald seine Farbe, spaltet Jod ab und geht theilweise in Lösung, während der Rest in ein anfangs dunkelbraun gefärbtes, jodhaltiges Oel (Ö) verwandelt wird, welches bei längerem Kochen mit Wasser im offenen Gefässe unter Verlust des Jods fast entfärbt wird und dann im Wesentlichen aus *p*-Toluoldisulfoxyd, dem Tolyläther der *p*-Toluolthiosulfonsäure, $\left. \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7 \end{matrix} \right\} S$, besteht.

Diese Verbindung liess sich dem in der Kälte erstarrten Producte durch Alkohol entziehen, krystallisirte daraus in bei 78° schmelzenden Nadeln und wurde beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung leicht in das Zinksalz der *p*-Toluolsulfinsäure und Zinktoluolsulphydrat (Thio-*p*-Kresol) verwandelt. Die von Ö abgegangene saure, wässrige Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten einen dicken Syrup, welcher aus *p*-Toluolsulfonsäure bestand. Das daraus dargestellte Kaliumsalz konnte durch Phosphorpentachlorid in das bei 69° schmelzende Chlorid und dieses durch Ammoniak in ein Amid vom Schmelzpunkte des Amids der *p*-Toluolsulfonsäure übergeführt werden.

Hiernach verläuft der Process der Zersetzung des Jodids in zwei Richtungen; während ein Theil desselben durch das Wasser in normaler Weise unter Bildung von Jodwasserstoff in Sulfonsäure verwandelt wird, wird ein anderer unter Abspaltung von Jod und Bildung von Toluoldisulfoxyd zersetzt. Die Entstehung dieser Verbindung anlangend, darf man wohl, namentlich auch in Hinblick auf das unten zu besprechende Verhalten des Jodids gegen sogen. moleculares Silber in Petroleumäther annehmen, dass die Wärme einen Theil des Jodids dissociirt zu Jod und dem Radical $C_7H_7SO_2$, dass dieses aber im Sinne der Gleichung sofort weiter sich zu Sulfonsäure und Disulfoxyd verwandelt:



¹⁾ Mannigfach abgeänderte und auf unsere Veranlassung von Hrn. Alb. Holst unternommene Versuche, die Sulfinsäure in der Lösung ihres Alkalisalzes titrimetrisch mittelst Jodlösung zu bestimmen, führten zu keinem befriedigenden Resultate. Der Grund dafür ist in der Neigung des Sulfonsäurejodids, namentlich in der jodkaliumhaltigen Flüssigkeit Jod abzuspalten, zu suchen.

Zersetzt man das Toluolsulfonjodid durch gelindes Erwärmen in Wasser und am Rückflusskühler, wo das auf dem Wege der Dissociation austretende Jod nicht in der Lage ist, sich mit den Wasserdämpfen sofort zu verflüchtigen, so wirkt dasselbe auf das Disulfoxyd ein und verwandelt dieses in harzige, nicht definirbare Producte. Bei einem unter solchen Bedingungen angestellten Versuche wurde auch eine kleine Menge eines in Alkohol weit schwieriger als Toluoldisulfoxyd löslichen schwefelhaltigen, in Wasser unlöslichen Zersetzungsproductes erhalten.

Verhalten gegen Alkohol. Uebergiesst man das Jodid mit absolutem Alkohol und lässt, um den mehrfach erwähnten Dissociationsprocess möglichst einzuschränken, bei nur wenig erhöhter Temperatur stehen, so löst sich die Verbindung nach und nach auf. Die braune, jodhaltige Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen Rückstand, der nach längerem Verweilen in flacher Schicht an der Luft fast jodfrei wird und im wesentlichen aus Toluolsulfonsäureäthyläther (Schmp. 33°), kleinen Mengen von Toluolsulfonsäure und Disulfoxyd besteht. Beim Behandeln mit Wasser wurde dem Producte die Sulfonsäure entzogen. Das Wasserunlösliche desselben gab in Alkohol aufgenommen anfangs bei 78° schmelzende Krystalle des Disulfoxyds, dann die weit leichter löslichen charakteristisch riechenden und bei $32\text{--}33^{\circ}$ schmelzenden Krystalle des Aethyläthers der *p*-Toluolsulfonsäure.

