

wenigsten löslich die Diacetylprotocatechusäure ab, die an ihrem Schmelzpunkt 155° und sonstigen Eigenschaften als solche erkannt wurde. Durch Eindampfen der Mutterlaugen lässt sich aus dem zurückbleibenden Krystallgemisch durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigäther ein in weissen Nadeln krystallisirender, bei 197—199° schmelzender Körper erhalten. Dieser Körper hat, wie man aus der Analyse ersieht, die Zusammensetzung einer Monacetylprotocatechusäure.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9O_5$
C	55.08	55.10 pCt.
H	4.09	4.08 »

Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol, heissem Essigäther und Wasser. Die wässrig alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

In den letzten Mutterlaugen befinden sich ferner beträchtliche Mengen von Protocatechusäure, die wahrscheinlich einer theilweisen Zersetzung der beiden beschriebenen Acetylderivate ihr Dasein zu verdanken haben.

Die vorliegende Untersuchung, die wir als noch nicht beendet betrachten, wird im hiesigen Laboratorium weitergeführt werden.

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell' Univerità,
d. 6. April 1892.

211. Robert Otto und Ernst Heydecke: Zur Kenntniss der Ester von aromatischen Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Jahre 1887 hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit A. Rössing in diesen Berichten¹⁾ die Darstellung und hauptsächlichsten Reactionen des Aethylenäthers der Benzolthiosulfonsäure beschrieben²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2079.

²⁾ Bei der Elementaranalyse der Verbindung wurden (a. a. O.) 47.9 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff gefunden (berechnet 47.7 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff). Beim Zusammenschreiben dieser Abhandlung bemerke ich, dass in der früheren Abhandlung: Zur Kenntniss der Ester von

Im Nachstehenden mögen nun auch die Ergebnisse der zur Vervollständigung jener Mittheilungen ausgeführten Untersuchung des Aethylenäthers der Paratoluolthiosulfonsäure, nebst denen einiger weiteren Versuche, die wir mit jenem ersten Aether vorgenommen haben, einen Platz finden.

A. Aethylenäther der Paratoluolthiosulfonsäure.

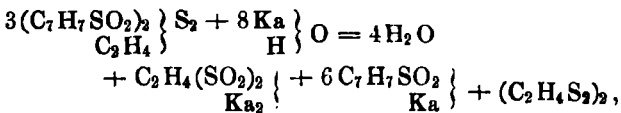
Man erhält die Verbindung ebenso leicht wie die entsprechende Benzolverbindung, durch Erhitzen äquimolecularer Mengen von Aethylenbromid und *p*-toluolthiosulfonsaurem Kalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler in der in dem beregten Aufsätze angegebenen Weise in nahezu quantitativer Menge. Sie bildet farblose und geruchlose, blättrige Krystalle, die zwischen 76—77° schmelzen, nicht in Wasser, reichlich in siedendem Alkohol, noch reichlicher in Benzol löslich sind. Auch Aether löst dieselben.

Hinsichtlich ihrer krystallographischen Eigenthümlichkeiten hat uns Hr. Dr. Luigi Brugnatelli (Pavia) Nachstehendes mitgetheilt:

»Sehr dünne, blättrige, weisse, durchsichtige Krystalle, welche im polarisirten Lichte meistens als Zwillinge erscheinen. Die Auslöschung auf beide Individuen ist symmetrisch gegen die Zwillingsgrenze und beträgt ungefähr 40°. Die Krystalle gehören also mit aller Wahrscheinlichkeit dem monosymmetrischen Systeme an und wären dann tafelförmig nach {010} ausgebildet und nach {100 bzw. {101} verzwilligt.«

