

Bei der Zersetzung der Tolythioglykolsäurebromide für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln entsteht immer kernbromierte Tolythioglykolsäure. 18.2 g Tolythioglykolsäure, in 100 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 18 g Brom versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wurde die farblose Krystallisation (6.35 g) abgesaugt; die Lauge lieferte beim Verdunsten 10.8 g einer weniger reinen Säure. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform bildet die Säure farblose Prismen vom Schmp. 120°.

0.0848 g Stbst.: 0.0616 g AgBr.

$C_9H_9O_2SBr$. Ber. Br 30.65. Gef. Br 30.91.

Es liegt also eine Monobromtolylthioglykolsäure vor.

340. R. Pummerer: Über Phenyl-sulfoxyessigsäure.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1903.)

Theoretischer Teil.

In der vorangehenden Mitteilung wurde bereits erwähnt, daß man aus Phenyl-thioglykolsäure-dibromid durch Hydrolyse eine bromwasserstoffsäure Lösung von Phenyl-sulfoxyessigsäure erhalten kann: $C_6H_5.SBr_2.CH_2.COOH + H_2O = C_6H_5.SO.CH_2.COOH + 2 HBr$. Durch Abstumpfen der Bromwasserstoffsäure mittels Kaliumcarbonat oder Silberoxyd erhält man dann die Phenyl-sulfoxyessigsäure selbst, bequemer noch durch direkte Oxydation von Phenyl-thioglykolsäure mittels Wasserstoffsperoxyd¹⁾.

Thiophenol-Spaltung.

Phenylsulfoxyessigsäure, eine β -Sulfoxy-carbonsäure, erleidet bei der Einwirkung warmer, verdünnter Mineralsäuren — auch Spuren davon genügen — eine glatte Spaltung in Thiophenol und Glyoxylsäure, $C_6H_5.SO.CH_2.COOH = C_6H_5.SH + O:CH.COOH$. Derselbe Zerfall tritt beim Abdampfen konzentrierter wäßriger Lösungen der Säure auf dem Wasserbad ein, ebenso beim Erhitzen der Substanz auf 130—150°. Das Eigentümliche an dieser Reaktion ist die Wanderung des Sauerstoffs vom Schwefel an den Kohlen-

¹⁾ Methode von Hinsberg, diese Berichte 41, 2836 [1908]. Auch M. Gazdar und S. Smiles, Journ. Chem. Soc. 93, 1833 [1908]; vergl. auch Patentanmeldung F 24 204, Oxydation von Aryl-thioglykolsäuren mittels Chlorkalklösung.

stoff unter Hinterlassung des doch so sauerstoffempfindlichen Thiophenols. Die erste Vermutung war die, daß ein Zwischenprodukt mit oxydierenden Eigenschaften, etwa die Gruppe $.S.OH$ enthaltend, entstände. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß die Spaltung auch in Gegenwart von verdünnter Jodwasserstoffsäure ohne Abscheidung von Jod oder Änderung des Resultats vor sich geht. Da nur starke Mineralsäuren, nicht aber Phosphorsäure oder Oxalsäure die Thiophenol-Spaltung in verdünnter Lösung herbeiführen, so habe ich auch das Verhalten von Phenylsulfoxyessigsäure gegen Halogenwasserstoffsäuren näher untersucht, um womöglich eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Verhalten gegen Brom- und Chlorwasserstoffsäure.

Phenyl-sulfoxyessigsäure färbt sich bei der Berührung mit Bromwasserstoffgas sofort gelb unter Rückbildung des Phenyl-thioglykolsäure-dibromids, dann tritt Entfärbung und Bildung kernbromierter Säure ein. Dasselbe erfolgt in Lösung, wenn man das Sulfoxyd mit starker Bromwasserstoffsäure behandelt.

