

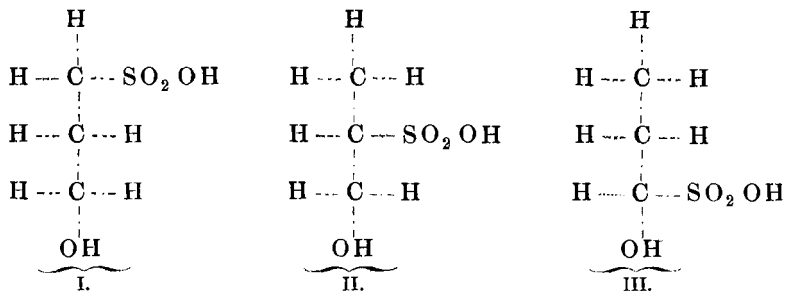
389. Max Müller: Ueber Oxypropansulfonsäure und die Verbindung des Acroléins mit den sauren schwefligsauren Alkalien.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

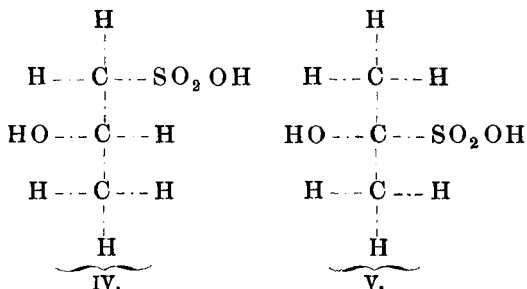
(Eingegangen am 11. December.)

Die Theorie sieht Oxymethansulfonsäuren nur eine voraus; Oxyäthansulfonsäuren müssen schon zwei existiren; grösser wird die Zahl der Isomeren in der Propylreihe, wo ja selbst schon zwei Alkohole gekannt sind, hier lassen sich fünf isomere Oxypropansulfonsäuren prognosticiren.

Vom normalen Propylalkohol, der das Hydroxyl am Endkohlenstoff enthält, leiten sich durch die verschiedene Stellung der Sulfogruppe drei Säuren her, welche unter einander Verschiedenheit zeigen müssen. Die Structur derselben wird durch folgende drei Formeln ausgedrückt.



Vertritt die Sulfogruppe ein Wasserstoffatom im Isopropylalkohol, so können nur zwei isomere Säuren entstehen, da hier das Hydroxyl am mittleren Kohlenstoff steht:



Was die Eigenschaften dieser Isomeren anbelangt, so darf *a priori* mit Bestimmtheit erwartet werden, dass drei davon beständiger Natur sind, nämlich die, welche das Hydroxyl und die Sulfogruppe an verschiedenen Kohlenstoffen enthalten — I, II und IV — während bei III und V wahrscheinlich ist, dass sie, der Aethyliden-Kategorie angehörig, nicht grosse Stabilität zeigen werden.

In der Absicht, diese fünf isomeren Verbindungen darzustellen, habe ich Versuche begonnen; ich will dieselben, so weit sie bis jetzt gediehen, hier kurz mittheilen.

Zuerst habe ich den normalen Propylalkohol der Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids unterzogen. Zu reinem Propylalkohol wurde unter guter Kühlung so lange Schwefelsäure-Anhydrid geleitet, bis die Flüssigkeit, welche sich bei dieser Operation stark bräunt, an der Luft deutliche Nebel von wasserfreier Schwefelsäure ausstösst. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, längere Zeit gekocht und mit Bleicarbonat neutralisirt, das Blei dann mit Schwefelwasserstoff entfernt, und aus der so erhaltenen, noch gefärbten Lösung der freien Säure wurden verschiedene Salze dargestellt.

