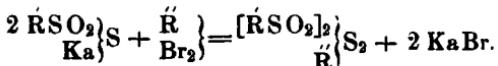


446. Robert Otto und Adelbert Rössing:
Zur Kenntniss der Ester von aromatischen Thiosulfonsäuren
mit zweiwerthigen Alkylen.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
 (Eingegangen am 30. Juni.)

Die nachstehende Abhandlung enthält die Resultate einer Reihe von Versuchen, die zu dem Zwecke unternommen wurden, die hauptsächlichsten chemischen Reactionen von Thiosulfonsäureestern mit zweiwerthigen Alkoholradicalen, Verbindungen, die bislang so gut wie unbekannt geblieben sind, festzustellen. Die Arbeit schliesst sich eng an die Untersuchungen an, welche den Einen von uns theils selbstständig, theils im Verein mit Hrn. Dr. Pauly schliesslich zu der Erledigung der Frage nach der Constitution der sogen. Alkyldisulfoxide auf synthetischem Wege geführt haben. Als Paradigma solcher Ester mit zweiwerthigen Alkylen diente der Aethylenester einer aromatischen Thiosulfonsäure, der Thiobenzolsulfonsäure, namentlich deshalb, weil sich bekanntlich die Benzolsulfinsäure unschwer aus dem leicht zu beschaffenden Benzolsulfonchlorid mittelst Zinkstaub nach der Otto'schen Methode darstellen und demnächst in die entsprechende Thiosäure verwandeln lässt¹⁾.

Wie sich die Ester der Thiosulfonsäuren mit einwerthigen Alkylen leicht aus den Halogenverbindungen dieser und den Alkalosalzen der genannten Säuren erzeugen lassen²⁾, so geben die letzteren Salze bei Wechselwirkung mit den Halogenverbindungen der Alkylene Thiosulfonsäureester mit zweiwerthigen Alkoholradicalen:



A. Aethylenäther der Thiobenzolsulfonsäure.

Zur Darstellung dieses Esters erhitzt man eine Lösung von Thiobenzolsulfonsaurem Kalium oder Natrium³⁾ (1 Mol.) in Alkohol

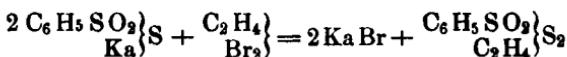
¹⁾ Die Untersuchung wurde auf meine Veranlassung von einem früheren Praktikanten meines Laboratoriums, Herrn Raphael Casanova aus Cuba, vor Jahren in Angriff genommen, aber durch Erkrankung desselben bald unterbrochen. Nachdem der Tod beklagenswerther Weise allen Bestrebungen des jungen Mannes ein frühzeitiges Ende bereitet hat, habe ich unter Verwendung der Casanova'schen Aufzeichnungen im Vereine mit Hrn. Rössing die Arbeit wieder aufgenommen und theilweise mit Benutzung der Casanova'schen Präparate zu dem beabsichtigten Abschluss gebracht.

²⁾ Otto: Synthese der sogen. Alkyldisulfoxide; diese Berichte XV, 121.

³⁾ Die Salze der Thiobenzolsulfonsäure wurden aus den entsprechenden Salzen der Sulfinsäure durch Erwärmung ihrer wässerigen Lösung mit präcipitatem Schwefel dargestellt.

Ueber die krystallographischen Eigenschaften des Thiobenzolsulfon-

am Rückflusskühler im Wasserbade mit Aethylenbromid (2 Mol.). Nach einigen Standen ist der Geruch nach diesem verschwunden und dann unter Abscheidung von Bromkalium (bez. Bromnatrium) die Reaction gemäss der Gleichung:



vollendet. Nun destillirt man den grössten Theil 'des Alkohols ab, versetzt mit Wasser bis zur völligen Ausscheidung des Esters, sammelt diesen in einem Filter und reinigt ihn nach dem Auswaschen mit Wasser durch ein- bis zweimaliges Umkristallisiren aus heissem Wein-geist ev. unter Zusatz von Thierkohle.

