

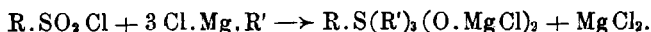
187. E. Wedekind und D. Schenk:
 Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen
 auf Arylsulfochloride¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Forstl. Hochschule in Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 26. April 1921.)

Vor längerer Zeit berichteten wir²⁾ wir über die ersten Versuche, die »Tertiärbasen-Reaktion« auf Sulfochloride anzuwenden: Wir fanden in dem einfachsten Beispiel — Umsetzung von Benzylchlorid mit Triäthylamin —, daß das erwartete Sulfen $C_6H_5.CH:SO_2$, zwar vermutlich intermediär gebildet wird, daß als faßbare Reaktionsprodukte aber nur Stilben $(C_6H_5.CH)_2$ und Schwefeldioxyd auftreten. In einem anderen, etwas komplizierteren Beispiel — der Einwirkung von Triäthylamin auf *d*-Campher-sulfochlorid — wurde die Schwefelgruppe zwar nicht abgespalten, aber die Reaktion nahm einen so ungewöhnlichen Verlauf³⁾, wie er bei den Umsetzungen von Carbonsäurechloriden mit Tertiärbasen noch nicht beobachtet wurde. Da sich aber in bezug auf die Chlorwasserstoff-Abspaltung als solche Carbonsäurechloride und Sulfonsäurechloride analog verhalten, hielten wir es für wünschenswert zu prüfen, ob sich die beiden Säurechlorid-Klassen auch gegen Organomagnesiumverbindungen ähnlich verhalten oder nicht.

Von den Carbonsäurechloriden, welche sich im allgemeinen wie die zugehörigen Ester verhalten, ist bekannt, daß sie bei der Grignardschen Reaktion — abgesehen von der Ausnahmestellung des Ameisensäure-esters — als Endprodukte tertiäre Alkohole bzw. unter sekundärer Wasserabspaltung aus diesen ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefern. Denkt man sich diesen Vorgang ohne weiteres auf Sulfochloride übertragen, so würde man für die Hauptphase folgendes Bild haben:



Das intermediäre Produkt würde dann bei der Zersetzung mit Wasser zunächst eine Verbindung $R.S(R')_3(OH)_2$ liefern, deren Existenz von vornherein zwar sehr unwahrscheinlich ist, die aber durch verschiedenartigen Zerfall zu verschiedenen Endprodukten führen kann.

¹⁾ Vergl. D. Schenk, »Über das Verhalten von starken Tertiärbasen und von Organomagnesiumverbindungen gegen Sulfochloride«, Inaugural-Dissert., Tübingen 1908.

²⁾ B. 44, 198 [1911].

³⁾ Vorläufige Notiz, vergl. Ch.-Ztg. 1912, Nr. 70 und 1921, Nr. 40, S. 323; ausführliche Veröffentlichung folgt an anderem Orte.

Tatsächlich ist der Reaktionsverlauf ein ganz anderer als bei den Carbonsäurechloriden; er führt meistens zu mehreren Produkten und ist überdies von der speziellen Natur der Komponenten abhängig. Abgesehen von einem orientierenden Versuch mit Äthan-sulfochlorid wurden ausschließlich Benzol- und *p*-Toluol-sulfochlorid auf ihr Verhalten gegen fette und aromatische Organomagnesiumverbindungen geprüft. Es ergab sich, daß die Umsetzung mit Äthyl- bzw. Methylmagnesiumbromid zu gemischten Thioäthern und zu Disulfoxyden Ar.SO.O.S.Ar führt; und zwar ist mit der Äthylverbindung das *p*-Tolyl-äthyl-sulfid, $\text{C}_7\text{H}_7.\text{S.C}_2\text{H}_5$, das Hauptprodukt, während mit der Methylverbindung die Menge des entsprechenden Thioäthers $\text{C}_7\text{H}_7.\text{S.CH}_3$ gegenüber dem der Hauptsache nach gebildeten Di-*p*-tolyl-disulfoxyd ganz zurücktritt.