Ganz anders wirkt Salzsäuregas; in lebhaftem Strom auf die Substanz geleitet, bewirkt es zunächst Verflüssigung, dann tritt allmählich Krystallisation ein; als Hauptprodukt der Reaktion wurde α -Chlor-phenyl-thioglykolsäure erhalten. In dieser Verbindung ist das Halogen außerordentlich locker gebunden, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, entwickelt die Substanz lebhaft Chlorwasserstoff; beim Übergießen mit Wasser tritt Abscheidung von Thiophenol ein, die wäßrige Lösung enthält Glyoxylsäure; offenbar zerfällt das zunächst gebildete α -Oxysulfid außerordentlich rasch in die genannten Spaltungsstücke. Trägt man Phenyl-sulfoxyessigsäure in gekühlte alkoholische Salzsäure ein, so erhält man in guter Ausbeute den Ester der α -Chlorphenylthioglykolsäure.

Man könnte die Chlorwanderung in α -Stellung auf die intermediäre Bildung eines Phenylthioglykolsäure-dichlorids zurückführen, die letztere Beobachtung scheint aber dagegen zu sprechen, da das analoge Dibromid durch Alkohol zum großen Teil reduziert wird (s. die vorangehende Mitteilung). Auch bläut die alkoholisch-salzsäure Lösung der Phenyl-sulfoxyessigsäure Jodkalium-Stärke-Papier nicht, was bei Bildung eines Dichlorids zu erwarten wäre.

Verhalten verschiedener Sulfoxyde gegen Salzsäuregas.

Ölige Mononitrate von Sulfoxyden sind bereits beschrieben¹⁾; für den vorliegenden Fall bot es Interesse, zu untersuchen, ob analoge

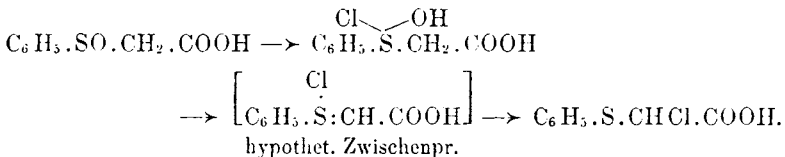
¹⁾ Saytzeff, Ann. d. Chem. **139**, 354 [1866]; **144**, 145 [1867]; Beckmann, Journ. für prakt. Chem. [2], **17** 439 [1878].

Monochlorhydrate existenzfähig sind. Es wurden daher noch Phenyl- und Benzyl-sulfoxyd in den Kreis der Untersuchungen gezogen; in beiden Fällen entsteht wie bei der Phenyl-sulfoxyessigsäure mit Salzsäuregas ein Öl; beim Phenyl-sulfoxyd konnte daraus das Ausgangsmaterial durch Wasser regeneriert werden, in den anderen Fällen scheint sofort Zersetzung unter Bildung chlorhaltiger Produkte einzutreten. Benzylsulfoxyd zeigt im Salzsäurestrom eine Gewichtszunahme, die ziemlich genau einem Molekül Salzsäure entspricht; bei den anderen Sulfoxyden ist das Resultat weniger scharf, immerhin aber scheint die Annahme sehr labiler¹⁾ Chlorhydrate berechtigt zu sein.

Die außerordentlich lockere Bindung des Chlorwasserstoffs durch die Sulfoxyde erinnert viel mehr an die Chlorhydrate mancher Ketone als etwa an die Salze der Aminoxyde. Angesäuerte Ferrocyanwasserstoffsäure liefert mit Phenyl-sulfoxyessigsäure keine Fällung; in indifferenten Lösungsmitteln mit ätherischer Salzsäure versetzt, gaben die Sulfoxyde ebenfalls keine Fällung. Erwähnt sei noch eine vergängliche intensive blaue Farbenreaktion, die sowohl Phenyl-sulfoxyessigsäure wie andere aromatische Sulfoxyde (Phenyl-, Toly-sulfoxyd) mit (zweckmäßig gekühlter) rauchender Schwefelsäure (20%) geben. Auch eine Chloroformlösung von Thionylchlorid-Aluminiumchlorid gibt Farbenreaktionen: Phenyl-sulfoxyessigsäure färbt sich damit rot. Die Natur der Farbenreaktionen ist noch nicht aufgeklärt; flüssige schweflige Säure löst die genannten Sulfoxyde farblos auf.