Der Thiobenzolsulfonsäureäthylenäther bildet kleine, dünne, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose durchsichtige, wasserhelle Nadeln, die sich reichlich in heissem, weit weniger in kaltem Alkohol, noch reichlicher in Benzol lösen, in Wasser unlöslich sind, bei 84—85° schmelzen und sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen. Die Krystalle zeigen im polarisierten Lichte schiefe Auslöschung (bis zu 30° wurde gemessen), sind Prismen mit gerader Abstumpfung, durch zwei schräg aufgesetzte Endflächen begrenzt. (Kloos.)

sauren Kaliums, welches nach den Aufzeichnungen von Casanova zwei Moleküle Wasser enthalten soll, hat mir Hr. Prof. Groth auf Grund eigener Untersuchungen Folgendes mitgetheilt:

Die sehr grossen Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an. Sie sind sämmtlich nach der Symmetrieaxe langprismatisch und nach einer Querfläche tafelförmig. Die Krystalle besitzen eine Spaltbarkeit von höchster Vollkommenheit nach der Querfläche; auf dieser ist schon im gewöhnlichen, noch besser im monochromatischen Licht, Axenaustritt erkennbar, mit einer Abweichung der Mittellinie von ca. 15—20° des scheinbaren Winkels (3—4 Theilstriche des Instruments) von der Normalen der Platte. Axenebene die Symmetrieebene. Doppelbrechnung sehr stark; geneigte Disposition gut erkennbar.

Das Salz ist farblos, durchsichtig, besitzt perlmutterartigen Glasglanz und löst sich sehr leicht in Wasser, reichlich in siedendem, weit weniger in kaltem absolutem Alkohol.

Das Natriumsalz der Thiobenzolsulfonsäure, ein ebenfalls in Wasser und auch in Alkohol leicht lösliches und in kleinen weissen undeutlichen, blumenkohlartig gruppirten Krystallen aus seiner wässrigen Lösung kry stallisirendes Salz, enthält, nach den mir vorliegenden Aufzeichnungen von Casanova, $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, welche es bei 100—105° verliert.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.0	13.8 pCt.
Na	10.1	10.4 »

Interessanter Weise nimmt nach den Wahrnehmungen von Casanova das Baryumsalz der Benzolsulfinsäure in wässriger Lösung selbst bei fortgesetztem Erwärmen nur etwa halb so viel Schwefel auf, als zur Ueber-

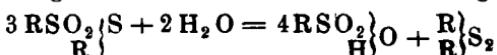
0.2120 g. der Verbindung gaben 0.348 g Kohlensäure und 0.0764 g Wasser entsprechend 44.8 pCt. Kohlenstoff und 4.0 pCt. Wasserstoff.

0.253 g. der Verbindung lieferten 0.635 g Baryumsulfat, entsprechend 34.4 pCt. Schwefel.

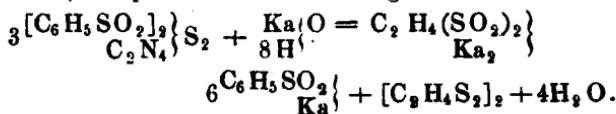
Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ verlangt 44.9 pCt. Kohlenstoff, 3.7 pCt. Wasserstoff.

I. Verhalten bei der Verseifung mit Kalilauge.

Wie die Ester der Thiosulfonsäuren mit einwerthigen Alkylen bei der Verseifung im wesentlichen nach der Gleichung:



in sulfinsaures Salz und Disulfid zerlegt werden¹⁾, so gibt der Aethylenäther der Thiobenzolsulfonsäure bei dem gleichen Processe neben benzolsulfinsaurem und äthylendisulfinsaurem Salze Diäthylentetrasulfid, entsprechend der Gleichung:



führung in Thiosulfonsäuresalz erforderlich wäre, und lässt beim Eindunsten der Lösung, auch wenn dieses bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, allen aufgenommenen Schwefel wieder fallen, so dass unverändertes Sulfinsäuresalz auskristallisiert.

Es mögen hier auch noch einige Angaben über die Eigenschaften des Kalium- und Natriumsalzes der Benzolsulfinsäure Platz finden.

Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, weit weniger in siedendem, kaum löslich in kaltem absolutem Alkohol und kryallisiren in grossen Blättern oder in Blättchen.