Verhalten gegen wässriges Ammoniak.

In überschüssigem, heissen Ammoniak löste sich die Verbindung leicht auf¹⁾; die Lösung gab beim Erkalten reichliche Mengen einer Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Wasser wie das Amid der Paratoluolsulfonsäure bei 137° schmolzen. Die von dem Amide abgegangene Flüssigkeit enthielt wesentlich nur noch eine kleine Menge Toluolsulfonsäuresalz. Toluoldisulfoxyd oder Producte der Einwirkung von Ammoniak auf diese Verbindung (Toluoldisulfid) konnten nicht nachgewiesen werden, sodass in diesem Falle der Process sich nur in einer Richtung bewegt hatte, lediglich in einem Eintritte von Amid an Stelle des Halogens bestand.

Verhalten gegen wässriges Kali.

Während bei Einwirkung von Wasser, Alkohol und Ammoniak der Theil des Jodids, welcher sich nicht in Jod und das Radikal $C_7H_7SO_2$ zerlegt, das normale Verhalten eines Halogenanhydrides

¹⁾ Dabei färbte sie sich beim Beginn des Erwärmens mit dem Agens regelmässig schmutzig grauschwarz, als wenn sich dabei eine kleine Menge Jodstickstoff bildete, später, vor der völligen Lösung aber wieder schön gelb.

einer Säure zeigt, d. h. für das austretende Halogenatom bezw. OH, OC_2H_5 , NH_2 aufnimmt und so in die Säure, bezw. deren Ester oder Amid verwandelt wird, verhält sich die Verbindung gegen Kali höchst auffallender und interessanter Weise wesentlich anders, tauscht nämlich das Kalium desselben gegen ihr Jod ein, so zwar, dass dann das Kaliumsalz der Sulbinsäure, neben Kaliumjodid und Kaliumjodat entsteht. Die Reaction lässt sich in folgende Gleichung einkleiden:



Toluolsulfonjodid löst sich leicht und völlig in siedender, wässriger Kalilauge auf. Die Lösung enthält Sulbinsäuresalz, Jodkalium und jodsaures Kalium. Das Vorhandensein dieser beiden Salze in der Flüssigkeit ergiebt sich daraus, dass dieselbe bei schneller Uebersättigung mit Salzsäure reichliche Mengen von Jod abspaltet. Versetzt man sie langsam und mit nicht zu concentrirter Salzsäure, um Temperaturerhöhung zu vermeiden und dem in Freiheit tretenden Jod Zeit zu weiterer Action zu geben, so führt dieses das Sulbinsäuresalz oder die daraus abgespaltene Sulbinsäure sofort wieder in Sulfonsäurejodid über. Das auf diese Weise erzeugte Jodid hatte alle Eigenschaften des aus unzweifelhaftem Sulbinsäuresalz mittelst Jods sich ergebenden Jodides, wurde z. B. durch Alkohol in bei $32-33^\circ$ schmelzenden Toluolsulfonsäureäther, durch wässriges Ammoniak in Toluolsulfonamid vom Schmelzpunkte 137° verwandelt.

Dass in der That auf dem hieraus sich ergebenden Wege die Regeneration des Jodanhydrids zu Stande kommt, lässt sich dadurch unzweifelhaft darthun, dass bei langsamem Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu concentrirten Lösung von Sulbinsäuresalz, welche Kaliumjodid und Jodat enthält, auf je 1 Mol. des letzteren zweckmässig mindestens 5 Mol. des Jodides, Sulfonsäurejodid von allen Eigenschaften dieser Verbindung gefällt wird.

Um nun auch noch das Sulbinsäuresalz in der beim Auflösen des Toluolsulfonjodids in wässriger Kalilauge entstehenden Flüssigkeit nachzuweisen, haben wir dieselbe etwa 12 Stunden mit Natriumamalgam behandelt. Die kalische Lösung gab beim Uebersättigen mit Salzsäure kein freies Jod¹⁾ und kaum Toluolsulphydrat. Aether entzog ihr fast nur Toluolsulbinsäure²⁾, die bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure leicht in einen Körper von allen Eigenschaften des *p*-Toluolsulphydrats verwandelt werden konnte.

