

285. Max Müller: Ueber Oxymethansulfonsäure und Oxymethan-disulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 30. Juli.)

Seit Magnus die Isäthionsäure kennen lehrte, ist man vielfach bemüht gewesen, die ihr homologe Oxymethansulfonsäure darzustellen. Alle dahin zielenden Versuche haben jedoch das gewünschte Resultat nicht ergeben.

Theilkul¹⁾ liess stark rauchende Schwefelsäure auf trocknen methylschwefelsauren Kalk einwirken; er gelangte so zu der von ihm als Methintrisulfonsäure beschriebenen Verbindung.

Schwarz²⁾ hat später die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf Methylalkohol näher studirt. Er erhielt ein hygroskopisches in Alkohol lösliches Baryum-Salz, von dem er anzunehmen scheint, es sei dem isäthionsauren Baryum homolog. Analysen dieses Salzes sind von ihm, trotz der Angabe, es sei durch häufiges Umkrystallisiren rein zu erhalten, nie ausgeführt worden.

Bei der Darstellung grösserer Mengen isäthionsauren Kaliums aus Alkohol und Schwefelsäure-Anhydrid machte ich die Erfahrung, dass man mit ausnehmender Leichtigkeit fast quantitative Ausbeuten erzielen kann, wenn man den Alkohol mit Anhydrid stark übersättigt, so dass eine rauchende Flüssigkeit resultirt. Es wird mit Wasser verdünnt, längere Zeit gekocht, um die gebildete Aethionsäure zu zersetzen, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleicarbonat fortgeschafft, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die verdünnte Säure durch Kaliumcarbonat neutralisirt und zur Trockne abgedampft. Man erhält so das Salz für die meisten Zwecke rein genug. Um es absolut rein zu bekommen, muss man es aus heissem Alkohol von 80—90 pCt. umkrystallisiren.

Diese bei dem Aethylalkohol gemachten Erfahrungen, welche, da sie mit einer anderen Arbeit in engem Zusammenhange stehen, später noch ausführlich veröffentlicht werden sollen, suchte ich auch bei dem Methylalkohol zu verwerthen, in der Hoffnung, so zu der Oxymethanmonosulfonsäure zu gelangen.

Die Versuche haben ergeben, dass der Methylalkohol sich insofern verschieden von dem Aethylalkohol verhält, als er in der Kälte mit Schwefelsäure-Anhydrid übersättigt, eine Säure mit mehr Schwefelsäureresten liefert, als dieses beim Aethylalkohol, der unter diesen Umständen Aethionsäure (resp. das Anhydrid derselben — Carbylsulfat) erzeugt, der Fall ist. Ja, das Anhydrid wirkt so ener-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 134.

²⁾ Diese Berichte III, 691.

gisch, dass es selbst nicht gelingen wollte, eine Homologe der Aethionsäure zu erhalten, als 1 Mol. Methylalkohol mit 2 Mol. Schwefelsäure-Anhydrid behandelt wurde.

Vollständig gelangt man jedoch zum Ziele, wenn man die Einwirkung des Anhydrid dadurch mässigt, dass man auf ein Gemenge von wenig Methylalkohol mit viel Schwefelsäurehydrat, also auf mit Schwefelsäure stark verdünnte Methylschwefelsäure, langsam unter guter Kühlung Dämpfe von Schwefelsäure-Anhydrid einwirken lässt.

Sind zwei Mol. überdestillirt, so wird mit Wasser verdünnt, mehrere Stunden im Sieden erhalten, mit Bleicarbonat neutralisirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und mit Kaliumcarbonat abgestumpft.

Aus der stark eingeengten Lösung schossen gefärbte Krystalle an, welche durch öfteres Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten,

Die Analysen¹⁾ gaben Zahlen, welche genau mit den für die Oxymethanmonosulfonsäure berechneten übereinstimmen.

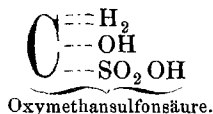
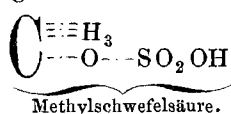
Die freie Säure, sowie Salze derselben sind sehr beständig; mit Wasser oder concentrirten Säuren gekocht tritt keine Zersetzung ein.

Das Kalium-Salz krystallisirt wasserfrei in Krystallen des rhombischen Systems. Es besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; es gelingt leicht, Krystalle von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser zu ziehen. Dieselben sind ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Das Baryum-Salz bildet kleine wasserhelle Täfelchen.

Das Ammonium-Salz krystallisirt in kleinen leicht in Wasser löslichen Nadeln.

Die Oxymethansulfonsäure ist isomer mit der Methylschwefelsäure. Die Isomerie ist bedingt durch die verschiedene Stellung des Schwefels der Sulfogruppen zum Kohlenstoff. Der Schwefel des Schwefelsäurerestes der Methylschwefelsäure steht indirect durch den Sauerstoff an dem Kohlenstoff. In der Oxymethansulfonsäure ist er direct an den Kohlenstoff gebunden.



Uebersättigt man reinen Methylalkohol mit Schwefelsäure-Anhydrid, so tritt ungemein heftige Reaction ein; selbst wenn die Vorlage mit Eis oder Kältemischung gekühlt wird, und das Anhydrid langsam hinzudestillirt, ist Schwärzung und Entweichen von schwefliger Säure, besonders zu Anfang des Processes, nicht zu vermeiden.