Das Natriumsalz ist nach gütigen Messungen des Hrn. Dr. Grünling monosymmetrisch; es bildet farblose, durchsichtige, dünne, sehr weiche biegsame Blätter, parallel der Symmetrieebene, nach welcher eine höchst vollkommene Spaltbarkeit geht, begrenzt von schmalen Flächen prismatischer Formen, welche jedoch keinerlei Messung gestatten. Doppelbrechung sehr stark; Symmetriaxe zweite Mittellinie. Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche es bei 100° verliert.

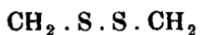
Berechnet	Gefunden
H ₂ O 18.0	17.7 pCt.

Auch das Kaliumsalz ist nach Casanova der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Ka} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt und verliert sein Krystallwasser schon bei 100°.

Gefunden	Berechnet
H ₂ O 16.7	16.6 pCt.
Ka 18.0	18.1 »

¹⁾ Otto und Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfosäure-ester; diese Berichte XIX, 1235.

10 g des Thioäthers wurden in verdünnter alkoholischer Lösung unter jeweiligem Zufügen von Kali bis zur bleibenden alkalischen Reaction im Wasserbade erwärmt. In der Flüssigkeit, die nunmehr durch Wasser keine Fällung oder Trübung erfuhr, war ein schmutzig gelblicher Körper enthalten, welcher alle Eigenschaften des kürzlich von Heinrich Fassbender¹⁾ u. a. aus dem Aethylenmercaptan mittelst Brom dargestellten Diäthylentetrasulfids:



besass, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich war und bei 150° unter geringer Bräunung schmolz. Fassbender giebt den Schmelzpunkt des Tetrasulfids bei 152—154° an. Nach obiger Gleichung hätten aus 10 g des Thioäthers 1.7 g dieser Verbindung entstehen müssen; erhalten wurden 1.5 g.

Dieses Zersetzungsp product wurde durch anhaltende Behandlung mit rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme in Aethylendisulfinsäure verwandelt.

I. 0.3069 g des daraus dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.185 g Kohlensäure und 0.048 g Wasser.

II. 0.295 g des gleichen Salzes gaben 0.2119 g Baryumsulfat.

III. 0.1579 g desselben Salzes gaben 0.2279 g Baryumsulfat (nach der Umwandlung in Natriumsalz und dem Glühen mit Soda und Salpeter).

Berechnet nach Formel	Gefunden		
$\text{CH}_2 \cdot \text{S} \text{O}_3 \text{Ba}$	I.	II.	III.
CH ₂ · S O ₃ · Ba			
C 7.4	7.1	—	— pCt.
H 1.2	1.7	—	— ,
S 19.7	—	—	19.9 ,
Ba 42.2	—	42.2	— ,

Die von dem Tetrasulfide getrennte alkalische Flüssigkeit verhielt sich wie eine Lösung von benzolsulfinsaurem und äthylen-disulfinsaurem Salze. Ein Theil derselben wurde durch Behandlung mit Zink und Salzsäure, wobei sich harzige Massen abschieden, die wahrscheinlich aus Producten der Umwandlung von Aethylenmercaptan bestanden (s. unten), der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt Aethylenmercaptan und Thiophenol. Beim Stehenlassen mit Ammoniak an der Luft schied dasselbe reichliche Mengen eines mercaptanartig riechenden weissen Körpers aus, dessen in heissem Alkohol leicht löslicher Theil aus bei 60° schmelzendem Phenylsulfid — dem Oxydationsproducte des Thiophenols — bestand, während das, was sich

¹⁾ Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit zweiwerthigen Mercapanen und über Polysulfide; diese Berichte XX, 460.

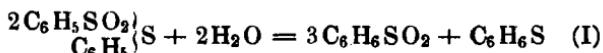
selbst in viel siedendem Alkokol kaum etwas löste und bei 148° bis 152° schmolz, im wesentlichen das Oxydationsproduct des Aethylmercaptans, das oben erwähnte Tetrasulfid darstellte.

Eine zweite Probe der alkalischen Flüssigkeit wurde nach Behandlung mit Natriumamalgam und demnächstigem Uebersättigen mit Salzsäure, wie das Destillat der Flüssigkeit nach der Behandlung mit Zink und Salzsäure, mit Ammoniak stehen gelassen. Was sich dabei abschied, bestand wiederum aus Phenylsulfid und aus einem unangenehm riechenden, aber schon zwischen 102° und 140° schmelzendem Producte der Oxydation des Aethylensulfhydrats¹⁾.

