

früher von mir dargestellten Base identisch war. Es ist mir nicht recht erklärlich, wieso Bernthsen nach meiner Methode arbeitend weder gute Ausbeuten noch wie es scheint ganz reines Material erhielt. Prof. Friedländer erhielt beides, als er meine Angaben prüfte, ohne Schwierigkeit. Hr. Dr. Valentin hat hier im Laboratorium grössere Mengen bei stets befriedigendem Reactionsverlauf hergestellt. Ergänzend ist zu bemerken, dass — wie Prof. Friedländer zuerst beobachtete — die ganz reine Base grosse farblose Krystalle vom Schmelzpunkt  $24^{\circ}$  bildet. (Bernthsen erhielt die Base nur als Oel).

Selbst mit dieser zweifellos reinen Substanz gelang es nicht, eine auch nur einigermaassen glatte Ueberführung in Thiosulfosäure zu erreichen. (Bei Einhaltung der älteren Bernthsen'schen Vorschrift konnte die Bildung einer solchen nicht beobachtet werden). Etwas besser verläuft die Reaction bei Anwendung der Dimethylverbindung. Aus der hieraus erhaltenen Thiosulfosäure entstand mit Dimethylanilin ein blauer Farbstoff nicht aber mit Dimethyl-*o*-toluidin. Es kann wohl als unzweifelhaft gelten, dass in jenem blauen Farbstoff die Amidogruppe des Anilins die chromogene Amidogruppe ist.

Nach alledem muss ich die Behauptung aufrecht erhalten, dass das *p*-Amidodialkyl-*o*-toluidin (im Gegensatz zum *p*-Amidomonoalkyl-*o*-toluidin) ein vom *p*-Amidodialkylanilin in wesentlichen Eigenschaften abweichender Körper ist, da es in keiner Weise in das dem »Methylenblau« entsprechende Tetralkylditoluthionin übergeführt werden kann.

Mainkur, Januar 1893. Anilinfarbenfabrik Cassella & Co.

## 62. Robert Otto: Reindarstellung des Benzolsulfinsäureäthyläthers und des Paratoluolsulfinsäureäthyläthers.

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

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von mir im Vereine mit A. Rössing in der Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren<sup>1)</sup>, beschriebenen Aethyläther der Benzolsulfinsäure und Paratoluolsulfinsäure, die wir aus dem Producte der Einwirkung der Alkalisalze jener Säuren und Chlorkohlensäureäther in Alkohol mittels Wassers abschieden und durch Aufnehmen in Aether reinigten, sind

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2493.

Gemenge der Sulfinsäureäther mit einigen Procenten Phenyl- bzw. Tolylsulfonameisensäureäther gewesen. Gelegentlich neuerer Arbeiten über Sulfinsäureester, die zunächst durch die Zweifel E. Baumann's an der Existenz dieser Verbindungen veranlasst wurden<sup>1)</sup>, ist es mir nun gelungen, jene Ester frei von den genannten Ameisensäureestern und überhaupt im Zustande völliger Reinheit darzustellen. Zu dem Zwecke braucht man nur das Reactionsproduct aus sulfinsäurem Salz und Chlorkohlensäureäther in einem Scheidetrichter mit einer zur Abscheidung der Ester genügenden Menge Wassers und so viel Soda zu versetzen, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, und dann mit einer hinreichenden Menge eines Petroläthers, dessen Siedepunkt zwischen 30 und 40° liegt, kräftig durchzuschütteln. Dieser nimmt, wenn auch nicht so leicht wie gewöhnlicher Aether, die Sulfinsäureester und zwar frei von den genannten Ameisensäureestern auf. Schüttelt man die Petrolätherlösung, nach Entfernung der darunter befindlichen alkalischen Salzlösung, zur Beseitigung etwaiger Reste freier Säure und Alkohols, wiederholt mit erneuten kleinen Mengen schwach sodahaltigen Wassers, zuletzt nochmals mit reinem Wasser, trennt sie dann völlig von diesem und unterwirft sie schliesslich im Wasserbade der Destillation, so hinterbleiben die Sulfinsäureester in völlig reinem Zustande.