Sämmtliche Salze waren aus der wässrigen Lösung nicht in Krystallen zu erhalten; auch in heissem absoluten Alkohol zeigten sie sich so wenig löslich, dass nur verschwindend kleine Mengen auf diesem Weg beschafft werden konnten. Es gelingt jedoch in ausgezeichnete Weise, das Kaliumsalz aus Alkohol unter Hochdruck umzukrystallisiren. Schliesst man dasselbe in eine Röhre mit 99 pCt. Alkohol ein und erhitzt einige Zeit auf ca. 140° , so findet man nach dem Erkalten der Röhre aus dem Alkohol, der oft gelatinös erstarrt, eine Menge schneeweisser kleiner Nadelchen abgeschieden. Besonders günstig ist es, dass die färbenden Substanzen auch bei hoher Temperatur vollständig unlöslich sind, und dass ferner das ungelöst gebliebene Salz bei der hohen Temperatur durch den geringen Wassergehalt des Alkohols schmilzt und dann fest an den Glaswänden haftet, sodass die Krystalle bequem nach dem Oeffnen der Röhre entfernt werden können. Man spült mit Alkohol aus, sammelt auf einem Filter und lässt abtropfen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigen die Krystalle schönen Perlenglanz. Die Analyse des bei 140° getrockneten Salzes ergab genau die Zusammensetzung des oxypropan-sulfonsauren Kaliums.

Ich zog dann ferner den Allylalkohol in den Kreis der Untersuchungen; dieser musste, wenn es gelang, ihn mit saurem schwefligsaurem Salz zu vereinigen, eine Säure von gleicher Zusammensetzung, identisch oder isomer, liefern.

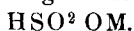
Reiner, bei 92° siedender Allylalkohol wurde am aufrecht stehenden Kühler mit einer conc. Lösung von saurem, schwefligsaurem Kalium erhitzt. Nach einiger Zeit ist der Alkohol verschwunden, und es hat sich in der That das Kaliumsalz einer sehr beständigen Sulfonsäure gebildet. Dieselbe wurde auf folgende Weise vom überschüssigen schwefligsauren Kalium getrennt. Die Lösung wurde im starken Ueberschuss mit Schwefelsäure versetzt und das zwanzigfache Volum Alkohol hinzugefügt. Nach dem Verdunsten der vom abgeschiedenen schwefelsauren Kalium befreiten Flüssigkeit wurde mit Wasser ver-

setzt und zur Zersetzung der Aethylschwefelsäure längere Zeit gekocht, sodann mit Bleicarbonat neutralisirt und das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die so erhaltene Lösung der Säure wurde mit Kaliumcarbonat abgestumpft und eingedampft.

Es resultirte ein Kaliumsalz, welches, aus Alkohol bei sehr hoher Temperatur umkrystallisirt, genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie das oxypropansulfonsaure Kalium, welches aus Propylalkohol und Schwefelsäure-Anhydrid bereitet war. Natürlich wurde die Identität auch durch die Analyse bestätigt.

Ueber die absolute Stellung der Sulfogruppe in dieser Säure lässt sich nach diesen Versuchen noch kein bestimmter Schluss ziehen; jedenfalls aber muss die Thatsache heraus gelesen werden, dass Hydroxyl und Sulfogruppe an einem Kohlenstoff nicht stehen können.

Wenn es überhaupt noch eine Frage ist, wie die sauren schwefligsauren Salze constituirt sind, ob der noch durch Metalle vertretbare Wasserstoff an der Seite des Schwefels oder des Sauerstoffs steht, so lehren diese Versuche die Richtigkeit der ersten Annahme:



Es wird diese Anschauung noch durch einige andere Thatsachen unterstützt. Zwar sind Additionen von primären Sulfiten der Alkalien zu Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung bisher noch wenig ausgeführt worden, jedoch zeigen die wenigen Angaben, welche darüber vorliegen, dass stets wahre Sulfonsäuren gebildet werden. Ich erinnere nur an die Arbeiten von Messel¹⁾ und Credner²⁾, welche nachgewiesen haben, dass Fumar- und Maleinsäure sich mit saurem schwefligsaurem Kalium zu dem Kaliumsalz derselben Sulfobernsteinsäure vereinigen, welche Fehling³⁾ aus Bernsteinsäure-Anhydrid erhielt.