I. Verhalten gegen Kalilauge.

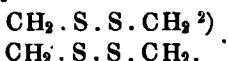
Entsprechend der homologen Benzolverbindung wird der Aethylenäther der Toluolthiosulfonsäure durch Kali gemäss der Gleichung:



aromatischen Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen der Schriftsatz für Seite 2088 unliebsame Verstellungen erlitten hat und auch andere Druckfehler enthält, die einer Berichtigung dringend bedürfen, wenn anders das auf jener Seite sich Befindende nicht unverständlich bleiben soll. Zunächst ist zu bemerken, dass die nach dem ersten Absatze auf S. 2088 gegebenen analytischen Zahlen sich nicht auf den *p*-Toluolthiosulfonsäureäthylenäther, sondern auf das thiotoluolsulfonsaure Kalium beziehen und demnach mit dem Satze: »Nach unseren Beobachtungen ist das aus absolutem Alkohol erhaltene Salz krystallwasserfrei« an das Ende der Anm. 2 auf S. 2087 gehören. In dem vorletzten Absatze der in Rede stehenden S. 2088 muss es statt: »Das aus der so erhaltenen Thiotoluolsulfonsäure« — heissen: »Das aus dem Toluolthiosulfonsäureäther«. Hinter den letzten Absatz der Seite endlich ist der Satz zu stellen, welcher mit den Worten beginnt: »Das *p*-toluolsulfonsaure Kalium

also unter Bildung von äthylendisulfinsaurem Kalium, toluolsulfinsaurem Kalium und Diäthylentetrasulfid leicht verseift¹⁾).

Der nach mehrstündigem Erwärmen des Aethers in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kali abgeschiedene, schmutzig gelbe Körper, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war, bestand im Wesentlichen aus dem vor einiger Zeit von H. Fassbender aus dem Aethylenmercaptan mittelst Brom dargestellten Diäthylentetrasulfid:



Dementsprechend schmolz der grössere Theil des Productes zwischen 148 und 151^o, auch liess sich dasselbe durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Aethylendisulfonsäure verwandeln.

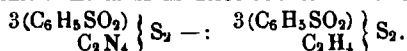
0.1663 g des aus dieser Säure dargestellten und bei 150^o getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1192 g Baryumsulfat, entsprechend 42.1 pCt. Baryum. Aethylendisulfonsaures Baryum enthält 42.2 pCt. Baryum.

Der kleinere Rest des in Rede stehenden Productes aus dem Aethylenäther durch Kali schmolz erst über 300^o unter starker Zersetzung und bestand wahrscheinlich aus Polymeren des Diäthylentetrasulfids, die wie dieses durch Salpetersäure zu Aethylendisulfonsäure oxydirt wurden. Aus 10 g des Aethylenäthers wurde etwa 1 g Diäthylentetrasulfid erhalten. Nach obiger Gleichung hätten 1.1 g erhalten werden müssen.

Die von dem Tetrasulfide getrennte alkalische Flüssigkeit verhielt sich wie eine Lösung von toluolsulfinsaurem und äthylendisulfinsaurem Kalium. Sie liess nach der Behandlung mit Kohlensäure beim Eindunsten einen Rückstand, dem absoluter Alkohol unter Hinterlassung von Kaliumcarbonat ein Salzgemenge entzog, welches 22.2 pCt. Kalium (nach dem Trocknen bei 150^o) enthielt. In einem Gemenge aus 1 Mol. toluolsulfinsaurem Kalium und 6 Mol. äthylendisulfinsaurem Kalium sind 22.3 pCt. Kalium enthalten.

soll aus Wasser in leicht löslichen Blättern krystallisiren«, nebst den sich daran schliessenden analytischen Daten für Wasser und Kalium, und es ist jener Satz zu berichtigen in: »Das *p*-toluolsulfinsaure Kalium krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen Blättern«. O.

¹⁾ Auch die entsprechende Gleichung für die Zersetzung des Benzolsulfonsäureäthyläthers in der mehrfach erwähnten Abhandlung auf S. 2081 enthält einen Druckfehler. Es muss in derselben heissen statt:

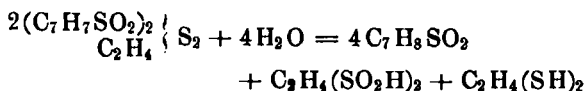


Alkoholisches Ammoniak scheint in gleicher Weise auf den Ester verseifend einzuwirken wie auch auf die entsprechende Benzolverbindung.

