

Diphenyldisulphydratdimethyläther.

Löst man das Diphenyl in überschüssiger, heisser, concentrirter Schwefelsäure auf, so entsteht die Diphenyldisulfonsäure¹⁾, welche auf ganz analoge Weise wie die Monosulfonsäure in das Sulphydrat übergeführt werden kann²⁾.

Das Bleimercaptid wird mit einer Lösung der berechneten Menge Methyljodid in Aether im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wird der neue Aether mit heissem Alkohol ausgezogen und krystallisirt aus demselben in glitzernden, hellgelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 185—186°, welchen derselbe auch bei der Umkrystallisation beibehält. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$	Gefunden
C	68.29	68.16 pCt.
H	5.69	5.81 »

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Schwefelbestimmungen nach Carius, selbst bei langem Erhitzen auf 250°, immer zu niedrige Zahlen lieferten. Zufriedenstellende Zahlen erhielt ich bei Anwendung der von A. W. Hofmann anlässlich seiner Untersuchung über die Phosphine empfohlenen Methode. Ich erhitzte die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr eine Stunde lang auf eine beliebige Temperatur. Dann sättigte ich den Röhreninhalt mit Natriumcarbonat, verdampfte zur Trockniss und schmolz den Rückstand in einer Platinschale. Die Schmelzmasse wurde dann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Schwefelsäure in üblicher Weise gefällt.

601. C. Fahlberg: Ira Remsen's Protectionstheorie und die Sulfinide.

(Eingegangen am 4. October.)

Wenngleich ich es bislang unterlassen habe, auf die Angriffe des Hrn. Ira Remsen, die zunächst im American Chemical Journal, August 1886, sodann in der New-York Times, Februar 1887, erschienen, zu antworten, so veranlasst mich doch der letzte Angriff unter der Ueberschrift »über die Sulfinide« im Heft 13 der Berichte, das Wort zur Abwehr zu ergreifen.

¹⁾ Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. für Chem. 1871, 260.

²⁾ Gabriel und Deutsch, Diese Berichte XIII, 386.

Zunächst möchte ich die Behauptung entkräften, als ob Remsen der Entdecker des Saccharins wäre:

Remsen stellte 1878, zu derselben Zeit, als ich mich als Docent, nicht als sein Schüler, wie er behauptet, an der Johns Hopkins Universität in Baltimore niederliess, die sogenannte Protectionstheorie auf. In seiner Einleitung über die Oxydation substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe¹⁾ sagt er, dass negative Gruppen in der Orthostellung zu einer Methylgruppe letztere vor der Oxydation schützen, während die Methylgruppe, sobald sie sich in der Meta- oder Parastellung zur negativen Gruppe befindet, leicht oxydirt wird. Er stellte diese Theorie fest auf Grund der von ihm aufgefundenen Thatsache, dass Orthotoluolsulfosäure durch das Chromsäuregemisch nicht zu Orthosulfobenzoësäure oxydirt wird.

Die Unwahrscheinlichkeit dieser Theorie führte mich dazu, Remsen's Arbeit zu wiederholen.

Ich fand, dass Orthotoluolsulfosäure durch das Chromsäuregemisch sogar leichter zu *o*-Sulfobenzoësäure oxydirt wird, als *p*-Toluolsulfosäure zu *p*-Sulfobenzoësäure²⁾.

Danach erschien mir die durch den Versuch erhärtete Behauptung Remsen's, dass Orthotoluolsulfamid durch das Chromsäuregemisch nicht angegriffen wird³⁾, falsch und mithin seine Theorie hinfällig.

Da Remsen diesen Versuch mit einem unreinen Material, einer Mischung von *p*- und *o*-Toluolsulfamid ausgeführt hatte, so stellte ich mir zunächst reines *o*-Toluolsulfamid dar. Ich erhielt bei der Oxydation desselben mit dem Chromsäuregemisch *o*-Sulfobenzoësäure. Als ich mit Permanganat oxydirte, erhielt ich einen süss schmeckenden Körper, das Saccharin, welches Remsen bei seinen früheren Arbeiten entgangen war⁴⁾. — Errare humanum est. — Ich habe die Untersuchung damals, da sie Remsen's Arbeitsgebiet angehörte, mit Remsen gemeinschaftlich veröffentlicht.

Mit meiner Auffindung des Saccharins war der erste Vertreter einer neuen Körperklasse »der Sulfinide« aufgedeckt.

Ich habe daher mindestens den gleichen Anspruch, mich mit der Untersuchung der Sulfinide zu befassen. Wenn ich es bislang unterlassen habe, mich weiter mit den Sulfiniden zu beschäftigen, so lag das einfach darin, dass ich mich mit einer practischen Ausarbeitung

¹⁾ American Chem. Journ. I, 34.

²⁾ Diese Resultate sind aus Rücksicht auf Remsen bisher nicht veröffentlicht worden.

³⁾ American Chem. Journ. I, 34.

⁴⁾ Ann. Chem. 178, 275.

zur Gewinnung des Saccharins im Grossen befasst habe; wenn ich mir die verschiedenen Arbeitsweisen habe patentiren lassen, so ist auch daraus mir kein Vorwurf zu machen.

Die von mir und List veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ haben die Frage über die Constitution der Sulfinide, die für mich vom höchsten Interesse war, endgültig entschieden.

Salbke-Westerhüsen an der Elbe, den 1. October 1887.

602. Wilhelm Wislicenus: Ueber einige Aldehydsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. October.)

Wie vor einiger Zeit ²⁾ mitgetheilt wurde, lassen sich Keton-säureester durch die Einwirkung verschiedener Säureester auf Natrium ³⁾ gewinnen. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Synthesen vor sich gehen, ist sehr verschieden je nach der Natur der Ausgangssubstanzen. Während z. B. der Oxalester sehr glatt auf die verschiedensten Ester wirkt, ist es trotz vieler Versuche noch nicht gelungen, Essigester mit Kohlensäureester oder Diäthylmalonsäureester zu vereinigen. Da diese Beobachtungen in einer später zu veröffentlichenden Abhandlung zusammengefasst werden sollen, so sei Näheres bis dahin verschoben.

Dem Oxalester an Reactionsfähigkeit nahe steht der Ameisensäureester. A. Piutti⁴⁾ hat die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch desselben mit Essigester studirt. Er hat dabei zwar nicht den erwarteten Formylessigester, sondern ein Condensationsproduct desselben, den Trimesinsäureester, erhalten. Mit dem gleichen Gegenstande hatte ich mich beschäftigt und habe dabei einige auf die

¹⁾ Diese Berichte XX, 1596.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3225; XX, 589.

³⁾ L. Claisen hat die auf der gleichen Reaction beruhende Synthese des Benzoylessigesters mit alkoholfreiem Natriumäthylat ausgeführt. Im Einverständniss mit Hrn. Dr. Claisen habe ich dasselbe beispielsweise auch zur Darstellung grösserer Mengen von Oxalessigester benutzt und vortheilhaft gefunden. Uebrigens gelingt die Synthese des Oxalessigesters auch ganz leicht in alkoholischer Lösung. Wenn man Natrium in Alkohol löst und die zu je 1 Molekül berechneten Mengen Oxalester und Essigester hinzufügt, so krystallisirt nach 24 Stunden Natriumoxalessigester aus.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 537.