Die beschriebene Oxypropansulfonsäure lässt sich aber auch noch, allerdings auf Umwegen, aus dem Acrolöin darstellen, und diese Reaction scheint mir von ganz besonderer Wichtigkeit.

Bekanntlich besitzen sämmtliche Aldehyde die Eigenschaft, sich mit sauren Sulfiten zu zum Theil krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Dieselben, Salze einbasischer Säuren zeichnen sich dadurch aus, dass durch Säuren und Alkalien sofort die Componenten regenerirt werden. In der Reihe der Fettsäuren besitzt erst, wie dieses Bertagnini nachgewiesen und Mendelejeff genauer untersucht und bestätigt hat, die önanthalschweflige Säure einige Stabilität; die verdünnte wässrige Lösung verträgt aber auch keine Erwärmung.

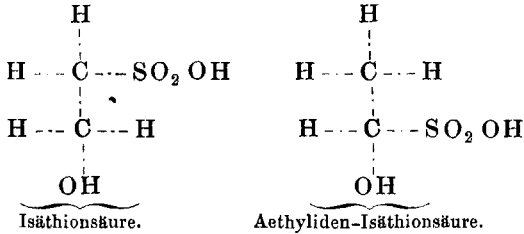
In Betreff der Constitution dieser Verbindungen ist wohl die einfachste Annahme, welche man machen kann, die, dass der doppelt

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1870, 459.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1870, 77.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 285.

gebundene Sauerstoff sich aufrichtet, mit dem Wasserstoff des Sulfats Hydroxyl bildet, und die Sulfogruppe an die so frei gewordene Affinität tritt. Weil beide Gruppen an einem Kohlenstoff liegen, zeigen diese Säuren die ihnen eigenthümliche Unbeständigkeit. Der Aldehyd der Essigsäure liefert eine Verbindung, welche demnach als Aethyliden-Isäthionsäure aufzufassen wäre.

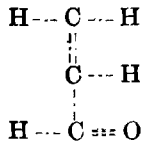


Die Richtigkeit dieser Interpretation ist als bewiesen zu betrachten, wenn es gelingt, den Formaldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, und diese Verbindung identisch mit der von mir früher beschriebenen Oxymethansulfonsäure¹⁾ ist.

Nun sind bereits von Hofmann²⁾ Versuche mit dem Formaldehyd angestellt worden, jedoch mit negativem Resultat. Auch ich habe bisher noch keine günstigen Erfolge erzielt, betrachte jedoch meine Versuche in dieser Richtung durchaus nicht als abgeschlossen.

Auffällig musste die Beobachtung erscheinen, welche Hübner und Geuther³⁾ schon vor längerer Zeit gemacht haben. Diese Forscher geben nämlich an, dass das Acrolein sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu einer nicht krystallisirbaren Verbindung vereinige, aus welcher weder durch Säuren schweflige Säure, noch durch Alkalien Acrolein regenerirt werden könne.

Das Acrolein, über dessen Constitution



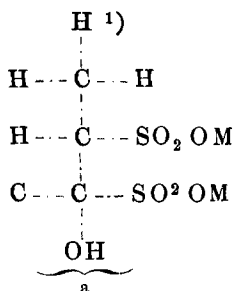
wohl kein Zweifel mehr herrscht, ist ein Körper, der die Bedingungen bietet, sich mit zwei Molekülen von sauren Sulfiten zu verbinden. Das eine Molekül addirt sich nach der Art, wie dieses die Aldehyde überhaupt thun, richtet den doppelt gebundenen Sauerstoff auf; das zweite sprengt, wie beim Allylalkohol, die doppelte Bindung.

1) Diese Ber. VI, S. 1031.

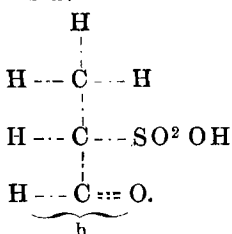
2) Diese Ber. II, S. 152.