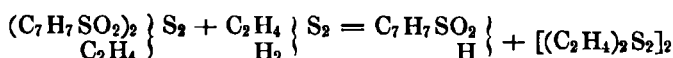
²⁾ Diese Berichte XX, 460.

Bei der Behandlung dieses Salzgemisches mit Zink und Salzsäure in Alkohol resultirte unter Abscheidung von bei 155—156° schmelzendem Diäthylentetrasulfid eine Flüssigkeit, aus welcher auf dem Wege der Destillation, neben kleinen Mengen von Aethylenmercaptan, reichliche Mengen von *p*-Thiokresol (nachgewiesen durch Ueberführung in alkohollösliches, bei 43° schmelzendes Disulfid, durch Behandlung mit Ammoniak) abgeschieden werden konnten.

Dass auch hier die Zersetzung des Esters durch Kali sich in zwei Phasen vollzieht, zunächst gemäss der Gleichung:



Toluolsulfinsäure, Aethylendisulfinsäure und Aethylenmercaptan entstehen¹⁾, und dass dann erst, indem das Aethylenmercaptan mit intactem Thioäther nach Gleichung:



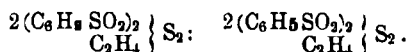
reagirt, neben einer neuen Menge von Toluolsulfinsäure, Diäthylentetrasulfid resultirt²⁾, haben wir durch einen besonderen Versuch zum Ueberfluss dargethan.

Als wir zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung des Thioäthers Aethylenmercaptan im Ueberschuss fügten, schied sich fast unmittelbar ein weisser amorpher Niederschlag aus, dessen Menge durch Zufügen von wenig Kali sich noch vermehrte. Dieser bestand aus Diäthylentetrasulfid (Schmelzpunkt 148—151°). Das Filtrat gab beim Stehen an der Luft nach Zufügen von Ammoniak bei 112—114° schmelzende, weisse, unlösliche Oxydationsproducte des Aethylenmercaptans und enthielt nach Entfernung dieser toluolsulfinsaures Salz. Die daraus dargestellte Sulfinsäure schmolz bei 85°.

II. Verhalten gegen Schwefelkalium.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Esters eine gleiche von Kaliumsulfid, so entsteht sofort ein nicht sehr bedeutender weisser Niederschlag, der aus Diäthylentetrasulfid besteht. Der Schmelzpunkt

¹⁾ In der entsprechenden Gleichung, welche in der früheren Abhandlung über die Thioäther etc. für die Benzolverbindung angegeben ist (a. a. O. S. 2034) muss es heissen statt:

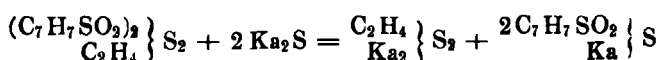


²⁾ Aehnlich wie sich Phenylsulfhydrat und Benzoldisulfoxyd zu Disulfid und Sulfinsäure umsetzen (vergl. Otto und Rössing: Synthese gemischter Alkyldisulfide. Diese Berichte XIX, 3133.

des Productes wurde bei 150—156° gefunden. Wenn man einen geringen Ueberschuss des Agens hinzugefügt und einige Zeit gelinde erwärmt hat, so enthält die Flüssigkeit nach Beseitigung des Tetrasulfides nur noch Aethylenmercaptan und toluolthiosulfonsaures Kalium. Letzteres liess sich mit absolutem Alkohol dem Rückstande entziehen, der beim Verdunsten der Flüssigkeit nach ihrer Behandlung mit Kohlensäure und Beseitigung der dabei abgeschiedenen Oxydationsproducte des Aethylenmercaptans, deren Schmelzpunkt bei 154—158° lag, resultirte.

0.1624 g des auf diese Weise isolirten und bei 150° getrockneten Kaliumsalzes gaben 0.624 Kaliumsulfat, entsprechend 17.2 pCt. Kalium. $C_7H_7SO_2SKa$ enthält 17.3 pCt. Kalium.