Vermutungen über den Mechanismus der Thiophenol-Spaltung.

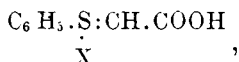
Nach dem Vorausgehenden scheint die Entstehung der α -Chlorphenylthioglykolsäure auf einer Umwandlung des Monochlorhydrats zu beruhen, die sich unter Annahme eines hypothetischen Zwischenprodukts folgendermaßen formulieren läßt:



Eine ähnliche Erklärungsweise läßt sich nun auch für die oben mitgeteilte Thiophenol-Spaltung ohne Zwang anwenden. Es fragt sich nur, ob man auch in ganz verdünnter kochender Mineralsäure und

¹⁾ Ähnlich nehmen Willstätter und Iglauer labile Chlorhydroxylverbindungen bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Basen an. (Diese Berichte 33, 1636 [1900].)

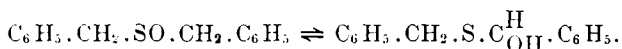
beim Erhitzen der Substanz für sich eine primäre Anlagerung der Säure bzw. der Carboxylgruppe an das so schwach basische Sulfoxyd annehmen will mit darauffolgender Wasserabspaltung zwischen dem vierwertigen Schwefel und der Methylengruppe. Fast scheint es, als ob man in Anlehnung an die Erfahrungen bei Ketonen auch eine direkte Umwandlung des Sulfoxys in die hypothetische ungesättigte Sulfoniumverbindung,



annehmen dürfte, wobei X Hydroxyl oder Säurereste bedeutet. Durch die sofort eintretende Abwanderung von X in die α -Stellung und Zerfall des α -substituierten Sulfids würden dann, wie aus α -Chlorphenylthioglykolsäure, Thiophenol und Glyoxylsäure entstehen. Allerdings ist auch eine direkte Hydrolyse der hypothetischen S=C-Bindung unter Bildung derselben Produkte denkbar.

Bemerkungen zu einer Abhandlung von I. A. Smythe¹⁾.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung kam mir eine Abhandlung von I. A. Smythe zu Gesicht: Benzylsulphoxide, a possible example of dynamic isomerism. Der Verfasser hat bei der Zersetzung von Benzylsulfoxyd durch Salzsäuregas in verschiedenen Lösungsmitteln zahlreiche Spaltungsprodukte erhalten, deren Mannigfaltigkeit er sich nur durch Annahme folgender Desmotropie erklären kann:



Aus fünf Zersetzungsgleichungen, die diese »Keto«- und »Enol«-Formen enthalten, sowie aus dem Gewicht der Spaltstücke berechnet dann Smythe das Verhältnis der Keton- und Enolmoleküle, die ursprünglich in der Lösung ein dynamisches Gleichgewicht bildeten. Als weitere Stütze für die Existenz der Enolform führt er dann eine interessante Spaltung des Sulfoxys in Benzaldehyd ($\frac{1}{3}$ Gewicht), Benzylmercaptan, -disulfid und weniger -sulfid an, die bei achtstündigem Erhitzen mit 3-prozentiger Schwefelsäure im Einschlußrohr bei 200° vor sich geht, ferner eine ähnliche Zersetzung durch Essigsäureanhydrid.