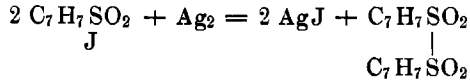
¹⁾ Das Jodat musste also zu Jodid reducirt sein.

²⁾ Das Amalgam hatte also fast nur auf das Jodat eingewirkt. Es ist längst nachgewiesen, dass in alkalischer Lösung nascenter Wasserstoff Sulbinsäuren nur sehr schwer zu Mercaptanen reducirt.

Der Verlauf der Reaction bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Toluolsulfonjodid ist anscheinend ein ganz analoger, nur dass dabei kleine Mengen von Jodoform entstehen, welche sich schon durch den Geruch deutlich zu erkennen geben.

Verhalten gegen sogen. moleculares Silber.

Der Versuch wurde unternommen, um die Frage zu entscheiden, ob bei Ausschluss von Wasser sich nicht dem Jodide das Jod unter Bildung eines Disulfons im Sinne der Gleichung:



entziehen liesse.

Zu dem Zwecke wurden etwa 15 g des völlig trockenen Jodanhydrids mit etwa 100 g sorgfältig entwässerten Petroleumäthers übergossen und dann in kleinen Antheilen so lange trockenes moleculares Silber hinzugefügt, bis die Flüssigkeit, die sich immer und immer wieder durch Aufnahme von Jod kirschroth färbte, dauernd farblos erschien, also kein unverändertes Jodid mehr enthalten konnte. Zur Beförderung des Vorganges, der erst nach mehreren Tagen sein Ende erreichte, wurde häufig und kräftig umgeschüttelt.

Die von dem ungelösten -U- abgegangene Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten durch wenig theerige Substanzen verunreinigte Krystalle, die nach dem Pressen zwischen Papier durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnten, dann bei 77—78° schmolzen und dadurch wie durch ihre sonstigen Eigenschaften sich als Toluoldisulfoxyd auswiesen.

0.1917 g der Verbindung gaben 0.4222 Kohlendioxyd und 0.0880 Wasser, entsprechend 60.07 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasserstoff. Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$ verlangt 60.4 pCt. Kohlenstoff und 5.03 pCt. Wasserstoff.

Das in Petroleumäther Unlösliche, das Gemisch von Silber, Jodsilber u. s. w. —U— wurde nun mit siedendem Weingeist mehrere Male ausgezogen. Die vereinigten Auszüge gaben beim Eindampfen anfangs noch einen Rest von Toluoldisulfoxyd —R—¹⁾, dann ein dickliches Oel, welches im Wesentlichen aus Toluolsulfonsäure bestand.

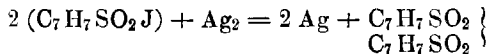
0.4815 g des daraus dargestellten bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.229 g Baryumsulfat, entsprechend 28 pCt. Baryum. Toluolsulfonsaures Baryum enthält 28.5 pCt. Baryum.

¹⁾ R enthielt eine sehr kleine Menge eines heterogenen, schwerer löslichen Körpers beigemischt, der leicht auf dem Wege der fractionirten Krystallisation entfernt werden konnte und vielleicht aus dem wasserlöslichen Silbersalz der Toluolsulfonsäure bestand, welches (s. unten) recht wohl in kleinen Mengen in U enthalten und aus dem molecularen Silber und der Säure entstanden sein konnte.

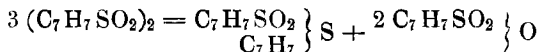
Das mit Alkohol behandelte Gemisch von Silber, Jodsilber u. s. w. —U— wurde nun in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt. Das wässrige Filtrat vom Schwefelsilber usw. hinterliess im Wasserbade eine sehr geringe Menge eines Syrups, der aus Toluolsulfonsäure bestand.

0.3165 g des daraus dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1532 Baryumsulfat, entsprechend 28.4 pCt. Baryum $(C_7H_7SO_2)_2Ba$ verlangt 28.5 pCt. Ba.