Die Elementaranalyse des Benzolsulfinsäureäthyläthers ergab 55.9 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff (berechnet 56.5 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff), die des Toluolsulfinsäureäthyläthers 58.5 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff (berechnet 58.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff).

Die Eigenschaften der Verbindungen sind zum grösseren Theil bereits in der früheren Abhandlung und dort auch im Wesentlichen zutreffend angegeben worden. Sie stellen wasserhelle, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeiten dar, die das Licht stärker als Wasser brechen, hierin unlöslich sind und sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Benzol und auch Petroläther mischen lassen. Bei der Destillation zersetzen sie sich. Die Benzolverbindung riecht vielleicht ganz entfernt an organische Schwefelverbindungen erinnernd, keineswegs aber unangenehm, sondern aromatisch. Die Toluolverbindung besitzt einen nicht so hervortretenden, ebenfalls nicht unangenehmen, vielleicht an Ester höherer Fettsäuren streifenden Geruch. Der Geschmack der Ester ist scharf, brennend, kratzend, der der Benzolverbindung in höherem Grade als der des Toluolesters. Kalilauge verseift beide Ester unter gewöhnlichem Drucke gleich leicht und völlig. Ebenfalls

<sup>1)</sup> Sie führten u. A. zu der Entdeckung des wohlcharakteristischen Methyläthers der  $\beta$ -Naphthylsulfinsäure. Vergl. R. Otto und A. Rössing: Zur Frage nach der Tautomerie bei den Sulfinsäuren. Diese Berichte **25**, 230.

findet Verseifung schon durch Wasser statt. Das spezifische Gewicht des Benzolsulfinsäureesters wurde bei 20° zu 1.1410, das der entsprechenden Toluolverbindung bei derselben Temperatur zu 1.1212 gefunden.

### 63. A. Michaelis und O. Storbeck: Ueber das Thionyl-diäthylhydrazon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Nachdem der Eine<sup>1)</sup> von uns gezeigt hatte, dass sich in den aromatischen Hydrazinen die Wasserstoffatome der NH<sub>2</sub>-Gruppe leicht durch Thionyl ersetzen lassen, schien es uns nicht uninteressant zu sein, festzustellen, ob sich auch die aliphatischen Hydrazine in gleicher Weise verhalten. Wir wählten zu diesem Zweck das Diäthylhydrazin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.NH<sub>2</sub>, weil dieses relativ leicht zugänglich ist. Dasselbe wurde genau nach den Angaben von E. Fischer<sup>2)</sup> durch Reduction von Diäthylnitrosamin durch Zinkstaub und Essigsäure erhalten und mit Aetzbaryt vollständig getrocknet. Es war nicht von dem sich stets nach der angegebenen Methode neben dem Hydrazin bildenden Diäthylamin getrennt, da dies einerseits nicht mit Thionylchlorid reagirt, andererseits durch die bei der Einwirkung des Hydrazins auf das Thionylchlorid sich bildende Salzsäure als salzsaures Diäthylamin zurückgehalten werden musste.

5.5 g dieses Diäthylhydrazins wurden in 50 g wasserfreiem Aether gelöst und allmählich 2.5 g Thionylchlorid, die mit 5 g Aether vermischt waren, aus einem Tropftrichter unter beständigem Umschütteln und Kühlung mit Eis hinzugefügt. Die Reaction verlief so ganz glatt; schon nach den ersten Tropfen des Thionylchlorides färbte sich der Kolbeninhalt unter Abscheidung des salzsauren Hydrazins tief gelb und erstarrte gegen Ende der Reaction breiförmig. Es wurde dann noch etwas Aether hinzugefügt, eine Zeit lang geschüttelt, damit der Niederschlag dichter wurde, filtrirt und das zurückbleibende salzsaure Diäthylhydrazin (und Diäthylamin) mit trockenem Aether ausgewaschen.

Beim Abdestilliren des gesammten Filtrats im Wasserbade hinterblieb eine rothe, schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Thionylhydrazons zeigte,

<sup>1)</sup> Michaelis, diese Berichte 22, 22, 28; Michaelis und Ruhl, Ann. d. Chem. 270, 114.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 199, 308.