Auf die ausführlichen Desmotropie-Betrachtungen des Verfassers kann ich nicht näher eingehen, sie stehen in beträchtlichem Gegensatz zur heutigen Kenntnis derartiger Probleme. Im vorangehenden Abschnitt habe ich selbst angedeutet, daß über eine Sulfoniumverbin-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1909, 349; Referat Chem. Zentralbl. 1909, I, 1650.

dung hinweg¹⁾ intermediär ein α -Oxysulfid aus einem Sulfoxyd entstehen könnte. Dieser Prozeß beruht auf der Tendenz des vierwertigen Schwefels, in den zweiwertigen Zustand überzugehen; seine Umkehrbarkeit würde daher sehr überraschen, tatsächlich fehlt auch bei Smythe jeder Anhaltspunkt dafür. Jedenfalls sind die Verhältnisse beim Benzylsulfoxyd komplizierter als bei der Phenylsulfoxyessigsäure; zur Erklärung der zahlreichen Zersetzungsprodukte mit Salzsäuregas dürfte aber vielleicht auch hier die Annahme eines sofort in verschiedener Weise zerfallenden Monochlorhydrats nicht von der Hand zu weisen sein.

Meine Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung.

Aus den Lösungen des Phenyl-thioglykolsäure-dibromids in Wasser wurde durch Neutralisation des Bromwasserstoffs mittels Silberoxyd oder Kaliumcarbonat Phenyl-sulfoxyessigsäure erhalten. Bequemer zur Darstellung dieser Substanz ist die direkte Oxydation der Phenyl-thioglykolsäure mittels Wasserstoffsulfoxyd nach der Methode von Hinsberg²⁾, die auch hier sehr gute Ausbeuten liefert.

1. Bromid-Verfahren. 10 g Dibromid wurden in 30 ccm Wasser gelöst und zur Lösung festes Kaliumcarbonat zugegeben, bis sich durch Kongopapier keine Mineralsäure mehr nachweisen ließ. Bei Eiskühlung schied sich 3.2 g Phenyl-sulfoxyessigsäure ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester derbe, stark lichtbrechende Prismen vom Schmp. 116° bildet. Benzol, Äther lösen schwer, Chloroform leicht, Wasser heiß spielend, beim Abkühlen erfolgt reichliche Krystallisation. Ein aus Essigester umkrystallisiertes Produkt lieferte folgende Analysenwerte:

$C_8H_8O_3S$. Ber. C 52.17, H 4.34, S 17.39.

Gef. » 52.01, » 4.50, » 17.08.

Bessere Ausbeuten erhält man durch Abstumpfen der Bromwasserstoffsäure mit Silberoxyd und Eindampfen der Lösung im Vakuum bei 40°.

2. Wasserstoffsulfoxyd-Verfahren. 4.2 g Phenylthioglykolsäure wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und 3 g 30-prozentiges Wasserstoffsulfoxyd (Kahlbaum) zugegeben. Bald tritt lebhaftere Erwärmung ein, die durch zeitweise Kühlung zwischen 40–60° gehalten wurde. Nach 1-tägigem Stehen wurde im Exsiccator über Kali verdunstet. Die Ausbeute betrug nach dem

¹⁾ Auch der von Fromm und Achert, diese Berichte **36**, 534 [1903] in der Hitze beobachtete Zerfall von Benzylsulfoxyd in Toluol, schweflige Säure, Benzaldehyd und Benzylsulfid gehört vielleicht hierher.

²⁾ Hinsberg, diese Berichte **41**, 2836 [1908]; vergl. auch Patentanmeldung F 24204, Oxydation von Aryl-thioglykolsäuren mittels Chlorkalklösung.

Umlösen aus Essigester und Fällen der Lauge mit Petroläther 3.7 g Phenylsulfoxyessigsäure.

Thiophenol-Spaltung der Phenyl-sulfoxyessigsäure.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Phenylsulfoxyessigsäure findet, je nach deren Konzentration ein doppelter Reaktionsverlauf statt. In konzentrierter Säure tritt Bildung von kernbromierter Phenylthioglykolsäure ein, in verdünnter, vor allem in der Wärme, Spaltung in Thiophenol und Glyoxylsäure.