Hiernach wirkt das Kaliumsulfid im Wesentlichen nach Gleichung:



auf den Aethylenester ein.

III. Verhalten gegen nascenten Wasserstoff.

Durch nascenten Wasserstoff wird der Ester zu Aethylenmercaptan und Toluolsulfinsäure, schliesslich zu Toluolsulfhydrat (*p*-Thioresol) reducirt, wie die entsprechende Benzolverbindung unter der Einwirkung desselben Agens, ausser Aethylenmercaptan, Benzolsulfinsäure und dann Thiophenol giebt. Die nach mehrtägiger Behandlung des Thioesters in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen von ungelöstem, bei 150 bis 156° unter schwacher Bräunung schmelzendem Diäthylentetrasulfid und gab, von diesem befreit, bei der Destillation eine Flüssigkeit, die Aethylensulfhydrat und Toluolsulfhydrat aufwies. Diese konnten durch Ueberführung in die entsprechenden Oxydationsproducte — durch Stehenlassen des mit Ammoniak versetzten Destillates an der Luft — nachgewiesen werden.

Der Destillationsrückstand enthielt noch Toluoldisulfid, Beweis dafür, dass bei der Reduction der Gruppen $C_7H_7SO_2$ des Esters zu Sulfhydrat zunächst Sulfinsäure gebildet wird. Diese giebt bekanntlich mit Sulfhydrat Disulfid, namentlich leicht bei gelindem Erwärmen¹⁾.

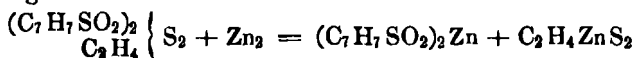
IV. Verhalten gegen Zinkstaub.

Endlich reagirte auch Zinkstaub auf den Ester wie auf die homologe Benzolverbindung. Das durch zweistündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des zusammengesetzten Aethers in geschlossener

¹⁾ $C_7H_7SO_2 \left(\begin{array}{c} \\ H \end{array} \right) + 3C_7H_7 \left(\begin{array}{c} \\ H \end{array} \right) S = 2H_2O + 2C_7H_7 \left(\begin{array}{c} \\ C_7H_7 \end{array} \right) S_2.$

Röhre auf etwa 105° erhaltene Product bestand aus toluolsulfinsäurem Zink und der Zinkverbindung des Aethylenmercaptans, auch etwas freiem Mercaptan, wie der Geruch bewies.

Die alkoholische Lösung, worin sich das Mercaptid befand, gab nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak beim Stehen an der Luft weisse, aus Oxydationsproducten des Mercaptans bestehende Massen von unangenehmem Geruch. Aus dem alkoholunlöslichen Antheile des Reactionsproductes wurde durch Kochen mit Sodalösung eine Flüssigkeit dargestellt, die auf Zusatz von Salzsäure bei 85° schmelzende *p*-Toluolsulfinsäure fallen liess. Das Zink wirkte demnach gemäss der Gleichung:



auf den Thioester in alkoholischer Flüssigkeit ein. Unter gewöhnlichem Drucke scheint das Agens nicht zu reagiren.

B. Aethylenäther der Benzolthiosulfonsäure.

Ueber die krystallographischen Eigenschaften der Verbindung hat uns Hr. Dr. Brugnatelli zur Ergänzung dessen, was in dieser Beziehung auf Grund einer von Prof. J. Kloos vorgenommenen oberflächlichen Untersuchung bereits in der ersten Abhandlung gesagt worden ist, Nachstehendes mitgetheilt.

»Sehr glänzende lange nadelförmige Krystalle, welche mit der Loupe oder unter dem Mikroskope betrachtet die Combination von sechs Längsflächen zeigen. Endflächen wurden nicht beobachtet. Die Auslöschung ist auf alle Flächen schief und für ihren Werth wurden folgende Zahlen gefunden: ungefähr 43°, 35°, 28°. Durch die Flächen mit 43° Auslöschung tritt eine Mittellinie etwas schief gegen die Normale zur Fläche heraus. Die Krystalle gehören demnach mit Wahrscheinlichkeit dem symmetrischen Systeme an.«

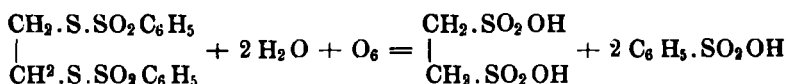
Verhalten gegen Brom.