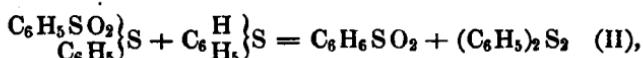
Der Rest der alkalischen Flüssigkeit wurde nach Ueberführung des freien Alkalis in Carbonat eingedampft; der Rückstand, in absolutem Alkohol aufgenommen, gab ein Salz, in welchem nach dem Trocknen bei 150° 23.7 pCt. Kalium nachgewiesen wurden.

Ein Gemenge von 6 Mol. benzolsulfinsaurem Kalium mit 1 Mol. Aethylendisulfinsäure-Salzes, welches nach obiger Gleichung bei der Verseifung des Thioäthers entstehen musste, würde 23.4 pCt. Kalium enthalten.

Wie man nun²⁾ annehmen kann, dass bei der Verseifung der Thioäther mit einwertigen Alkylen aus einem Theile dieser Verbindungen zunächst Sulfinsäuren und Sulfhydrate entstehen und dass letztere dann mit den Resten der Thioäther unter Bildung einer weiteren Menge von Sulfinsäuren Alkyldisulfide geben, z. B.:



und

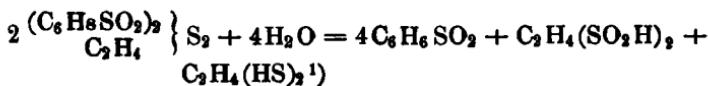


so durfte man auch annehmen, dass die Verseifung des Thioäthylen-

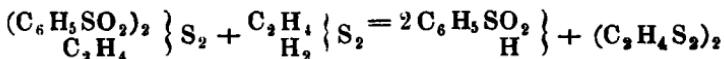
¹⁾ Aethylmercantan wird durch Stehenlassen an der Luft mit Ammoniak in unangenehm riechende, häufig festweiche Producte verwandelt, die in der Regel kaum etwas Alkohollösliches enthalten und, nach dem Schmelzpunkte, der zwischen 86 und 90° liegt, zu schliessen, häufig einer einheitlichen Natur entbehren. Mit der Untersuchung dieser Verbindungen, welche nach den bislang gesammelten Erfahrungen sauerstoffhaltige Körper zu sein scheinen, sind wir beschäftigt. Dass bei dem einen der oben erwähnten Versuche das Aethylmercantan durch Ammoniak in fast reines Tetrasulfid verwandelt wurde, muss uns gegenüber den sonstigen beregten Wahrnehmungen sehr auffallend erscheinen.

²⁾ Vergl. die oben erwähnte Abhandlung über die Verseifung der sogen. Disulfoxide.

esters in zwei Phasen sich vollziehe, dass zunächst entsprechend der Gleichung:



Benzolsulfinsäure, Aethylendisulfinsäure und Aethylenmercaptan entstehen, und dass dann, ähnlich wie Benzoldisulfoxid und Phenylsulfhydrat sich umsetzen zu Phenyldisulfid und Benzolsulfinsäure, das Aethylenmercaptan mit einem intacten Anteil von Thioäther in Wechselwirkung trete und dass nun erst der Gleichung:



entsprechend, neben einer neuen Menge Benzolsulfinsäure, Diäthylentetrasulfid resultire.

Den experimentellen Beweis für diese Annahme zu erbringen, war nicht schwer.

Als wir zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Thiobenzolsulfonsäureäthyläther eine beliebige Menge von Aethylenmercaptan hinzufügten, schied sich sogleich ein weisser, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag ab, dessen Menge sich auf Zusatz von etwas Aetzkali noch vermehrte. Dieser Körper, welcher bei 148—151°, ohne anscheinend die geringste Zersetzung zu erfahren, schmolz, war Diäthylentetrasulfid²⁾. Das Filtrat von dieser Verbindung enthielt Benzolsulfinsäure. Sie konnte aus der Lösung nach Entfernung des darin noch enthaltenen Aethylenmercaptans durch Stehenlassen an der Luft mit Ammoniak (siehe oben) und, nachdem der Alkohol durch Verdunsten entfernt und dann mit Salzsäure übersättigt war, mittelst Aether aufgenommen werden. Das aus der Sulfinsäure dargestellte Baryumsalz enthielt 32.4 pCt. Baryum. $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Ba}]$ erfordert 32.5 pCt. Baryum³⁾.]