Übergießt man Phenylsulfoxyessigsäure mit 60-prozentiger Bromwasserstoffsäure, so löst sie sich für einen Augenblick mit intensiv goldgelber Farbe auf; die Flüssigkeit erstarrt aber dann sofort zu einem Krystallbrei von kernbromierter Säure. Beim Übergießen mit einer Säure, die pro cem 0.6 g Bromwasserstoff enthielt, erfolgte zunächst farblose Lösung, dann allmählich Bläßgelbfärbung und Abscheidung von Bromphenylthioglykolsäure. In wie geringem Maße in konzentrierter Säure Thiophenol-Spaltung eintritt, geht aus folgendem Versuch hervor: 20 g Phenylthioglykolsäuredibromid wurden unter Eiskühlung in 50 cem Wasser eingetragen, durch Glaswolle filtriert und im Vakuum verdunstet. Bald schied sich bromierte Säure aus, schließlich ein gelbliches Öl, das ebenfalls zu kernbromierter Säure erstarrte. Anfangs war etwas Thiophenol-Geruch aufgetreten. Der Rückstand wurde mit Wasser verrieben, filtriert und das Filtrat mit einer salzsauren Lösung von Phenylhydrazin versetzt. Es wurden 0.7 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon erhalten; es war hier also nur zu 7% Thiophenol-Spaltung eingetreten, auch diese hauptsächlich zu Anfang, da nachher der Thiophenol-Geruch verschwunden war — das anfangs gebildete Thiophenol verdunstete im Vakuum. Sehr viel mehr Thiophenol entsteht, wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit, die also etwa 20% Bromwasserstoff enthält, sich selbst überläßt. Dann scheiden sich neben den Krystallen der kernbromierten Säure in der Flüssigkeit Öltröpfchen von Thiophenol aus.

In der Hitze findet fast ausschließlich Thiophenol-Spaltung statt. 15 g Dibromid, in 60 g Eiswasser gelöst, wurden zum Kochen erhitzt und Wasserdampf eingeleitet. Das Destillat lieferte 8.17 g Thiophenolblei (84% der Theorie), das in einer alkoholisch-wäßrigen Vorlagebleiacetatlösung abgeschieden und mit heißem Alkohol gewaschen, dann auf Ton getrocknet wurde. Die ausgedampfte Lösung lieferte beim Abkühlen 0.4 g kernbromierte Säure, das Filtrat hiervon 6.03 g Glyoxylsäurephenylhydrazon (80.4%). Dieses zeigte die in der Literatur¹⁾ angegebenen Eigenschaften; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zersetzte es sich nach vorheriger Bräunung um 140°.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **17**, 577 [1884]; Elbers, Ann. d. Chem. **227**, 353 [1885].

0.1045 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₈H₈O₂N₂. Ber. C 58.47, H 4.92.

Gef. » 58.49, » 5.12.

Da Glyoxylsäure mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, wurden die Ausbeuten für Thiophenol gewöhnlich etwas höher gefunden wie die für Glyoxylsäure; die beste Ausbeute an Thiophenol betrug 90% der Theorie. Man kann also Chloressigsäure mit Hilfe von Thiophenol, das regeneriert wird, in Glyoxylsäure verwandeln.

Die Thiophenol-Spaltung tritt in verdünnten wäßrigen Lösungen der Phenylsulfoxyessigsäure nur auf Zusatz — auch Spuren — starker Mineralsäuren ein. Halogenwasserstoffsäuren oder Schwefelsäure bewirken dieselbe, Phosphorsäure oder Oxalsäure nicht. Auch wenn man das Sulfoxyd mit einer angesäuerten 4-prozentigen Jodkaliumlösung kocht, tritt Thiophenol-Geruch auf; Ausscheidung von Jod wurde nicht beobachtet. Zur Sicherheit wurde auch noch eine Spaltung von reiner Sulfoxyessigsäure in Gegenwart von Jodwasserstoff durchgeführt: 2 g Sulfoxyessigsäure, 10 g Jodkalium, 20 ccm 2-*n*. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser wurden kochend mit Wasserdampf behandelt. 2.01 g Thiophenolblei (87% der Theorie), 1.58 g Glyoxylsäurephenylhydrazon (87.7%) wurden isoliert.