10 g des Aethers wurden in alkoholischer Lösung unter gelindem Erwärmen so lange mit Brom versetzt, bis dieses nicht mehr verschwand. Die so erhaltene Flüssigkeit, die sich klar mit Wasser mischen liess, also kein Aethylenbromid enthalten konnte, hinterliess beim Verdunsten im Wasserbade, bis zum völligen Verjagen des reichlich vorhandenen Bromwasserstoffs, eine syrupöse Masse, die ausser etwas Schwefelsäure Aethylen-disulfonsäure und Benzolsulfonsäure enthielt. Die wässrige Lösung derselben gab beim Behandeln mit Baryumcarbonat eine Flüssigkeit, die der fractionirten Krystallisation unterworfen Salze lieferte, die bezw. 38.0, 37.6, 33.6, 33.3, 32.9, 32.1 pCt. Baryum enthielten¹⁾ und hiernach Gemenge von äthylen-

¹⁾ Nach dem Entwässern bei 150°.

disulfonsaurem Baryum und benzolsulfonsaurem Baryum darstellten. Da benzolsulfonsaures Baryum 30.4 pCt. Baryum, äthylendisulfonsaures Baryum 42.1 pCt. Baryum enthält, so herrschte in den ersten Krystallisationen dieses, in den letzten Krystallisationen jenes Salz vor. Zum weiteren Beweise dafür, dass hier ein solches Gemenge vorlag, wurden sämtliche Krystallisationen gemeinschaftlich in Natriumsalz und demnächst in Chlorid (mittelst Phosphorchlorid) verwandelt. Letzteres gab nach der Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure bei der Destillation ein Gemenge von Benzolsulfhydrat und Aethylenmercaptan. Dieses konnte durch Brom in ein Gemenge von in heissem Alkohol leicht löslichem, bei 60° schmelzendem Phenyl-disulfid und der in Vorstehendem mehrfach erwähnten in Alkohol unlöslichen und unangenehm riechenden, dem Aethylentetrasulfid nahe stehenden Oxydationsproducte verwandelt werden. Die Menge der bei dem Versuche entstandenen Schwefelsäure betrug 0.45 g, entsprechend 1.9 pCt. des in dem angewandten Thioäther enthaltenen Schwefels.

Hiernach war durch das oxydirend wirkende Brom der Thioäther im Wesentlichen etwa gemäss der Gleichung:



in Aethylendisulfonsäure und Benzolsulfonsäure übergeführt worden. Das Auftreten von Schwefelsäure bei der Reaction deutet darauf hin,

dass ein Theil der Gruppe $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{array}$ des Aethers nicht zu Aethylen-

disulfonsäure, sondern weiter unter Austritt des Schwefels, etwa zu Essigsäure oder Kohlensäure und Wasser oxydirt wurde.

Auch in Wasser wirkte, jedoch träger als in Alkohol und unter Bildung einer grösseren Menge von Schwefelsäure (4.2 pCt. des im Ester enthaltenen Schwefels entsprechend), das Brom auf den Thioäther ein, indem ein Gemenge von Aethylendisulfonsäure und Benzolsulfonsäure entstand. Dementsprechend hatte sich bei der Reaction auch weniger Aethylendisulfonsäure, mehr Benzolsulfonsäure gebildet als in alkoholischer Lösung. Der durchschnittliche Baryumgehalt der Salze, die aus dem in Wasser erhaltenen Producte resultirten, betrug nämlich 33.1 pCt., der der Salze, die aus dem in Alkohol erhaltenen Säuregemisch sich ergaben, hingegen 34.5 pCt.