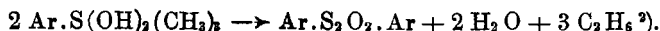
Bei Verwendung von Arylmagnesiumhaloiden nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf: Aus Phenylmagnesiumbromid und Benzolsulfochlorid erhält man hauptsächlich das Diphenylsulfoxyd (Thionylbenzol)¹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO.C}_6\text{H}_5$. Daneben entsteht, wie fast immer bei Umsetzungen mit Phenylmagnesiumhaloiden, Diphenyl, jedoch in einer Menge, die über das gewohnte Maß hinausgeht (s. u.). Das *p*-Toluolsulfochlorid verhält sich ähnlich: Es entsteht hier indessen ein Gemisch von *p*-Tolyl-phenyl-sulfoxyd mit *p*-Tolyl-phenyl-sulfon, aus dem dieses durch fraktionierte Krystallisation abgetrennt werden kann; daneben bildet sich immer etwas *p*-toluol-sulfosaures Magnesium.

Mit Hilfe des oben angenommenen intermediären Produktes könnte man alle diese Ergebnisse folgendermaßen erklären:

1. Bildung der Thioäther durch Abspaltung von 2 Mol. Alkohol, entsprechend dem Schema:



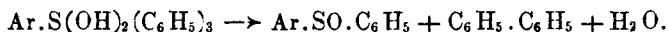
2. Bildung der Disulfoxyde durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser und Äthan bzw. Butan aus zwei Molen, entsprechend dem Schema:



3. Bildung von Diphenylsulfoxyd durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser und Diphenyl aus einem Mol, entsprechend dem Schema:

¹⁾ Vergl. B. 20, 195 [1887].

²⁾ Die Entwicklung eines mit nicht-leuchtender Flamme brennenden Gases, welches nicht aus unzersetztem Methylmagnesiumjodid stammen kann, wurde an einem von Äther völlig befreiten primären Reaktionsprodukt zwischen *p*-Toluolsulfochlorid und Methylmagnesiumjodid nachgewiesen.



Hierdurch würde sich die abnorm große Quantität von Diphenylf erklären, die sich, wie oben erwähnt, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzolsulfochlorid bildet.

Die Entstehung von Sulfon aus *p*-Toluolsulfochlorid kann wohl aus einer einfachen Nebenreaktion:



erklärt werden; diese tritt beim Benzolsulfochlorid ganz zurück.

Umsetzungen von α -Naphthylmagnesiumbromid bezw. Campher-magnesiumbromid mit *p*-Toluolsulfochlorid führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

In Hinblick auf das ziemlich gleichartige Verhalten von Carbonsäurechloriden und Estern der Carbonsäuren gegen Organomagnesiumverbindungen wurden endlich noch einige Versuche mit einem Sulfonsäure-ester, dem *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester angestellt. Es zeigte sich bei Verwendung von Äthylmagnesiumbromid ein durchaus abweichendes Verhalten: Abgesehen davon, daß keine Wärmetönung zu beobachten ist und die Reaktion¹⁾ durch Erhitzen zu Ende geführt werden muß, erhält man neben Spuren von flüchtigen Verbindungen als Endprodukt lediglich *p*-toluol-sulfonsaures Magnesium. Dieser Verseifungsprozeß muß mit Rücksicht auf die bekannte Beständigkeit der Sulfonsäure-ester gegen Wasser — auch beim Kochen — als spezifische Wirkung²⁾ der Organomagnesiumverbindung betrachtet werden.

Nach Abschluß dieser Versuche haben inzwischen John Ferns und Arth. Lapworth³⁾ in einer Studie über Darstellung und Eigenschaften von Sulfonsäure-estern auch deren Verhalten gegen Phenylmagnesiumbromid geprüft und gefunden, daß aus Äthansulfonsäure-äthylester als Hauptprodukt Phenyl-äthyl-sulfon entsteht, daneben in geringer Menge Äthyl-benzol, welches aber bei Verwendung von Toluolsulfonsäure-äthylester das charakteristische Produkt sein soll. Es ergeben sich also Unterschiede in dem Ver-

¹⁾ Diese macht sich nur durch eine allmählich eintretende Konsistenz-Veränderung des Gemisches bemerkbar.

²⁾ Eine Erklärung des Vorganges wäre denkbar durch die Annahme, daß das Äthylmagnesiumbromid sich zunächst an das Ester-Sauerstoffatom addiert, worauf unter Butan-Abspaltung toluolsulfonsaures Magnesiumbromid $\text{C}_7\text{H}_7.\text{SO}_2.\text{Mg.Br}$ entstehen könnte, welches mit Wasser toluolsulfonsaures Magnesium liefern würde.

