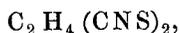


zukömmt, was ich durch spätere Versuche nachzuweisen gedenke.

371. Julie Lermontoff: Ueber das Sulfoeyanmethylen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVI.)

Aus fast gleichzeitig veröffentlichten Versuchen von Buff¹⁾ und Sonnenschein²⁾ ist es bekannt, dass sich Aethylenbromid und Sulfoeyankalium zu einem schön krystallisirten Körper, dem Sulfoeyanäthylen:



umsetzen. Ein entsprechender Versuch in der Methylenreihe war bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Um das Sulfoeyanmethylen darzustellen, wurden 2 Mol. Sulfoeyankalium mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung zusammengebracht und 2—3 Stunden lang im Wasserbade mit aufrechtstehendem Kühler digerirt. Die Digestion darf nicht zu lange fortgesetzt werden, auch ist es rathsam, einen grossen Ueberschuss von Alkohol zu vermeiden, weil sich sonst unter Entwicklung eines starken Geruches nach Blausäure eine braune, harzige Substanz bildet, welche das Product der Reaction in unerfreulicher Weise verunreinigt. Nach 2 bis 3stündigem Erhitzen erfolgt eine starke Absonderung von Jodkalium; lässt man nunmehr den Inhalt des Kolbens erkalten, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit prachtvolle, prismatische Krystalle aus, welche das zuerst niedergefallene Jodkalium als dicke Schicht bedecken.

Diese Krystalle werden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei geringe Mengen einer braunen, harzartigen Substanz als unlöslicher Rückstand zurückbleiben. Durch Verdampfen des Alkohols liefert die Mutterlauge noch eine weitere reichliche Ausbeute von denselben Krystallen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper schneeweiss und erscheint, je nach Concentration der Lösung, in laugen Prismen, feinen Nadeln oder rhombischen Blättchen.

Die Analyse dieses prachtvollen Körpers liess keinen Zweifel darüber, dass hier das Methylensulfoeyanat:



vorlag.

Der eben gegebenen Formel entsprechen folgende Werthe:

¹⁾ Buff, Ann. Chem. Pharm. C, 229.

²⁾ Sonnenschein, J. pr. Chemie LXV, 257.

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₃	36	27.69	28.06	27.78	—	—
H ₂	2	1.54	1.98	1.98	—	—
N ₂	28	21.54	—	—	—	—
S ₂	64	49.23	—	—	49.26	49.20
	130	100.00.				

Das Sulfoeyanmethylen ist in allen seinen Eigenschaften dem Sulfoeyanäthylen vollkommen analog. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wobei die Wasserdämpfe einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch annehmen. Aus alkoholischer Lösung kann es leicht durch Wasser ausgefällt werden; der Niederschlag besteht aus einem verfilzten Haufwerk feiner Nadeln.

Der Schmelzpunkt des Sulfoeyanmethylen liegt bei 102° (Normalthermometer von Geissler, uncorr.). Proben von verschiedenen Darstellungen und verschiedenen Krystallisationen zeigten immer denselben Schmelzpunkt. Obgleich zwischen Zusammensetzung und Schmelzpunkt bei homologen Körpern noch keine eigentliche Gesetzmässigkeit aufgefunden worden ist, so beobachtet man doch im Allgemeinen, dass mit der Erhöhung des Moleculargewichtes auch der Schmelzpunkt steigt; hier zeigt sich aber die entgegengesetzte Erscheinung, insofern der Schmelzpunkt des Sulfoeyanäthylens (90°) niedriger liegt.

Ueberführung des Sulfoeyanmethylen in Disulfometholsäure. Bekanntlich hat Buff¹⁾ durch Oxydation des Sulfoeyanäthylens Disulfätholsäure erhalten, aus dem Sulfoeyanmethylen musste der Analogie nach die Disulfometholsäure entstehen. Diese letzte Säure ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und auf vielerlei verschiedene Weisen dargestellt worden. Zur Vervollständigung dieser vielseitigen Forschungen habe ich versucht, die Disulfometholsäure auch durch Oxydation des Sulfoeyanmethylen zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde reines Sulfoeyanmethylen mit Salpetersäure oxydirt. Ich fand aber, dass man, während die Oxydation des Sulfoeyanäthylens mit der grössten Leichtigkeit von statten geht, indem nur ganz geringe Mengen Schwefelsäure auftreten, bei der Oxydation der entsprechenden Methylenverbindung einigen Schwierigkeiten begegnet, insofern sich bei Anwendung concentrirter Salpetersäure mit Vorliebe Schwefelsäure bildet, und nur geringe Mengen Disulfometholsäure entstehen. Lässt man ein Gemisch von verdünnter und con-

¹⁾ Buff, Ann. Chem. Pharm. C, S. 229.

centrirter Salpetersäure einwirken, so muss man so lange kochen, dass auch jetzt nur Spuren der gesuchten Säure erzeugt werden, während die Hauptmenge der angewandten Substanz wieder zu Schwefelsäure oxydirt wird. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man dem gepulverten Sulfoeyanmethylen so viel conc. Salpetersäure zusetzt, als eben zur Auflösung nothwendig ist, kurze Zeit erhitzt, und die Flüssigkeit alsdann sogleich auf dem Wasserbade eindampft. Hat man durch mehrmaliges Eindampfen die überschüssige Salpetersäure entfernt und kocht nun die wieder mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse von Bariumcarbonat, so erhält man nach dem Abfiltriren das Bariumsalz der Disulfometholsäure in schönen, rechteckigen Blättern. Diese Krystalle haben genau das Aussehen und den eigenthümlichen Perlmutterglanz der Verbindung, wie sie von Hrn. Prof. Hofmann¹⁾ in seiner, in Gemeinschaft mit Buckton ausgeführten Arbeit über die Disulfosäuren beschrieben wird.

Einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 190° getrocknet, liefert das Salz bei der Analyse 43.83 pCt. Barium. Die Formel:



verlangt 44.05 pCt. Barium.

372. A. Steiner: Einwirkung des Broms auf Methylacetat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVII; vorgetr. vom Verfasser.)

In Heft 7 dieses Jahrganges der Berichte habe ich der Gesellschaft einige Versuche mitgetheilt, die die Darstellung des dibromirten Methans aus dem Methylacetat, beziehungsweise das Studium der Einwirkung des Broms auf den Methyläther der Essigsäure zum Gegenstande hatten. Ich gelangte zu dem Schlusse, dass das Brom eine andere Wirkung auf den Methyläther der Essigsäure ausübe, als dies bei dem Aethylacetat der Fall ist, insofern, während das Letztere durch Brom in Bromäthyl und gebromte Essigsäure verwandelt werde, das Methylacetat, von dem nur ein kleiner Theil Zersetzung erleide, in gebromte Aether übergehe. Dieses auffallend verschiedene Verhalten beider Aether gegen Brom hatte keine Erklärung.

Ich habe nun in Folge einer denselben Gegenstand betreffenden Untersuchung Grimaux's²⁾ die Einwirkung des Broms auf Methylacetat von Neuem studirt und gefunden, dass ich bei meiner früheren Untersuchung, wie dies Grimaux vermuthet, in der That mit einem, durch Aceton verunreinigtem Präparate gearbeitet habe. Obgleich ich das Methylacetat als reines, gewaschenes bezogen hatte, war dasselbe

¹⁾ Hofmann und Buckton, Ann. Chem. Pharm. C, S. 129.

²⁾ Im Auszug diese Berichte VII, S. 736.