Stösst die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit an der Luft starke Dämpfe von Schwefelsäure-Anhydrid aus, so wird mit Wasser ver-

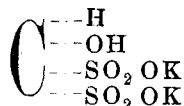
¹⁾ Die Analysen führe ich hier der Kürze halber nicht an und muss daher auf die spätere ausführliche Publikation verweisen.

dünnt und dann so verfahren, wie ich es oben bei der Darstellung des isäthionsauren Kaliums angegeben habe.

Das so in reichlicher Menge erhaltene Kaliumsalz war stark dunkel gefärbt. Kochender 40 pCt. Alkohol löste nur sehr geringe Mengen des Salzes, dahingegen alle färbenden Substanzen.

Der schwach gelblich gefärbte Rückstand, aus heissem Wasser umkrystallisirt, liefert ein in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz.

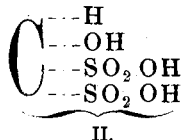
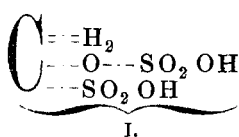
Die Analysen ergaben Zahlen, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass das Salz oxymethandisulfonsaures Kalium ist.



Die freie Säure oder Salze derselben können, ohne dass Zersetzung eintritt, mit Wasser oder concentrirten Säuren gekocht werden.

Das Baryum-Salz wird aus dem Kalium-Salz durch Fällen mit Chlorbaryum erhalten. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung (1:80) mit Chlorbaryum, so scheiden sich nach einiger Zeit am Boden und an der Oberfläche kleine wohl ausgebildete Nadeln ab.

Von dieser Säure sind zwei Isomere denkbar:

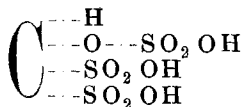


Es wäre nun zu untersuchen, welche Structur ihr zuerkannt werden muss.

Es ist dieses dieselbe Isomerie, welche die Verschiedenheit der von Magnus dargestellten Aethionsäure und der von Meves erhaltenen Oxyaethandisulfonsäure bedingt. Die Aethionsäure, welche zweckmässig den Namen Sulfo-Aethylschwefelsäure führen würde, ist eine unbeständige Säure; sie zerfällt mit Wasser gekocht mit Leichtigkeit in Isaethionsäure und Schwefelsäure. Dieses Verhalten wird verursacht durch die Stellung des Schwefels des einen Schwefelsäurerestes, der erst indirect durch den Sauerstoff an dem Kohlenstoff steht. Die Oxyaethandisulfonsäure ist beständig; sie wird durch Kochen mit Wasser oder concentrirten Säuren nicht verändert. Ihre grosse Stabilität verdankt sie dem Umstande, dass in ihr beide Schwefel der zwei Sulfogruppen direct an den Kohlenstoff gelagert sind.

Die beschriebene Oxymethandisulfonsäure lässt schon durch ihre grosse Beständigkeit vermuthen, dass sie beide Schwefel in directer Bindung an den Kohlenstoff enthält, ihr also die Structurformel II. zukommen muss. Sie muss, da sie einen Wasserrest enthält, aus einer Säure mit drei Schwefelsäureresten entstanden sein, welche, wenn man

die für die Aethionsäure vorgeschlagene Bezeichnung acceptirt, den Namen Bisulfo-Methylschwefelsäure führen würde.



In der That ist es mir auch gelungen, die Existenz dieser Säure experimentell nachzuweisen.

Verdünnt man den mit Schwefelsäure-Anhydrid in der Kälte übersättigten Methylalkohol mit Wasser, neutralisirt gleich, ohne vorher zu kochen, mit Bleicarbonat, entfernt das Blei aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und kocht nun längere Zeit, so tritt eine bedeutende Menge Schwefelsäure aus, die im Verhältniss zur Ausbeute an Oxymethandisulfonsäure steht. Vorläufig habe ich auf genauere Untersuchung dieser Säure Verzicht geleistet.

In derselben Weise wie Meves¹⁾ aus dem isäthionsauren Kalium und rauchender Schwefelsäure die Oxyaethandisulfonsäure erhielt, ist es mir auch gelungen, das oxymethanmonosulfonsaure Kalium in oxymethandisulfonsaures Kalium überzuführen. Es genügt, ca. 4--5 Std. im Wasserbade zu erhitzen.

Ich glaube, dass es auch möglich sein wird, durch höheres oder längeres Erhitzen zu der von Albrecht²⁾ aus methylmercaptantrisulfonsaurem Kalium mit Brom erhaltenen Oxymethantrisulfonsäure (Methylalkoholtrisulfonsäure) zu gelangen.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren behalte ich mir vor.

286. Ferd. Tiemann: Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse.

(Fortsetzung.)

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXII.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bestimmungen der Salpetersäure.

Die grosse Anzahl von Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure in Vorschlag gebracht worden sind, und die noch zahlreicheren Modificationen einzelner, im Allgemeinen als gut befundener Verfahrensweisen zeigen zur Genüge, dass diese Bestimmung, wenigstens unter Umständen, mit bedeutenden Unsicherheiten oder Unbequemlichkeiten behaftet ist; jeder in dieser Richtung arbei-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 196.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXI, 129.