3) Ann. Chem. Pharm. 114, 51

Es schien mir nun äusserst wahrscheinlich, dass wenn man Acrolein zu überschüssigem Sulfid bringt, in der That eine derartige Oxybisulfonsäure entsteht:



Unter den Zersetzungsprodukten einer solchen Säure darf natürlich kein Acrolein auftreten; wohl aber muss durch Säuren und Alkalien die eine Sulfogruppe mit dem an demselben Kohlenstoff grenzenden Wasserstoff des Hydroxyls als schweflige Säure und Wasser eliminiert werden. Es würde dann eine eigenthümliche Säure folgender Constitution gebildet werden müssen:



Letztere wäre die wahre Sulfosäure des Acroleins und müsste vor Allem noch die reducirenden Eigenschaften desselben bewahrt haben. Durch nascirenden Wasserstoff sollte daraus die schon besprochene Oxypropansulfonsäure, durch Oxydation die von Hofmann und Buckton²⁾ aus Propionitril und rauchender Schwefelsäure dargestellte Sulfopropionsäure entstehen. Isomere beider Säuren waren natürlich auch event. zu erwarten.

Soweit die theoretischen Betrachtungen, auf Grund deren die Untersuchung begonnen wurde. In der That haben sich dieselben bis ins Detail vollständig bestätigt.

Ein Mol. Acrolein wurde in der Weise mit zwei Mol. saurem schwefligsaurem Natrium zusammengebracht, dass zu einer conc. Lösung des letzteren vorsichtig das erstere immer in kleinen Portionen eingetragen wurde. Das Gefäss, worin die Operation vorgenommen

¹⁾ Es ist natürlich nicht abzusehen, welche Stellung die Sulfogruppe beim Sprengen der doppelten Bindung nimmt; ich wähle vorläufig den mittleren Kohlenstoff, werde aber durch das Experiment die Richtigkeit dieser Ansicht prüfen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 159.

ward, muss, da bei der Reaction starke Wärmeentwicklung eintritt, um einen Verlust an Acrolein zu vermeiden, gut gekühlt werden.

Ist ein Mol. eingetragen worden, so ist nach dem Umschütteln der charakteristische Geruch des Acroleins vollständig verschwunden. Die Lösung nimmt aber nun kein Acrolein mehr auf, fügt man mehr davon zu, so tritt sofort der bekannte die Augen heftig angreifende Geruch auf.

Aus der erhaltenen Lösung ist durch Concentration über Schwefelsäure oder im Wasserbade nichts Krystallinisches zu erhalten; dieselbe zeigt im Allgemeinen folgende Eigenschaften. Mit Säuren versetzt, giebt sie schweflige Säure, aber kein Acrolein. Chlorbarium erzeugt keine Fällung, jedoch sofort, wenn mit Ammoniak versetzt wird; der Niederschlag besteht aus schwefelsaurem Barium. Letztere Eigenschaft zeigten die Salze aller von mir untersuchten aldehydschwefligen Säuren. Aus letzteren kann so die schweflige Säure vollständig entfernt werden. Essigsäures Blei erzeugt eine starke Fällung. Die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat versetzt, wirkt stark reducierend: met. Silber wird in Form eines glänzenden Spiegels an den Wandungen des Proberohrs abgeschieden. Absoluter Alkohol fällt aus der Lösung einen zähen Schleim, welcher nach einiger Zeit zu krystallinischen Warzen erstarrt.

Letztere lassen sich bei ca. 140⁰ trocknen, ohne zersetzt zu werden. Sie wurden analysirt. Es durften natürlich keine absolut stimmenden Zahlen erwartet werden, jedoch sind die erhaltenen Daten völlig befriedigend, sie schwanken nur innerhalb eines halben Procents.

Es stellte sich in der That heraus, dass das Kaliumsalz einer Säure vorlag, welche schon oben mit a bezeichnet wurde. Dieselbe würde zweckmässig den Namen Sulfo-acroleinschweflige Säure erhalten.

