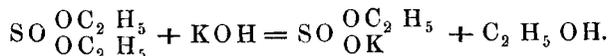


Das Chlorid bildet sich auch, obgleich nur in kleinen Mengen, wenn man Alkohol mit schwefliger Säure sättigt und dann im zuge-schmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Es wird merkwürdiger-weise von Phosphorsuperchlorid bei der Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht angegriffen; erhitzt man jedoch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



Da sich nach Carius aus Thionylchlorür und Alkohol Schweflig-säure-Aethyläther bildet (was wir aus eigener Erfahrung durchaus bestätigen können) und in diesem beide Aethoxygruppen nach ein-ander 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 Verbin-dung 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 unter-suchen 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.

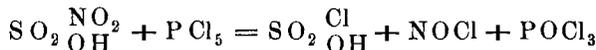
308. A. Michaelis und O. Schumann: Zur Constitution der Bleikammerkrystalle.

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

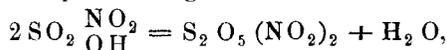
Vielfach werden die Bleikammerkrystalle als die Nitroverbindung der Schwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ betrachtet, ohne dass diese Ansicht jedoch durch directe Versuche begründet wurde. Wir haben einige dahin zielende Versuche angestellt, indem wir zunächst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

¹⁾ a. a. O.

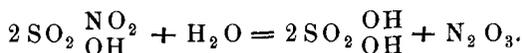
auf die Verbindung einwirken liessen. Wenn derselben obige Constitution zukam, so war es wahrscheinlich, dass die Einwirkung nach der Gleichung:



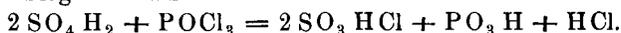
verlief. Zu 40 Grm. Bleikammerkrystallen (durch Einwirkung von schwefliger Säure auf concentrirte Salpetersäure erhalten), welche sich in einer mit umgekehrtem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte befanden, wurden allmählig 68 Grm. PCl_5 hinzugefügt. Es fand so gleich Einwirkung unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Entwicklung von rothen Dämpfen statt, welche letztere in einem durch Eis und Kochsalz abgekühlten Glasrohre condensirt wurden. Zuletzt wurde die Retorte erwärmt, bis sich alles verflüssigt hatte, und dann das Einwirkungsprodukt fractionirt destillirt. Es ging zuerst Phosphoroxychlorid über, dann Sulfurylhydroxylchlorid $\text{SO}_2 \text{OH} \cdot \text{Cl}$, zuletzt eine sehr hoch (gegen 360°) siedende Substanz, welche beim Erkalten krystallisirte und sich allen Reactionen nach als das Anhydrid der Bleikammerkrystalle $\text{S}_2 \text{O}_5 (\text{NO}_2)_2$ ergab. In der Retorte blieb etwas Metaphosphorsäure zurück. In dem durch Kältemischung gekühlten Glasrohr hatte sich eine dunkelrothe, bei gewöhnlicher Temperatur leicht verdampfende Flüssigkeit angesammelt, welche mit Wasser Salzsäure und salpetrige Säure bildete, mithin aus Nitroxylchlorid NOCl bestand. Die gebildete Menge Hydroxylchlorid ergab sich zu 32 Grm., während sich nach obiger Gleichung 34 Grm. berechnen. Es wird also die Nitrosulfonsäure (welches eigentlich der richtige Name für Bleikammerkrystalle ist) der Hauptsache nach durch PCl_5 gemäss obiger Gleichung in die entsprechende Chlorsulfonsäure übergeführt. Die gebildete Metaphosphorsäure und das Nitrosulfonsäureanhydrid konnten in Folge secundärer Reaction durch Einwirkung eines Theiles des Phosphoroxychlorides auf die Bleikammerkrystalle entstanden sein. Ein directer Versuch zeigte jedoch, dass Phosphoroxychlorid in der Kälte nicht darauf einwirkte und auch beim Erwärmen grösstentheils unverändert überging, so dass nur von der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Zersetzungsprodukte der Bleikammerkrystalle durch die Wärme die Rede sein konnte. Wir untersuchten daher zunächst das Verhalten der Bleikammerkrystalle beim Erwärmen; dieselben zersetzen sich hierbei bekanntlich; aber wie diese Zersetzung erfolgt, ist nicht näher bekannt. Es entwickeln sich schon bei 30° rothe Dämpfe und es hinterbleibt eine dicke ölige Flüssigkeit, welche beim Zusatz von Wasser lebhaft rothe Dämpfe entwickelt. Es schien uns das wahrscheinlichste, dass beim Erwärmen zuerst einfache Anhydridbildung unter Wasseraustritt stattfände:



und dass dann das gebildete Wasser zur Entwicklung der rothen Dämpfe unter Zersetzung zweier weiterer Moleküle Veranlassung böte:



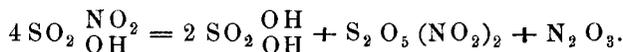
Um dies zu entscheiden, wurden 17.2 Grm. Bleikammerkrystalle so lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Der Gewichtsverlust betrug 2.4 Grm., während sich nach obiger Gleichung 2.6 Grm. berechnen. Um in dem dickflüssigen Rückstand die Schwefelsäure von dem vermuthlich darin enthaltenen Nitrosulfonsäureanhydrid zu trennen, war es nothwendig, die Schwefelsäure in eine leichter siedende Verbindung überzuführen, da beide ungefähr gleich hoch sieden. Es konnte dies durch Phosphoroxchlorid geschehen, indem dadurch die Schwefelsäure in bei 157° siedendes Hydroxylchlorid übergeführt wird.