¹⁾ Vergl. Otto u. Rössing: Synthese von gemischten Alkyldisulfiden; diese Berichte XIX, 3133.

²⁾ Fassbender hat angegeben, dass die Verbindung bei 152—154° unter Verkohlung schmelze. Hiernach scheint derselbe keinen ganz reinen Körper unter Händen gehabt zu haben.

³⁾ Da (vergl. Otto u. Rössing: Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radikalen; diese Berichte XIX, 3132) bei Einwirkung von 4 Molekülen von Mercaptanen auf 1 Molekül Thioäther, im Falle die Verbindungen ungleiche Alkyle enthalten, sich dieselben zu 2 einfachen und einem gemischten Disulfide umsetzen, Aethylsulfhydrat z. B. und Benzoldisulfoxid zu Aethyldisulfid, Phenyldisulfid und Aethylphenyldisulfid, so werden unter geeigneten Bedingungen Aethylenmercaptan und Aethylenthiobenzolsulfonsäureester liefern: Phenyldisulfid, Diäthylentetrasulfid und Aethylen-

Auch durch Barythydurat liess sich der Thioäther leicht verseifen. Es entstand das Baryumsalz der Benzolsulfinsäure (gefunden Baryum 32.6 pCt., gegenüber 32.7 pCt., d. i. die theoretische Menge) und ein unangenehm, mercaptanartig riechender Körper, das Umwandlungsproduct des neben der Sulfinsäure primär entstehenden Aethylenmercaptans. Dieselben Produkte lieferte auch die Verseifung des Esters mit wässrigem Ammoniak in geschlossener Röhre bei 110°.

II. Verhalten bei der Verseifung mit Schwefelkalium.

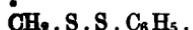
Wie wir kürzlich nachgewiesen haben, werden die Ester der Thiosulfinsäuren mit einwertigen Alkylen durch Kaliumsulfid leicht zu Kaliumsalzen von Thiosulfinsäuren und Kaliummercaptiden verseift¹⁾. Analog verhält sich gegen Kaliumsulfid der Aethylenester.

5 g des Aethers wurden in absolutem Alkohol gelöst und unter Erwärmung so lange mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium versetzt, bis in der Flüssigkeit durch Wasser keine Trübung mehr eintrat. Bei dem jedesmaligen Zusatz des Kaliumsulfids schied

diphenyltetrasulfid. In der Reaction wäre dann ein Mittel zur Erzeugung gemischter Alkyltetrasulfide gegeben.

Da sich ferner (vergl. die oben citirte Abhandlung u. Synthese von gemischten Alkyldisulfiden) Sulfinsäuren und Mercaptane mit ungleichen Alkylen zu einfachen und gemischten Disulfiden umsetzen (z. B. Benzolsulfinsäure und Aethylmercaptan zu Aethyldisulfid und Aethylphenyldisulfid), so ist anzunehmen, dass sich gemischte Alkyltetrasulfide aus Sulfinsäuren und zweiwertigen Mercaptanen darstellen lassen werden. Ein in dieser Richtung von uns angestellter Versuch hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigt. 5 g Aethylenmercaptan (1 Moleköl) wurden mit 6 g Benzolsulfinsäure (2 Moleküle) in alkoholischer Lösung gelinde erwärmt, bis die Menge des sich bald abscheidenden gelblichen Oels nicht mehr zuzunehmen schien. Die Flüssigkeit wurde nun mit Wasser und Soda bis zur schwach alkalischen Reaction (zur Fortnahme der kleinen Menge noch vorhandener freier Sulfinsäure) und dann mit Aether versetzt, worin sich das Oel bis auf unangenehm mercaptanähnlich riechende, unlösliche weisse amorphe Massen löste, welche denen glichen, die bei Oxydation des Aethylenmercaptans mit Ammoniak entstehen (s. oben).