Phenylsulfoxyessigsäure bläut Jodkalium-Stärke-Papier auch bei Gegenwart von Ferrosulfat¹⁾ in saurer Lösung nicht. — Dagegen färbt sich Jodkalium in starker Schwefelsäure oder Salzsäure schon in der Kälte braun auf Zusatz des Sulfoxyds.

Verdünnte wäßrige Lösungen der Phenylsulfoxyessigsäure sind auch beim Kochen beständig. Dagegen erfolgte Thiophenol-Abscheidung, als 1 g Säure am Wasserbad zweimal mit 10 ccm Wasser eingedampft wurde. Die wäßrige Flüssigkeit enthielt Glyoxylsäure.

Beim Erhitzen für sich erleidet die Phenylsulfoxyessigsäure dieselbe Spaltung. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen eines Gramms Substanz auf 130–150° in Leuchtgas-Atmosphäre war etwas Wasser entwichen, Gewichtsverlust 0.05 g (ein andermal 0.1 g). Der mit Wasser ausgekochte Rückstand roch stark nach Thiophenol, beim Abkühlen erstarrte er. Die wäßrige Lösung gab 0.25 g Glyoxylsäurephenylhydrazon. Der auf Ton getrocknete Rückstand (0.6 g) schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 103–105°. Obwohl die Substanz noch nicht ganz rein war, ist nach Eigenschaften, Analyse (C 60.21, H 4.56 statt C 60.9, H 4.35) und Darstellung kaum ein Zweifel möglich, daß Dithio-diphenyllessigsäure²⁾ vorlag, entstanden

¹⁾ Über das hiervon verschiedene Verhalten von Dimethylanilinoxid vergl. E. Banberger und F. Tschirner, diese Berichte **32**, 346 [1899].

²⁾ R. Otto und J. Tröger, diese Berichte **25**, 3427 [1892].

durch Mercaptalbildung von 2 Molekülen Thiophenol mit 1 Molekül Glyoxylsäure.

α-Chlor-phenyl-thioglykolsäure.

Die in der Seitenkette chlorierte Phenylthioglykolsäure¹⁾ wurde erhalten bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf feingepulverte Phenylsulfoxyessigsäure. 5 g der Säure wurden in einem leeren Exsiccator der Einwirkung eines lebhaften trocknen Chlorwasserstoffstroms ausgesetzt, der nicht direkt auf die Substanz, sondern neben das Schälchen geleitet wurde. Zuerst verwandelte sich die Säure in ein farbloses Öl, diese Umwandlung war nach 5—8 Stunden erreicht. Nach einigen Stunden machte sich aber schon eine Trübung bemerkbar, und es begann eine Krystallisation, die nach 3 Tagen vollendet schien. Von Zeit zu Zeit war die Substanz mittels eines mitgewogenen kleinen Glasstabs umgerührt worden, dies wurde auch weiter fortgesetzt bei der Trocknung über Schwefelsäure und Kali im Vakuum. Die Gewichtszunahme, die schließlich zu verzeichnen war, betrug 0.25—0.3 g, also nicht so viel als für HCl—H₂O zu erwarten ist (0.5 g). Die etwas schmierige Krystallisation wurde auf Ton gestrichen und so weiter getrocknet. Die trockne Substanz — nach Wegnahme einiger Proben 2 g — wurde in 8 ccm Benzol, das schon kalt sehr leicht löst, kalt aufgenommen, filtriert und mit 20 ccm Petroläther gefällt; dieser löst auch in der Hitze schwer. Diese Fällung, aus Schwefelkohlenstoff, der heiß leicht löst, umkrystallisiert, zeigte dann den Schnp. 69—72° und änderte ihn bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht. Die einmal umkrystallisierte Säure lieferte folgende Analysenzahlen:

0.1396 g Sbst.: 0.2427 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1301 g Sbst.: 0.0886 g AgCl.