³⁾ Soc. 101, 297 [1912]; über das Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Sulfurylchlorid, Thionylchlorid und Ester der schwefligen Säure vergl. C. 1905, 1 1145 und B.43, 1131 [1910].

halten sowohl von Estern der fetten und aromatischen Sulfonsäuren, als auch von fetten und aromatischen Organomagnesiumverbindungen: der Benzolkern scheint jedenfalls die Reaktionsfähigkeit der Sulfo-Gruppe zu vermindern, eine Wirkung, die bei Verwendung einer aromatischen Organomagnesiumverbindung sich noch schärfer ausprägt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Chloride und Ester der Sulfonsäuren — wenigsten der aromatischen Reihe — sich gegen Organomagnesiumverbindungen qualitativ und quantitativ anders verhalten als die Chloride und Ester der Carbonsäuren.

Versuche.

Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf *o*-Toluolsulfochlorid.

Aus 33 g Magnesiumspänen, 148 g Äthylbromid und 300 ccm absol. Äther wurde auf bekannte Weise die ätherische Äthylmagnesiumbromid-Lösung hergestellt. Hierzu wurde allmählich in kleinen Anteilen eine Lösung von 65 g *p*-Toluolsulfochlorid in 250 ccm absol. Äther zugegeben. Es fand eine außerordentlich starke Reaktion statt, wobei der Äther ins Sieden geriet. Das Vermischen beider Lösungen wurde deshalb unter Kühlung mit Eiswasser vollzogen. Die Mischung wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln ca. 12 Stdn. stehen gelassen; während dessen hatte sich die entstandene Organomagnesiumverbindung als dicke, zähe Masse am Boden des Kolbens abgesetzt. Diese Masse wurde alsdann mit Eisstücken und einer zur völligen Zersetzung genügenden, mit verd. Schwefelsäure stark angesäuerten Menge Wasser versetzt und schließlich mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Abdampfen ca. 50 g eines unangenehm narkotisch riechenden Öles, das, der Dampfdestillation unterworfen, eine reichliche Menge mit den Wasserdämpfen übergehen ließ, während der nicht flüchtige geringe Rückstand nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Der bei der Äther-Ausschüttelung hinterbliebene wäßrige Anteil wurde zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert. Dieser Alkohol-Auszug hinterließ nach dem Verdunsten einen blättrig-krystallinischen Rückstand, der aus Wasser in großen Tafeln krystallisiert erhalten wurde. Er erwies sich nach der Magnesium- und Krystallwasser-Bestimmung als das bekannte, mit 6 Mol. Wasser krystallisierende *p*-toluolsulfonsaure Magnesium, $(C_7H_7SO_3)_2Mg + 6H_2O$.¹⁾

0.2780 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0636 g Gewichtsverlust. — 0.3129 g Sbst.: 0.0744 g $Mg_2P_2O_7$.

$(C_7H_7SO_3)_2Mg + 6H_2O$. Ber. H_2O 22.78, Mg 5.12.

Gef. » 22.87, » 5.70.

¹⁾ Clason und Vallin, B. 12, 1851 [1879].

Das mit den Wasserdämpfen flüchtige Öl wurde der Vakuum-Destillation unterworfen; es ging bei 34 mm zwischen 117° und 119° ganz farblos über, zeigte starkes Lichtbrechungsvermögen und färbte sich unter dem Einfluß des Lichts allmählich gelblich. Es erwies sich nach der Analyse als der von Otto¹⁾ bereits beschriebene Äthyläther des *p*-Tolylmercaptans, $C_7H_7 \cdot S \cdot C_2H_5$.

Die schwere Verbrennbarkeit und Oxydierbarkeit machte der Analyse große Schwierigkeiten. Die Schwefel-Bestimmung nach Carius ergab erst nach ca. 40-stündigem Erhitzen auf 400° ein befriedigendes Resultat:

0.1263 g Sbst.: 0.3294 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.2681 g Sbst.: 0.4002 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}S$. Ber. C 71.05, H 7.90, S 21.05.

Gef. » 71.13, » 8.19, » 20.50.

Die Ausbeute betrug nach zweimaliger Destillation 15 g.