Wie die Constitution einer derartigen Verbindung erwarten liess, kann daraus durch Säuren nur die Hälfte der schwefligen Säure ausgetrieben werden. Ebenso fällt durch Chlorbarium aus der ammoniakalischen Lösung nur die Hälfte als schwefligsaures Barium. Auch dieser Fall wurde durch die Analyse festgestellt.

Ammoniak, überhaupt Alkalien, zersetzen also die Säure und zwar in dem Sinne, dass schweflige Säure eliminirt und eine Säure gebildet wird, welche oben mit b bezeichnet wurde. Ich schlage dafür den Namen Acroleinsulfonsäure vor. Salze derselben von guten Eigenschaften zu erhalten, wollte mir bisher nicht gelingen; wohl aber habe ich durch Oxydation die vorausgesehenen Produkte erhalten.

Das Kaliumsalz der sulfo-acroleinschwefligen Säure wurde mit starker ammoniakalischer Silberoxydlösung längere Zeit im Wasserbade erhitzt, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Erwärmen kein met. Silber mehr abschied. Es wurde dann eingedampft, bis kein Silber in Lösung ging, eine Operation, welche einige Zeit in Anspruch nimmt.

Nach der Filtration wurde die stark eingeeengte Lösung mit Schwefelsäure stark übersättigt und das dreifache Vol. Alkohol hinzugefügt. Die vom schwefligsauren Kalium abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet, mit Wasser verdünnt und zur Zersetzung der Aethylschwefelsäure längere Zeit gekocht, dann mit Bariumcarbonat neutralisirt. Aus der conc. Lösung schieden sich nach einiger Zeit schöne, zu Gruppen vereinigte Nadelchen ab. Dieselben nochmals aus Wasser umkrystalisirt, besaßen Zusammensetzung und Eigenschaften des Sulfopropionsauren Bariums.

Durch Oxydation geht also die Acroleinsulfonsäure in Sulfopropionsäure über, identisch mit der aus Propionitril und rauchender Schwefelsäure erhaltenen.

Zu dem Reductionsversuch wurde eine Lösung der sulfo-acrolein-schwefligen Säure mit Natriumamalgam längere Zeit behandelt und zur Isolirung der gebildeten Säure ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie eben bei der Sulfopropionsäure erläutert wurde. Da das oxypropionsulfonsaure Kalium die charakteristischsten Eigenschaften besitzt, so wurde hier das Kaliumsalz bereitet.

Wie zu erwarten war, stellte sich dann auch heraus, dass sich eine Säure gebildet hatte, welche identisch ist mit der aus Allylalkohol und saurem schwefligsaurem Kalium und Propylalkohol und Schwefelsäure-Anhydrid dargestellten Oxypropionsulfonsäure.

390. A. C. Oudemans jr.: Erwiderung.

(Eingegangen am 11. December.)

In Heft 17, S. 1282 u. f., dieser Berichte hat Hr. Landolt eine Entgegnung auf die in Heft 15 von mir gemachten Bemerkungen publicirt, welche mir zu einer weiteren Erörterung Veranlassung giebt.

I. Landolt sagt, dass ich ihn missverstanden habe, und dass er gar nicht daran gedacht habe, die aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Zahlen abzukürzen; dass er auch nicht behauptet habe, das S. D. V. der Säuren und neutralen Tartrate verhalte sich zu dem der Weiusäure wie 2:1 und 3:1 in geraden Zahlen.

In einer Erläuterung (S. 1283) präcisirt er seine Meinung jetzt näher und wiederholt (?) er den Schluss, welchen er aus seinen Zahlen zu ziehen gedachte, ausführlicher.

Ich muss gleich anfangs bemerken, dass Landolt selbst die (nach seiner Versicherung) „irrigte Auffassung“, welcher ich in meinen Bemerkungen in Heft 15 Ausdruck gab, veranlasst hat.

In Heft 14 S. 1073 giebt nämlich Landolt ein kurzes Resumé der früheren von E. Mulder und Krecke ausgeführten Arbeiten und