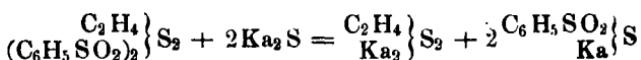
Das Aetherlösliche des Reactionsproducts erstarrte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels partiell unter Abscheidung von Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60°); das was ölig blieb gab bei der Destillation mit Zink und Salzsäure (nach vorhergegangener Behandlung mit Zinkstaub) reichlich Aethylsulfhydrat und Thiophenol, verhielt sich hiernach wie ein gemischtes Polysulfuret mit den Radicalen dieser Mercaptane, wie Aethylendiphenyltetrasulfid: $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$



¹⁾ Otto und Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxide gegen Kaliumsulfid; diese Berichte XIX, 3129.

sich ein weisser, krümeliger Körper aus, der, nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol, zwischen 158° und 162° schmolz und unzweifelhaft unreines Diäthylentetrasulfid war. Das Filtrat hiervon gab beim Erkalten eine geringe Menge in Wasser leicht löslicher Krystalle, die nach ihrem Verhalten gegen wässrige Salzsäure, wodurch sie sich unter Abscheidung von Schwefel und Benzolsulfinsäure zersetzen, zu schliessen, nur thiobenzolsulfonsaures Kalium sein konnten. Das Filtrat von diesem Salze wurde mit Kohlensäure gesättigt und nach Zusatz von Wasser mit Aether geschüttelt. Der Aetherauszug hielt einen weissen, zwischen 129° und 132° schmelzenden Körper suspendirt: Umwandlungsproducte des Aethylenmercaptans (s. oben). Die davon befreite ätherische Lösung liess beim Verdunsten einen nach Aethylenmercaptan riechenden Körper, der an der Luft bei Gegenwart von wässrigem Ammoniak in ein unangenehm riechendes, zwischen 76° und 91° schmelzendes Product verwandelt wurde, dem Anscheine nach wiederum identisch mit den mehrfach erwähnten Producten, in welche sich das Aethylenmercaptan bei Gegenwart von Ammoniak an der Luft verwandelt. Dem Rückstande der mit Aether behandelten Flüssigkeit entzog heisser Alkohol reichliche Mengen von Thiobenzolsulfinsäuresalz. (Erkannt an seinem Verhalten gegen Salzsäure — s. oben.)

Hiernach wirkt das Kaliumsulfid im wesentlichen gemäss der Gleichung:



auf den Aethylenester ein.

III. Verhalten gegen nascenten Wasserstoff.

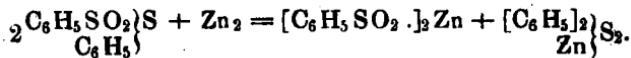
Durch nascenten Wasserstoff wird in saurer Lösung der Aethylenäther leicht zu Aethylenmercaptan und zunächst Benzolsulfinsäure, welche dann weiter in Thiophenol übergeht, reducirt, verhält sich also auch in dieser Beziehung analog den Thiosulfonsäureestern mit einwertigen Alkylen.

Einige Gramm des Esters wurden in Alkohol unter gelindem Erwärmen mit Zink und Salzsäure behandelt. Nach etwa 12 Stunden hatte sich eine reichliche Menge von Diäthylentetrasulfid abgeschieden, welches bei 148—153° ohne Bräunung schmolz. Das Filtrat gab bei der Destillation eine Flüssigkeit, in welcher Aethylenmercaptan und Phenylsulhydrat enthalten waren (nachgewiesen durch Ueberführung in die entsprechenden Oxydationsproducte mittelst Ammoniak — s. oben).

Auch in alkalischer Lösung wirkt nascenter Wasserstoff (Natriumamalgam) reducirend auf den Aethylenäther ein.