Der bei der Dampf-Destillation nicht flüchtige Anteil erstarrte beim Erkalten und wurde nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol in länglichen, körnigen und farblosen Krystallen vom Schmp. 87—88° erhalten, aber nur in geringer Menge. Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse usw. charakterisierten diesen Körper als Di-*p*-tolyl-disulfoxyd.

0.1428 g Sbst.: 0.3154 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 0.2735 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$. Ber. C 60.43, H 5.03, S 23.00.

Gef. » 60.24, » 4.78, » 22.67.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf *o*-Toluolsulfochlorid.

In die aus 142 g Methyljodid, 24 g Magnesiumspänen und 400 ccm absol. Äther hergestellte Methylmagnesiumjodid-Lösung wurde allmählich eine Lösung von 48 g *p*-Toluolsulfochlorid in 300 ccm absol. Äther eingetragen. Die Reaktion war bei weitem nicht so heftig wie bei der Äthylmagnesiumbromid-Einwirkung. Es trat allerdings auch hier Sieden des Äthers ein, so daß zweckmäßig gekühlt wurde. Nach mehrstündigem Stehenlassen war die Mischung dickflüssig geworden, sie wurde in bekannter Weise mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt und gut ausgeäthert. Der Äther-Auszug war durch ausgeschiedenes Jod rotbraun gefärbt; er wurde zur Entfernung des Jods mit einer wäßrigen Natriumsulfit-Lösung bis zur Farblosigkeit geschüttelt. Nach dem Verdampfen hinterließ der Äther-Auszug etwa 25 g eines unangenehm riechenden Öles, aus dem sich bald Krystalle auszuscheiden begannen. Bei der nun folgenden Wasserdampf-Destillation ging nur wenig (ca. 4 g) eines gelb aussehenden Öles über,

¹⁾ B. 13, 1277 [1880].

während die nicht flüchtige Hauptmenge nach dem Erkalten zu einer festen, weißen Masse erstarrte. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl mußte, wenn die Reaktion im Sinne der vorigen, der Äthylmagnesiumbromid-Einwirkung, verlaufen war, der Methyläther des *p*-Tolylmercaptans, $C_7H_7.S.CH_3$, sein, während das nicht flüchtige Produkt mit dem Di-*p*-tolyl-disulfoxyd der vorigen Reaktion identisch sein mußte.

Von dem Öl ging bei der Vakuum-Destillation bei 20 mm der größte Teil zwischen 104–105° über; der Rückstand erstarrte. Dieser erwies sich ebenfalls als Di-*p*-tolyl-disulfoxyd; es war also doch ein kleiner Teil dieses sonst mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Produkts, gelöst in dem Methyläther des *p*-Tolylmercaptans, übergegangen. Bei der nur geringen Menge dieses Äthers (ca. 2 g) war eine weitere, durch wiederholte Destillation zu bewerkstellende Reinigung ausgeschlossen, deshalb zeigte die Analyse auch nur einigermaßen befriedigende Resultate.

Der Methyläther des *p*-Tolylmercaptans ist farblos, narкотisch riechend und lichtbrechend, aber nicht so stark wie der Äthyläther.

0.1147 g Sbst.: 0.2960 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.1086 g Sbst.: 0.2802 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .

$C_8H_{10}S$. Ber. C 69.57, H 7.24.
Gef. » 70.38, 70.37, » 7.33, 7.54.

Der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil wurde aus Alkohol in körnigen, farblosen Krystallen erhalten; Schmp. (87–88°) und Analyse charakterisierten ihn als Di-*p*-tolyl-disulfoxyd.

0.1279 g Sbst.: 0.2824 g CO_2 , 0.0602 g H_2O . — 0.2428 g Sbst.: 0.4054 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$. Ber. C 60.43, H 5.03, S 23.00.
Gef. » 60.22, » 5.26, » 22.93.

Bei dieser Umsetzung waren im Gegensatz zu der oben beschriebenen Einwirkung das Di-*p*-tolyl-disulfoxyd als Hauptprodukte, der *p*-Tolyl-methyl-thioäther als Nebenprodukt gebildet worden.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzol-sulfochlorid.

