

Der neutrale Aether und die Amide werden später beschrieben werden.

Zum Schlusse führen wir noch die Reactionen an, welche eine Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron mit verschiedenen Salzen geben.

Chlorcalcium giebt einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Chlorstrontium giebt einen weissen krystallischen Niederschlag.

Chlorbaryum giebt einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen mit Essigsäure schön krystallinisch wird.

Manganchlorür giebt einen dicken weissen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht verändert. Er verschwindet nicht durch Essigsäure, löst sich aber leicht in Salzsäure.

Zinksulfat. Es entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure.

Alaun giebt einen weissen, in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag, der aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder gefällt wird und im Ueberschuss der Essigsäure sich nicht löset.

Chromalaun giebt einen grünlichen, beim Schütteln mit Wasser stark flimmernden Niederschlag (ähnlich wie chromsaures Blei beim Schütteln mit Essigsäure).

Essigsäures Blei giebt einen weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt eine geringe weisse Trübung. Beim Erwärmen scheidet sich ein schweres braunes Pulver ab.

Quecksilberoxydulnitrat giebt sofort einen dicken, schwach gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt.

Zinnchlorid giebt einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der sich in Säuren und in Natronlauge leicht löst.

307. A. Michaelis und G. Wagner: Zur Constitution des Schwefligsäure-Aethyläthers.

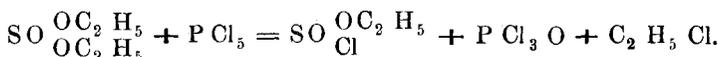
(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

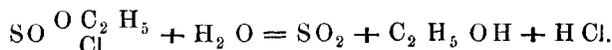
Bekanntlich nehmen viele Chemiker, gestützt auf die Strecker'sche Reaction, für die schweflige Säure die Constitution $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ an. Da nach dieser Formel die beiden Wasserstoffatome eine verschiedene Stellung im Molekül haben, so müssen von allen Derivaten, in welchen eines dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder durch eine Atomgruppe ersetzt ist, zwei Isomere existiren,

während, wenn beide Wasserstoffatome durch dasselbe Element oder Radical vertreten sind, nur eine Verbindung möglich ist. Es darf daher auch nur ein Aethyläther $C_2 H_5 SO_2 OC_2 H_5$ existiren. Man kennt nun zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung, den bei 161° siedenden Schwefligsäure-Aethyläther und den bei 207° siedenden Aethyläther der Aethylsulfonsäure. Da letzterem, seiner Darstellung aus Natriumäthylat und Aethylsulfonylchlorid nach, jedenfalls die Formel $C_2 H_5 SO_2 OC_2 H_5$ zukömmt, und hierzu kein isomerer Aether der Aethylsulfonsäure möglich ist, so bleibt für ersteren nur die Constitutionsformel $SO \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ OC_2 H_5 \end{matrix}$ übrig, d. i. die eines Aethers, welchem die normale Säure $SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ entsprechen würde. Wir haben nun zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefligsäure-Aethyläther die Constitution desselben weiter bestätigt.

Ein Mol. des nach der Vorschrift von Warlitz¹⁾ aus Chlorschwefel und Alkohol dargestellten Aethers, liessen wir zu 2 Mol. Phosphorsuperchlorid, welches in einer mit umgekehrtem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte enthalten war, hinzufliessen. Unter nicht sehr starker Erwärmung entwichen Ströme von Chloräthyl, indem die Masse sich zugleich verflüssigte; zuletzt wurde die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt. Beim Erkalten der erhaltenen klaren Flüssigkeit krystallisirte eine grosse Menge unverändertes Pentachlorid aus; die abgossene Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillation bei 110° siedendes Phosphoroxychlorid und eine zwischen 120 und 125° siedende Verbindung, welche sich jedoch nicht ganz vollständig von Phosphoroxychlorid befreien liess. Niedriger wie 110° siedendes hatte sich nicht gebildet. Die Analyse des zwischen 120 und 125° siedenden Antheils liess keinen Zweifel übrig, dass dieselbe aus dem Chlorid des Schwefligsäure-Aethyläthers $SO \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ Cl \end{matrix}$ oder Aethoxyl-Thionylchlorür bestand. Die Einwirkung war also nach der Gleichung verlaufen:



Das Aethoxyl-Thionylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei 122° übergeht. Es ist isomer mit dem Chloride der Aethylsulfonsäure $C_2 H_5 SO_2 . Cl$, welches bei 171° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich leicht in Salzsäure, Alkohol und schweflige Säure:



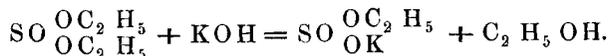
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 72.

Das Chlorid bildet sich auch, obgleich nur in kleinen Mengen, wenn man Alkohol mit schwefeliger Säure sättigt und dann im zugschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Es wird merkwürdigerweise von Phosphorsuperchlorid bei der Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht angegriffen; erhitzt man jedoch damit im zugschmolzenen Glasrohr auf 180°, so bildet sich Phosphoroxchlorid und Thionylchlorür:



Da sich nach Carius aus Thionylchlorür und Alkohol Schwefelsäure-Aethyläther bildet (was wir aus eigener Erfahrung durchaus bestätigen können) und in diesem beide Aethoxygruppen nach einander durch Chlor ersetzt werden können, so dass sich Thionylchlorür rückwärts wieder bildet, so ist es unzweifelhaft, dass dieser Aether die Constitution $\text{SO} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ besitzt.

Durch Einwirkung von Kalilauge in der Kälte auf diese Verbindung entsteht, wie Warlitz¹⁾ gezeigt, ein Salz $\text{SO}_3 \text{C}_2\text{H}_5 \text{K}$, welchem gewöhnlich die Constitution $\text{K SO}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ zugeschrieben wird. Es scheint aber viel wahrscheinlicher, dass das Kali einfache Umsetzung bewirkt, so dass der Verbindung die Formel $\text{SO} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{array}$ zukommen würde:



Der eine von uns wird das Warlitz'sche Salz eingehend untersuchen lassen um die Constitution desselben endgültig festzustellen.

Es sei noch angeführt, dass man durch Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber nicht $\text{SO} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ sondern die isomere Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5 \text{SO}_2 \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ erhält.

Karlsruhe, im Juli 1874.

308. A. Michaelis und O. Schumann: Zur Constitution der Bleikammerkrystalle.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vielfach werden die Bleikammerkrystalle als die Nitroverbindung der Schwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ betrachtet, ohne dass diese Ansicht jedoch durch directe Versuche begründet wurde. Wir haben einige dahin zielende Versuche angestellt, indem wir zunächst Phosphorsuperchlorid

¹⁾ a. a. O.