Als wesentliche Zersetzungsprodukte des Jodides treten also hier, wie bei der Zersetzung in Wasser (s. oben), Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure auf. Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man wohl ganz ungezwungen annehmen, dass zunächst das Jodid im Sinne der Gleichung:

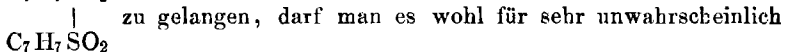


in ein Disulfon unter Austritt des Jods verwandelt wird, dass sich aber das Disulfon als nicht existenzfähige Verbindung sofort weiter nach Gleichung:



in Toluoldisulfoxyd und das Anhydrid der Toluolsulfonsäure verwandelt, welches, in dem in Petroleumäther Unlöslichem — U genannt — verbleibend, bei Behandlung desselben mit Alkohol in Sulfonsäure übergeführt wird¹⁾.

Im Hinblick auf die Resultate dieses Versuches, der den Beweis dafür liefert, dass es nicht möglich ist, ausgehend von dem sein Jod so leicht abspaltenden Toluolsulfonjodid durch ein einfaches und schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkendes Agens zu einer Verbindung:



halten, dass Verbindungen der Kategorie, d. h. Disulfone, in welchen die beiden Gruppen SO_2 in Bindung mittelst der Valenzen der Schwefelatome stehen, existenzfähig sind.

Zersetzung durch Wärme.

Bei dem Versuche, eine grössere Menge der annähernd trocknen Verbindung vollends durch Liegenlassen auf der eisernen warmen

¹⁾ Wenn man nicht annehmen will, dass schon vorher das Anhydrid in Säure sich verwandelte. Richard Hübner (Versuche, das Anhydrid der Benzolsulfonsäure darzustellen. Ann. Chem. Pharm. 223, 238) hat für das Anhydrid der Benzolsulfonsäure nachgewiesen, dass dasselbe eine ausserordentliche Neigung besitzt, sich in die entsprechende Säure zu verwandeln.

Platte des Dampfapparates zu trocknen¹⁾, verwandelte sich dieselbe unter Verglimmen und reichlicher Entwicklung von Joddämpfen in eine schwarze, an der Luft feucht werdende Masse, welche an Wasser ausser einer kleinen Menge des in grünlichen Blättchen krystallisirenden Eisenoxydsulfates der Toluolsulfonsäure — nachgewiesen durch Ueberführung in bei 137° schmelzendes Amid mittelst des Chlorids — reichlich Toluolsulfonsäure abgab.

0.3100 g des daraus dargestellten und bei 120° getrockneten Baryumsulfates gaben 0.1512 Baryumsulfat, entsprechend 28.67 pCt. Baryum ($C_7H_7SO_2$)Ba verlangt 28.5 pCt. Ba.

Das mit Wasser erschöpfte Zersetzungsproduct trat unter Hinterlassung von reichlichen Mengen schwarzer, kohligter Massen an siedenden Eisessig eine sehr geringe Menge eines in kleinen Nadeln krystallisirenden Körpers ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus jenem Lösungsmittel unter Zersetzung zwischen 192 und 194° schmolz und Jod wie auch Schwefel enthielt.

Jodid der Benzolsulfonsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält die Verbindung durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jod auf eine wässrige Lösung von benzolsulfonsäurem Natrium in der für die Darstellung der entsprechenden Toluolverbindung angegebenen Weise. Sie stellt wie diese ein gelbes Pulver dar, welches nur etwas dunkler gefärbt ist und unter dem Mikroskope aus fraglich krystallinischen rundlichen Gebilden erscheint. Sie löst sich in den für die Toluolverbindung angegebenen Lösungsmitteln auf, indem sie sich nach und nach, wie es scheint, nur noch leichter, wie jene unter Austritt von Jod zersetzt. Sie schmilzt wenig oberhalb 40° (etwa zwischen 42—45°) zu einer dunklen Flüssigkeit, welche bei weit höherer Temperatur erst den Rest des Jods der ursprünglichen Verbindung abspaltet.

0.4314 g des Jodids gaben 0.3832 g Jodsilber, entsprechend 47.8 pCt. Jod. $C_6H_5SO_2J$ verlangt 47.2 pCt. Jod.

In reaktioneller Hinsicht bildet die Verbindung, soweit die Beobachtungen dies erkennen lassen, das völlige Analogon der entsprechenden Toluolverbindung.