IV. Verhalten gegen Zinkstaub.

Zinkstaub spaltet bekanntlich Thiosulfonsäureester mit einwertigen Alkylen leicht in Zinkmercaptide und die Zinksalze von Sulfinsäuren, z. B.:



Unter gewöhnlichem Drucke scheint das Agens auf eine alkoholische Lösung des Thioesters nur träge einzuwirken. Als aber einige Gramm der Verbindung in Alkohol mit Zinkstaub in geschlossenem Rohre etwa 2 Stunden auf 110° erhitzt waren, enthielt die Röhre, welche beim Oeffnen starken Druck zeigte (Wasserstoff?), reichliche Mengen gelbweisser Salzmassen, denen sich durch viel siedendes Wasser benzolsulfinsaures Zink entziehen liess.

	Gefunden	Berechnet nach $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{.}]_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$
Zn	16.6	17.0 pCt.
H_2O	9.5	9.5 »

Das Wasserunlösliche des Rohrinhaltes gab bei der Destillation mit Zink und Salzsäure, nachdem es zur Entfernung von etwa noch vorhandenenem unzersetztem Aethylenäther mit Alkohol erschöpft war, ein Destillat, in welchem, nach seinem Verhalten beim Stehen mit Ammoniak zu schliessen, wobei es in die mehrfach erwähnten, bei $84-88^\circ$ schmelzenden amorphen, unangenehm riechenden Producte übergeführt wurde, Aethylenmercaptan enthalten sein musste.¹⁾ Somit verhält sich auch gegen Zinkstaub der Aethylenester der Thiosulfonsäure wie gegen dasselbe Agens die Ester dieser Säuren mit einwertigen Alkylen.

B. Thioparatoluolsulfonsäureäthylenäther:

Die Verbindung lässt sich ebenso leicht wie die entsprechende Benzolverbindung, durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Aethylenbromid und thioparatoluolsulfonsaurem Kalium²⁾ in alkoholischer Lö-

¹⁾ Auch ein zwischen $114-141^\circ$ schmelzender Körper wurde einmal unter diesen Producten gefunden.

²⁾ Wie schon Blomstrand angegeben hat, bildet das Kaliumsalz der Thioparatoluolsulfonsäure, welches durch seine hohe Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, grosse, farblose, glänzende, schief-rhombische Tafeln, welche halb durchsichtig bis durchscheinend sind. Sie zeigen nach Kloss Perlmuttenglanz mit stark schiefer Auslöschung, gegen beide die Tafeln begrenzenden, unter 75° zusammstossenden Kanten und sind daher monoklin oder triklin. Nach Casanova enthalten dieselben 1 Molekül Krystallwasser, welches sich schon oberhalb 100° leicht abspaltet.

sung darstellen. Das Rohprodukt wird zu seiner Reinigung 1—2 Mal aus siedendem Alkohol, event. unter Hinzufügen von Thierkehle umkrystallisiert. Kleine farblose, glaaglänzende, spitz-pyramidalen, durchsichtige, bei 76—77° schmelzende Nadeln, die sich nicht in Wasser, reichlich in siedendem, weit weniger in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, weniger in Aether lösen und keinen Geruch und Geschmack besitzen.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7.4	7.6 pCt.
Ka	16.6	16.7 *

Nach unseren Beobachtungen ist das aus absolutem Alkohol erhaltene Salz krystallwasserfrei.

Das *p*-toluolsulfinsaure Kalium soll aus Wasser in leicht löslichen Blättern krystallisiren, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, die sich wenig oberhalb 100° abspalten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	15.7	15.8 pCt.
Ka	16.7	16.7 *

0.3797 g der Verbindung gaben 0.667 g Kohlensäure und 0.1590 g Wasser, entsprechend 47.9 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C_7H_7SO_3 \cdot S > C_2H_4$ verlangt 47.7 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff.

Wir haben Abstand genommen von einer ausführlicheren Untersuchung dieser Verbindung, da wir annehmen durften, dass dieselbe sich der entsprechenden Benzolverbindung analog verhalten würde. Jedoch haben wir wenigstens nachgewiesen, dass bei ihrer Verseifung mittelst Kalilauge *p*-toluolsulfinsaures Salz und Diäthylen-tetrasulfid entstehen.

Das aus der so erhaltenen Thiotoluolsulfosäure resultirende Kalium-salz der Toluolsulfinsäure war nach Formel $C_7H_7SO_3Ka + 2H_2O$ zusammengesetzt.

Gefunden Kalium im lufttrockenen Salze 16.7. Berechnet 16.7 pCt.