Aus 70 g Brombenzol, 10 g Magnesiumspänen und 200 ccm absol. Äther wurde die Phenylmagnesiumbromid-Lösung hergestellt. Hierzu wurde allmählich eine Lösung von 25 g Benzolsulfochlorid in 100 ccm absol. Äther zugegeben. Die Reaktion war wiederum ungemein heftig. Es mußte demnach auch hier beim Zusammengeben beider Lösungen stark gekühlt werden. Es bildete sich am Boden des Kolbens ein fester, grauer Niederschlag. Nach ca. 12-stündigem

Stehen hatten sich im Äther große, weiße, oktaedrische Krystalle gebildet; ebenso war die ganze am Boden fest ansitzende Masse von derartigen Krystallen¹⁾ durchsetzt.

Die Zersetzung der am Boden des Kolbens fest angesetzten Masse mit verd. Schwefelsäure erfolgte nicht wie bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid bereits bei 0°, sondern erst bei Zimmertemperatur, langsam aber vollständig. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äther-Auszugs hinterblieben ca. 40 g eines braunen, stark nach Diphenyl riechenden Öles, aus dem sich auch bald Diphenyl ausschied. Die ganze Masse wurde jetzt der Dampf-Destillation unterworfen; hierbei gingen drei verschiedene Anteile über, zuerst unverändertes Brombenzol, dann Diphenyl, das, aus Alkohol krystallisiert, den Schmp. 71° zeigte und in einer Menge von 1.5 g entstanden war, und schließlich in äußerst geringer Menge ein unangenehm riechendes, farbloses Öl, das bei 740 mm zwischen 240—280° überging und wahrscheinlich Diphenylsulfid war. Eine Analyse war wegen der geringen Menge nicht ausführbar.

Als vierter Anteil und gleichsam als Hauptprodukt der ganzen Reaktion blieb eine mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige, beim Erkalten erstarrende Masse von gelblichem Aussehen im Kolben zurück, die nach gutem Abpressen auf einem Tonteller aus Ligroin (Sdp. 70—80°) in prismatischen, schneeweißen Krystallen vom Schmp 70—71° erhalten wurde. Dieser Körper war in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und erwies sich als Diphenylsulfid²⁾, C₆H₅.SO.C₆H₅.

0.1158 g Sbst.: 0.3023 g CO₂, 0.0528 g H₂O. — 0.2211 g Sbst.: 0.2514 g BaSO₄.

C₁₂H₁₀OS. Ber. C 71.28, H 4.95, S 15.84.
Gef. » 71.20, » 5.10, » 15.61.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *p*-Toluolsulfochlorid.

Aus 85 g Brombenzol, 12.9 Magnesiumspänen und 200 ccm absol. Äther wurde die Phenylmagnesiumbromid-Lösung dargestellt. Hierzu wurde allmählich eine Lösung von 34.2 g *p*-Toluolsulfochlorid in 150 ccm absol. Äther eingetragen. Die Reaktion verlief äußerst energisch unter zischendem Geräusch, so daß gekühlt werden mußte. Nach

¹⁾ Diese mußten die intermediär gebildete Organomagnesiumverbindung darstellen; dieselbe in unreinem Zustande zu isolieren, war aber nicht möglich, weil die Substanz leicht zersetzlich und in fast allen organischen Solvenzien unlöslich ist. Die Krystalle enthalten 10.7 % Mg und 52.36 % Brom.

²⁾ Colby und Loughlin, B. 20, 195 [1887].

12-stündigem Stehen hatte sich am Boden des Kolbens eine feste, graue Masse abgesetzt, die analog der Beobachtung bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzolsulfochlorid fast ganz von oktaedrischen Krystallen durchsetzt war, welche jedenfalls die intermediäre Organomagnesium-Verbindung darstellten. Auch hier war eine Analyse dieses Körpers aus den bei der vorigen Reaktion angegebenen Gründen nicht ausführbar. Die nun folgende Zersetzung mit verd. Schwefelsäure ging erst bei Zimmertemperatur, nicht in der Kälte vor sich, dann aber rasch und vollständig. Nach dem Ausäthern und Abdampfen des Äther-Auszugs hinterblieben ca. 60 g eines stark nach Diphenyl riechenden Öles, das bald Diphenyl ausschied. Die ganze Masse wurde nun der Dampf-Destillation unterworfen; es gingen hierbei nacheinander über: unverändertes Brombenzol und Diphenyl. Die Menge des letzteren betrug nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 2.5 g; Schmp. 71°.