Verhalten gegen Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzte sich die Verbindung unter Bildung von Benzolsulfonsäure (nachgewiesen durch Ueberführung in flüssiges Chlorid und bei 148° schmelzendes Amid) und Benzoldisulfoxyd, d. i. der bei 45° schmelzende Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure: $C_6H_5SO_2\left\{S\right. C_6H_5$.

¹⁾ Der Versuch wurde angestellt bevor es uns bekannt war, dass die Verbindung schon bei etwa 80° ihr Jod abzuspalten beginnt.

Verhalten gegen Alkohol. Bei Behandlung der Verbindung mit Alkohol entstand im wesentlichen ein öliges Körper von den Eigenschaften des Benzolsulfonsäureäthyläthers. Derselbe gab mit Kali verseift ein Salz, aus welchem mittels des flüssigen Chlorids ein Amid erhalten werden konnte, welches wie das Benzolsulfonamid bei 148° schmolz. Die Bildung des Esters aus dem Jodid ist deshalb besonders bemerkenswerth, weil Benzolsulfonchlorid und Benzolsulfonbromid sich bekanntlich durch Alkohol nicht esterificiren lassen.

Verhalten gegen Ammoniak. In heissem wässrigen Ammoniak löste sich die Verbindung leicht auf unter Bildung von Benzolsulfonamid (Schmp. 148°) und einer geringen Menge Benzolsulfonsäure. Disulfoxyd oder Zersetzungsproducte dieser Verbindung konnten ebensowenig wie unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Toluolsulfonjodid nachgewiesen werden.

Verhalten gegen Kalilauge. Auch gegen dieses Agens verhält sich die Verbindung wie die entsprechende Toluolverbindung, wird dadurch in benzolsulfinsaures Salz übergeführt, indem gleichzeitig Kaliumjodid und Kaliumjodat sich bilden. Fügt man zu der beim Auflösen von Benzolsulfonjodid in wässriger Kalilauge entstehenden Flüssigkeit langsam Salzsäure, so wird Benzolsulfonjodid regenerirt, und behandelt man sie mit Natriumamalgam, so wird das Sulfinsäuresalz langsam zu Thiophenol reducirt.

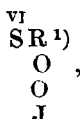
Spontane Zersetzung. Ein Präparat, welches während der Sommerferien in einem Stöpselglase jeweilig der Wirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt war, war nach Ablauf der Ferien in eine feuchte dunkle Masse verwandelt, indem ein grosser Theil des Jods in den oberen von dem Präparate nicht erfüllten Theil des Glases sublimirt war. Die dunkle Masse (M) gab an Wasser reichlich Benzolsulfonsäure ab, wie etwas Jod.

0.3935 g des aus der Lösung dargestellten Baryumsalzes gaben nach dem Trocknen bei 150° 0.205 g Baryumsulfat, entsprechend 30.5 pCt. Baryum. $(C_6H_5SO_3)_2Ba_2$ verlangt 30.4 pCt. Baryum.

Das Wasserunlösliche von M, zur Beseitigung des Jods einige Zeit an der Luft gelegen, erwies sich grösstentheils als unlöslich in Alkohol und aus kohleartigen Substanzen bestehend. Aus dem alkoholischen Auszuge wurden unansehnliche, bei $60 - 100^{\circ}$ schmelzende Krystalle erhalten und ein weit weniger in Alkohol lösliches Product, welches aus siedendem Eisessig in kleinen, glatt bei 190° schmelzenden schwefelhaltigen Nadeln auftrat. Beide Producte treten nur in so geringer Menge auf, dass von der Ermittlung ihrer Natur Abstand genommen werden musste.

Aus den dargelegten Versuchen folgt als wichtigstes Ergebniss derselben hinsichtlich der Natur der beiden Jodide, dass diese sich

sowohl verhalten wie normale Halogenanhydride von Sulfonsäuren, als Körper von der Constitution:



als auch wie Verbindungen der Formel:



