

mir eine etwas grössere Menge von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu beschaffen, um die Umsetzungen desselben einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

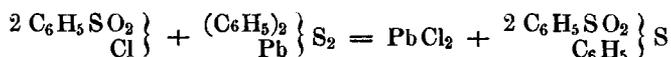
Herrn Dr. H. Zimmer, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat, sage ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

129. Robert Otto: Verhalten der Chloranhydride organischer Sulfonsäuren gegen Thiophenole und Thioalkohole bei Gegenwart von Alkali.

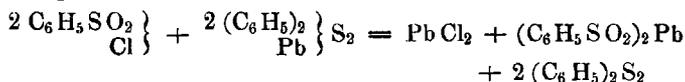
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher sich nach M. Georgescu¹⁾ bei Anwendung der Schotten'schen Methode in Gegenwart von Alkali durch Benzolsulfonchlorid die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe aromatischer Phenole vollzieht, liess es angezeigt erscheinen, zu versuchen, den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffrestes aromatischer Thiophenole durch den gleichen Rest zu ersetzen, wenn auch frühere Versuche, auf ähnlichem Wege zu Aethern aromatischer Thiosulfonsäuren zu gelangen, den gewünschten Erfolg nicht gehabt hatten. So setzten sich z. B. Benzolsulfonchlorid und Thiophenolblei keineswegs nach Gleichung:



zu Chlorblei und dem Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure, dem sogenannten Benzoldisulfoxyd, sondern vielmehr entsprechend der Gleichung:



zu benzolsulfinsaurem Blei, Phenyldisulfid und Bleichlorid um²⁾.

¹⁾ Ueber Schwefligsäureester der aromat. Reihe, diese Berichte XXIV, 416.

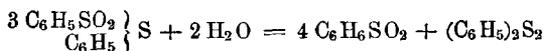
²⁾ G. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 2181.

I. Benzolsulfonchlorid und Thiophenol.

Eine beliebige Menge von Thiophenol wurde in etwas mehr als der erforderlichen Menge concentrirter wässriger Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und dann mit wenig Benzolsulfonchlorid versetzt. Als nun kräftig geschüttelt wurde, verschwand das ölige Chlorid schnell und an dessen Stelle trat ein weisser, krystallinischer Körper auf. Dann wurde von Neuem etwas Alkali und Benzolsulfonchlorid zugefügt, abermals bis zum Verschwinden desselben geschüttelt u. s. w., bis die Reaction als beendet anzusehen war, d. h. eine kleine Menge des Chlorids sich im Ueberschuss befand, was leicht an dem specifischen Geruche desselben erkannt werden konnte. Das Ungelöste wurde auf einem Filter gesammelt, mit kalihaltigem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol aufgenommen.

Die alkoholische Lösung gab beim Erkalten glänzende Nadeln einer Verbindung, die bei $60 - 61^{\circ}$ schmolz und sich dadurch, wie durch ihre sonstigen Eigenschaften, unzweifelhaft als Phenyldisulfid zu erkennen gab. Das alkalische, wässrige Filtrat trat an Aether nach dem Uebersättigen mit Salzsäure eine Verbindung ab, die aus der ätherischen Lösung in ansehnlichen Krystallen zurückblieb und aus Benzolsulfinsäure bestand. Die wässrige Lösung derselben röthete Lakmuspapier und bleichte dasselbe dann schnell, gab mit Zink und Salzsäure Thiophenol und beim Erhitzen in Wasser unlösliches, bei 45° schmelzendes Benzoldisulfoxyd. Die davon abgehende, saure, wässrige Flüssigkeit war eine Lösung von Benzolsulfonsäure, wie sich durch Ueberführung derselben in bei 148° schmelzendes Amid mittelst des öligen Chlorides mit Leichtigkeit darthun liess. Hiernach hatten sich Benzolsulfonchlorid und Thiophenol bei Gegenwart von Kali zu Disulfid und sulfinsäurem Salz umgesetzt¹⁾, sich also analog verhalten wie Bleiphenylmercaptid und Chlorid. Die Neigung des Thiophenols, in Phenylsulfid überzugehen, ist auch hier, wie in so vielen anderen Fällen, dem Zustandekommen der beabsichtigten normalen Reaction hinderlich.

¹⁾ Da Benzoldisulfoxyd durch Kali nach Gleichung:



in Disulfid und Sulfinsäuresalz zerlegt wird (vergl. R. Otto und A. Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester, diese Berichte XIX, 1235), so könnte man annehmen, dass der Weg zu diesen Verbindungen über jene Verbindung führe. Dem kann aber nicht so sein, da das Benzoldisulfoxyd so leicht, wie unter den obwaltenden Umständen erforderlich sein würde, jener Zersetzung nicht unterliegt.