Als mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig hinterblieb im Kolben eine beim Erkalten äußerst fest erstarrende gelbliche Masse, ca. 15 g. Nach dem Abpressen auf einem Tonteller wurde sie in viel, zwischen 70—80° siedendem Ligroin gelöst. Beim Erkalten fielen zu Büscheln vereinigte, schneeweiße Nadeln aus, welche bei ca. 80° schmolzen. Bei weiterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt stetig, bis er schließlich bei 124.5° konstant blieb: es hatte sich hierbei aber auch die Krystallform geändert, aus den Nadeln waren Plättchen entstanden. Diese letzteren stellten das von Otto¹⁾ und andern²⁾ bereits auf anderen Wegen hergestellte *p*-Tolyl-phenyl-sulfon dar, während die Analyse der Nadeln darauf schließen ließ, daß sie ein Gemisch des analog der vorigen Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzolsulfochlorid entstandenen *p*-Tolyl-phenyl-sulfoxyd mit dem Sulfon darstellen.

Die Analyse des *p*-Tolyl-phenyl-sulfons ergab folgende Resultate:
0.1172 g Sbst.: 0.2882 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.1292 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₂S. Ber. C 67.19, H 5.27, S 13.81.
Gef. » 67.07, » 5.55, » 13.65.

Die Analyse der Nadeln ergab Werte, die ungefähr in der Mitte zwischen den berechneten Zahlen für Sulfoxyd und Sulfon liegen. Eine Trennung bezw. Abscheiden des warmen Sulfoxyds durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wollte auf keine Weise gelingen; vielleicht ist das Sulfoxyd unbeständig.

¹⁾ B. 11, 2068 [1880].

²⁾ Vergl. u. a. Michael und Adair, B. 11, 116 [1880].

Der wäßrige Anteil der Umsetzung enthielt *p*-toluolsulfonsaures Magnesium.

Die Einwirkungen von α -Naphthyl- und Campher-magnesiumbromid auf *p*-Toluolsulfochlorid verliefen ganz ruhig, führten aber nicht zu einheitlichen Körpern.

Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester.

Zu der Äthylmagnesiumbromid-Lösung aus 5.7 g Magnesiumspänen, 26 g Äthylbromid und ca. 100 ccm absol. Äther wurde allmählich eine Lösung von 16 g *p*-Toluolsulfonsäure-äthylester in 75 ccm absol. Äther zugegeben. Die Reaktion verlief unmerklich und ohne jede Wärmetönung. Nach mehrstündigem Stehen wurde die anfangs dünnflüssige Masse dickflüssig; zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch kurze Zeit auf dem Dampfbade gelinde erwärmt. Die dickflüssige Masse wurde nun mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt, was glatt und vollständig vor sich ging, und dann mehrmals ausgeäthert. Aber der Äther-Auszug, der über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann abgedunstet wurde, hinterließ nur einige Tropfen eines gelblichen, penetrant riechenden Öles, das in ätherischer Lösung mit alkoholischer Sublimat-Lösung einen krystallinischen Niederschlag gab.

Das Hauptreaktionsprodukt fand sich in dem wäßrigen Anteil, welcher beim Einengen farblose Krystalle ausschied, deren Mutterlauge nach völligem Eindampfen nur anorganisches Salz (Magnesiumsulfat) hinterließ. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden zur Reinigung in heißem, absol. Alkohol gelöst, wobei nur ein geringer Teil ungelöst blieb. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten körnige Krystalle ab, welche sich in der eingeengten Mutterlauge auf Zusatz von Äther noch vermehrten: nach dem Umlösen aus Wasser kamen zunächst gröbere Krystalle heraus, während sich bei weiterer Konzentration die für *p*-toluolsulfonsaures Magnesium charakteristischen¹⁾ breiten Tafeln ausschieden. Die erhaltene Gesamtmenge betrug 18 g, berechn. 18.8 g.

0.1346 g Sbst.: 0.1718 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.3368 g Sbst.: 0.0816 g Mg₂P₂O₇. — 0.3544 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0801 g Gewichtsverlust.

(C₇H₇O₂S)₂Mg + 6H₂O. Ber. C 35.80, H 5.5, Mg 5.12, H₂O 22.78.

Gef. > 34.80, > 5.6, > 5.30, > 22.60.

¹⁾ Vergl. Clason und Vallin, B. 12, 1851 [1879]; die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.