C₈H₇O₂SCl. Ber. C 47.41, H 3.49, Cl 17.00.

Gef. » 47.42, » 3.65, » 16.84.

Die üblichen organischen Solvenzien lösen die Substanz schon in der Kälte sehr leicht; beim Verdunsten der obigen Benzol-Petroläther-Mutterlauge schied sie sich in treppenförmig gestreiften, quadratischer und sechseckigen Tafeln aus. Die *α*-Chlorphenylthioglykolsäure zieht schon an der Luft allmählich Feuchtigkeit an und riecht nach Thiophenol. Mit Wasser übergossen, löst sie sich nur zum geringen Teil unverändert auf, die Hauptmenge wird ölig und geht in Thiophenol über. Das Filtrat hiervon trübt sich auch noch unter Abscheidung von Thiophenol; die schließlich durch Äther hiervon befreite Lösung

¹⁾ Auch bei direkter Chlorierung scheint die Seitenkette angegriffen zu werden, wenigstens wurde bei einem älteren Versuch mit Sulfurylchlorid in Eisessig reichlich Thiophenol lieferndes Material erhalten.

liefert Glyoxylsäurephenylhydrazon. Um darzutun, daß wirklich alles Chlor in α -Stellung eingetreten war, habe ich die obige Chlorbestimmung durch Übergießen mit heißem Wasser und Zerstören des Thiophenols mittels Salpetersäure ausgeführt; die nach kurzem Kochen erhaltene klare Lösung wurde mit Silbernitrat gefällt. Übergießt man die α -Chlorsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Chlorwasserstoff, die entstehende Lösung ist farblos.

Äthylester der α -Chlor-phenyl-thioglykolsäure. Während die Ausbeute an α -Chlorphenylthioglykolsäure nach der Salzsäuregas-Methode nicht besonders gut ist, vollzieht sich die Halogenwanderung in α -Stellung ziemlich glatt bei Einwirkung alkoholischer Salzsäure. 5 g Phenylsulfoxyessigsäure werden bei 0° in 25 cem gesättigter (0%) alkoholischer Salzsäure eingetragen. Die anfangs schwach gelbliche Flüssigkeit wird nach wenigen Minuten farblos und bleibt im Eisschrank stehen. Nach 2 Tagen wird auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen, mit Kaliumbicarbonatlösung bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und das hinterbleibende Rohöl (5.77 g) im Vakuum destilliert. Bei 20.5 mm Druck ging die Hauptmenge (4.1 g) zwischen 178—184° über (K. i. D.); der Vorlauf wog 0.3 g, der Rückstand 0.95 g. Nochmals bei 14.5 mm. Druck destilliert, ging die Hauptfraktion ganz zwischen 155—160° (Ölbad 190°) über. Aus der Mitte wurde eine Probe für die Analyse abgetrennt. Das Destillat ist eine farblose, mit Petroläther mischbare Flüssigkeit von charakteristischem, etwas aggressivem, doch nicht unangenehmem Geruch, den sie Wasserdampf beim Aufkochen mitteilt. Als bald macht sich jedoch hierbei Thiophenol-Geruch bemerkbar. Denn das Halogen ist in der Verbindung, die sich als α -Chlorphenylthioglykolsäureester erweist, sehr locker gebunden. Auf Zusatz von etwas wäßriger Silbernitratlösung zur alkoholischen Esterlösung scheidet sich sofort ein Gemenge von Chlorsilber und Thiophenolsilber ab. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, braust die Substanz auf unter Entwicklung von Salzsäure. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1327 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.0824 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₂SCl. Ber. C 52.06, H 4.82, Cl 14.97.

Gef. » 52.20, » 4.68, » 14.66.