Nach der angenommenen Zersetzung musste der betreffende Rückstand aus 8 Grm. $\text{S}_2 \text{O}_5 (\text{NO}_2)_2$ und 6.6 Grm. $\text{H}_2 \text{SO}_4$ bestehen; es wurden daher 5.2 Grm. POCl_3 zugesetzt, zuerst einige Zeit am umgekehrten Kühler erhitzt und dann destillirt. Es ging nun in der That Hydroxylchlorid über; nachdem dies durch Erhitzen bis über 200° (bei welcher Temperatur fast nichts mehr übergang) vollständig entfernt war, wog der Rückstand 11.2 Grm. Es wurde nun stärker erhitzt, wodurch beim Erkalten sofort krystallisirendes Nitrosulfonsäureanhydrid übergang. Es hinterblieben 2.4 Grm. Metaphosphorsäure (aus 5.2 Grm. POCl_3 berechnen sich 2.6 Grm.), so dass $11.2 - 2.4 = 8.8$ Grm. des Anhydrides gebildet sein mussten. In dem Rückstande von 14.8 Grm. waren demnach $14.8 + 2.4 - 11.2 = 6.0$ Grm. $\text{H}_2 \text{SO}_4$ enthalten gewesen.

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{N}_2 \text{O}_3$	2.6	2.4
$\text{H}_2 \text{SO}_4$	6.6	6.0
$\text{S}_2 \text{O}_5 (\text{NO}_2)_2$	8.0	8.8
	17.2	17.2.

Die Zersetzung der Bleikammerkrystalle durch Erwärmen ist dadurch vollständig aufgeklärt, sie erfolgt in zwei oben angegebenen Phasen, woraus sich die Zersetzungsgleichung ergibt:



Wir wollen hiermit nicht behaupten, dass die entweichenden rothen Dämpfe aus reiner salpetriger Säure bestehen, sondern es wird im Gegentheil ein Theil derselben wohl immer in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfallen, indem:



Dadurch ist auch die Nebenreaction bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf die Nitrosulfonsäure aufgeklärt: durch die eintretende Erwärmung zerfällt ein Theil derselben unter Bildung von Schwefelsäure und Nitrosulfonsäureanhydrid und aus ersterer und gebildetem Phosphoroxchlorid bildet sich dann Metaphosphorsäure und Hydroxylchlorid.

Das Nitrosulfonsäureanhydrid¹⁾, welches leicht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäureanhydrid erhalten wird, ist eine sehr schöne, gegen 360° unzersetzt destillirbare Substanz, welche zu weiteren Untersuchungen, die wir auszuführen gedenken, einladet.

Karlsruhe, im Juli 1874.

309. C. Bischoff: Ueber die Verbindungen der Urethane mit den Aldehyden.

(Zweite Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli vom Verfasser.)

Die Fortsetzung²⁾ der Untersuchung über die Körper, welche durch die Vereinigung der Aldehyde mit den Carbaminsäureäthern, den Urethanen, unter Wasseraustritt entstehen, hat in der That ergeben, dass die Fähigkeit dieser Körperklassen, sich zu vereinigen, eine allgemeine ist. Die Bildung geschieht jederzeit so, dass ein Mol. Aldehyd mit zwei Mol. Urethan unter Austritt eines Mol. Wassers den neuen Körper liefert. Die Entstehung erfolgt zwar nicht bei allen Aldehyden und Urethanen in gleich schneller und glatter Weise; es gelang auch bei einem Aldehyd, der salicyligen Säure, bis jetzt nicht, die gesuchte Verbindung in charakteristischer, zur Analyse geeigneter Form zu erhalten. Um so glatter verlief die Reaction bei den verschiedenartigsten anderen Aldehyden, die in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden; so zunächst, um die Beobachtungen in der aromatischen Reihe zu vervollständigen, wurde Zimmtöl, Cuminol, anisylige Säure neben der salicyligen Säure angewendet, welche drei ersteren die gesuchten Körper ergaben. Furfurol liefert eine sehr schöne Verbindung. Wie schon angedeutet, ist die Entstehung dieser Körper nicht allein auf das Aethylurethan beschränkt, auch die andern Carbaminsäureäther liefern mit mehr oder weniger Leichtigkeit die eigenthümlichen Condensationsprodukte, und zwar entstanden dieselben um so leichter, je leichter die angewendeten Carbaminsäureäther in Wasser löslich waren. So waren im Allgemeinen die Reactionen des

¹⁾ Vgl. Gmelin, Handbuch, VI. Aufl. I., 2. Abth., S. 537.

²⁾ Diese Ber. VII, S. 628.