II. Benzolsulfonchlorid und Thioparakresol.

Die Verbindungen wirkten bei Gegenwart von Kali ebenso prompt und glatt auf einander ein, wie Benzolsulfonchlorid und Thiophenol unter gleichen Verhältnissen. Die resultierende, alkalische wässrige Flüssigkeit war eine Lösung von benzolsulfinsaurem Kalium (nachgewiesen wie bei I) und das Wasserunlösliche bestand aus Tolyldisulfid. Es krystallisirte wie dieses aus alkoholischer Lösung in bei 43° schmelzenden Blättchen, die durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in das charakteristisch riechende Thioparakresol (Schmelzpunkt 43°) leicht übergeführt werden konnten.

III. Paratoluolsulfonchlorid und Thioparakresol.

Auch diese Verbindungen wirken bei Gegenwart von Alkali prompt und anscheinend auch glatt auf einander unter Bildung von bei 43° schmelzendem Tolyldisulfid und Toluolsulfinsäure auf einander ein, wenn man sie unter gelindem Erwärmen der wässrigen Flüssigkeit, um das Säurechlorid zu verflüssigen, zusammenbringt, obgleich dieses durch kaustische Alkalien bekanntlich leicht zu sulfonsaurem Salz verwandelt wird.

Die Toluolsulfinsäure, welche, wie oben angegeben worden ist, der vom Disulfid abgegangenen alkalischen Flüssigkeit entzogen wurde, konnte leicht an ihren charakteristischen äusseren Eigenschaften, sowie dadurch weiter erkannt werden, dass sie beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in Toluolsulfonsäure und wasserunlösliches Toluoldisulfoxyd (Schmelzpunkt 77°) überging. Aus der so erhaltenen Sulfonsäure wurde ein Chlorid dargestellt, welches wie das der *p*-Toluolsulfonsäure bei 69° schmolz.

IV. Aethylsulfonchlorid und Aethylmercaptan.

Der Versuch schien von Interesse, um zu entscheiden, ob auch der aliphatischen Reihe angehörende Sulfonsäurechloride und Thioalkohole sich bei Gegenwart von Alkali den entsprechenden aromatischen Verbindungen analog verhalten. Zu diesem Zwecke liess ich genau so, wie unter I angegeben worden ist, Aethylsulfonchlorid und Aethylmercaptan auf einander einwirken. Bald nach dem Eintropfen des Sulfonchlorids in die alkalische Lösung verschwindet der penetrante, an ätherisches Senföl erinnernde Geruch des Chlorids und an die Stelle desselben tritt der die Gegenwart des Aethyldisulfids kennzeichnende. Das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether aufgenommene Disulfid siedete übereinstimmend mit Aethyldisulfid bei 150—152°. Die alkalische, wässrige Lösung enthielt Aethylsulfinsäuresalz und gab dementsprechend mit Zink und Schwefelsäure Aethylmercaptan, welches durch Quecksilberoxyd in ein Mercaptid verwandelt werden konnte,

das aus heissem Alkohol in kleinen, altasglänzenden Blättchen kristallirte, deren Schmelzpunkt bei 77° lag und die sich bei höherer Temperatur in metallisches Quecksilber und Disulfid zerlegten¹⁾.

Die Reaction zwischen Benzolsulfonchlorid und Thiophenol bei Gegenwart von Kali vollzieht sich so leicht und so quantitativ, dass es sich empfehlen dürfte, dieselbe zur Darstellung von Benzolsulfinsäure zu verwerthen.

Neutralisirt man die alkalische, vom Phenyldisulfid abgetrennte Lösung mit Salzsäure und dampft ein, so erhält man einen Rückstand, dem heisser Alkohol reines, sulfinsaures Salz entzieht. Da sich aus dem Disulfid durch Zinkstaub und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure leicht und quantitativ das Thiophenol regeneriren lässt²⁾, so kann man begreiflich mit einer gegebenen Menge von Thiophenol beliebige Mengen von Benzolsulfonchlorid nach und nach in Sulfinsäure verwandeln. Auch für die Darstellung anderer Sulfinsäuren dürfte die Methode von vornherein mindestens nicht von der Hand zu weisen sein.

130. Aug. Bischler: Ueber das Piperazin.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Bekanntlich wird die Amidogruppe, resp. alkylirte Amidogruppe im Benzol, in welchem noch die Nitrosogruppe oder Nitrogruppen vorhanden sind, beim Kochen mit fixen Alkalien durch das Hydroxyl ersetzt. Das Nitrosodimethylanilin giebt beim Kochen mit Kalilauge Nitrosophenol und Dimethylamin.

Es wurde bis jetzt diese Reaction meines Wissens nur an solchen Anilinderivaten ausgeführt, bei welchen sich der Stickstoff als

¹⁾ R. Otto: Verhalten des Quecksilber- und Bleiäthylmercaptides bei höherer Temperatur. Diese Berichte XIII, 1289.

²⁾
$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2 + \text{Zn} = \left. \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{Zn} \end{array} \right\} \text{S}_2.$$

$$\left. \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{Zn} \end{array} \right\} \text{S}_2 + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{S}.$$

Vergl. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat. Diese Berichte X, 939.