Wie Jodanhydride von Sulfonsäuren verhalten sie sich gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak, indem sie bei der Behandlung mit diesen Agentien für ihr Halogenatom bezw. OH, OC_2H_5 , NH_2 eintauschen. Das abweichende Verhalten, welches sie gegen Kaliumhydroxyd zeigen, indem sie dadurch keineswegs in sulfonsaure Salze, sondern in Sulfinsäuresalze verwandelt werden, zeigt, dass sie diesem Agens gegenüber eine andere Constitution besitzen müssen. Da erscheint es denn am ungezwungensten, die Verbindungen, als auf obige zweite Constitutionsformel zurückführbare Körper zu betrachten, ähnlich wie man die Sulfinsäuren manchen Agentien gegenüber als hydroxylische Verbindungen mit einem 4wertigen Schwefelatom ansieht²⁾. Die Annahme, dass das Jodatome in diesen als OJ enthalten ist, erklärt vielleicht auch die leichte Abspaltbarkeit desselben. Wie nun aber auch die Sachen wirklich liegen mögen, jedenfalls ist hier ein neuer und zwar eigenthümlicher Fall von Tautomerie (Desmotropie) zu verzeichnen, welcher wohl weiter verfolgt zu werden verdient. Wir beabsichtigen deshalb, die Untersuchung der Jodide aromatischer Sulfonsäuren fortzusetzen und werden zunächst zu entscheiden suchen, ob die Verbindungen bei Einwirkung von Zinkalkylen Sulfinsäureester oder Sulfone geben, das Benzolsulfonjodid z. B. durch Zinkäthyl in Benzolsulfinsäureäthyläther oder in Phenyläthylsulfon verwandelt wird.

Versuch der Darstellung von Aethylsulfonsäurejodid. Der Versuch hat das gewünschte Resultat nicht ergeben. Fügt man zu der wässrigen Lösung von äthylsulfinsäurem Natrium eine alkoholische Lösung von Jod, so verschwindet dieses allerdings sofort, aber die Flüssigkeit nimmt bald saure Reaction an und enthält, wenn man das Jod im Ueberschuss zugegeben hat, ausser freier Sulfinsäure,

¹⁾ R = C_6H_5 oder C_7H_7 .

²⁾ z. B. Chlorkohlensäureäther gegenüber, welcher die Alkalisalze der Sulfinsäuren in die mit den Sulfonen isomeren Ester verwandelt (vergl. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren, diese Berichte XVIII, 2493).

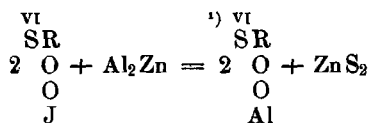
reichliche Mengen von Sulfonsäure, wie der Geruch annehmen lässt, auch etwas Mercaptan, wahrscheinlich als Product der Reduction der Sulfinsäure durch den Jodwasserstoff anzusehen, der seinerseits bei der Oxydation der Sulfinsäure zu Sulfonsäure durch das Jod entstehen muss.

84. Robert Otto und Julius Tröger: Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Jodide aromatischer Sulfonsäuren.

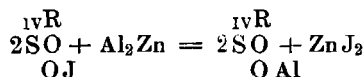
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 19. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

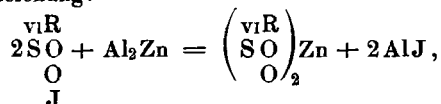
Ausgangs der vorstehenden Abhandlung über Jodide aromatischer Sulfonsäuren haben wir uns weitere Versuche zur Characterisirung dieser interessanten, die Erscheinung der Tautomerie zeigenden Verbindungen vorbehalten, zunächst in Aussicht gestellt, das Verhalten derselben gegen Zinkalkyle zu erforschen. Wir glaubten damals annehmen zu können, dass die Jodide dadurch entweder gemäss der Gleichung:



in Sulfone oder aber nach Gleichung:



in die isomeren Sulfinsäureester würden verwandelt werden. Die Versuche haben nun ergeben, dass weder das Eine noch das Andere der Fall ist, dass vielmehr die Jodide sich analog den Chloriden verhalten, nach Gleichung:



unter Bildung von Jodalkylen in Zinksalze der Sulfinsäuren übergeführt werden, eine Reaction, welche schon im Jahre 1861 von Wilhelm Kalle für Benzolsulfonchlorid und Zinkäthyl nachgewiesen worden ist²⁾.

¹⁾ R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest, Al ein Alkyl bedeutend.

²⁾ Ueber Benzylschwefligsäure: Ann. Chem. Pharm. 119, 153.