Verhalten verschiedener Sulfoxyde gegen Chlorwasserstoffgas.

Es wurde bei Phenylsulfoxyessigsäure, Phenyl- und Benzylsulfoxyd festgestellt, wie groß die Gewichtszunahme im Chlorwasserstoffstrom ist bis zu dem Augenblick, wo Zersetzung eintritt. Da der Chlorwasserstoff zum Teil außerordentlich locker gebunden ist, wurden die Schälchen vor der Wägung nur kurz (2—5 Minuten) unter Umrühren gelüftet, ein mittarierter Glasstab war immer beigegeben.

Am wenigsten scharf ist das Resultat bei der Phenyl-sulfoxyessigsäure. Berechnete Gewichtszunahme für 1 Mol. Chlorwasserstoff pro 1 g Substanz 0.198 g. Die Gewichtszunahme beträgt schon nach wenigen Minuten 0.14 g; aber es tritt gleich Zersetzung ein, denn mit Wasser versetzt riecht eine Probe sofort nach Thiophenol. Das Gewicht nimmt dann weiter zu, nach 8 Stunden betrug die Zunahme 0.3 g.

Am klarsten ist das Verhalten des Benzylsulfoxyds. Theorie 0.16 g Zunahme pro 1 g. Nach etwa 10 Minuten wurde in drei Fällen annähernde Konstanz erzielt, Zunahme 0.15 g. Dann tritt langsamer Rückgang des Gewichts ein unter Bildung flüchtiger Produkte. Sogleich tritt der Geruch nach Benzylchlorid auf; hier wie bei der Phenylsulfoxyessigsäure findet also sofort Veränderung des Chlorhydrats statt, in beiden Fällen unter Öligwerden der Substanz. Als Benzylsulfoxyd nach halbstündiger Einwirkung des Chlorwasserstoffs herausgenommen wurde (Gewichtszunahme war noch 0.15 g) und an der Luft stehen blieb, wurden im Lauf einiger Tage die öligen Partien wieder fest. Gegen das ursprüngliche Gewicht war schließlich eine Abnahme von 0.15 g, also 0.85 g Gesamtgewicht, zu beobachten; der Geruch nach Benzylchlorid war dann verschwunden. Der Rückstand enthielt viel unverändertes Benzylsulfoxyd.

Phenylsulfoxyd verflüssigt sich im Salzsäurestrom sehr rasch. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde war in zwei Versuchen bei öfterem Umrühren die Verflüssigung komplett; die Gewichtszunahme beträgt in diesem Augenblick 0.2 g (Theorie für 1 Mol. Salzsäure 0.18), dann erfolgt weitere Zunahme; Konstanz tritt bei 0.3 g Gewichtszunahme ein. Dieses klare Öl, ins Vakuum gebracht, braust unter Salzsäure-Entwicklung lebhaft auf, langsamer entweicht der Rest. Das nach halbstündiger Einwirkung erhaltene Öl liefert beim Verreiben mit Wasser das Ausgangsmaterial zurück, auch an der Luft geht allmählich die Salzsäure wieder weg. Bei längerer Einwirkung der Salzsäure findet auch hier Wasserabspaltung und Bildung gechlorter Produkte statt.

341. P. Melikoff und E. Jelhchaninoff: Ortho-Pervanadate.

(Eingegangen am 1. Juni 1909.)

Bei der Untersuchung einer ganzen Reihe von Übersäuren wurde von dem einen von uns mit L. Pissarjevsky gemeinschaftlich¹⁾ festgestellt, daß erstens die beständigsten Verbindungen mit Wasserstoff-superoxyd die Säuren der Elemente der geraden Reihe des periodischen Systems Mendelejeffs bilden, zweitens daß mit steigendem Atomgewicht der Elemente einer und derselben Reihe die Beständigkeit der Übersäuren und ihrer Salze steigt. So ist z. B. die beständigste Verbindung in der sechsten Gruppe die Peruransäure; in der

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 20, 340.