

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung als

$$\beta\text{-Naphthylharnstoff } \text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NHC}_{10}\text{H}_7 \end{array}$$

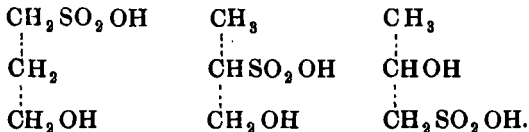
	Berechnet	Gefunden
C	70.96	71.03
H	5.37	5.75

Diese Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. —

16. Friedrich Carl: Zur Kenntniss der Isäthionsäure.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Während in der C_2 -Gruppe nur eine Hydroxyalkylensulfonsäure, die hekannte Isäthionsäure, möglich ist, lassen sich in der C_3 -Gruppe schon drei solche voraussetzen:

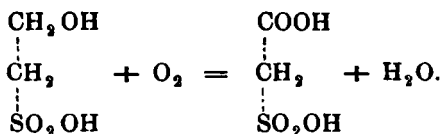


Man sieht leicht, dass sich dieselben theils durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Propylalkohole, theils durch Addition von saurem schwefligsauren Salz zu den Propenoxyden wie zu Allylalkohol¹⁾, theils durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Salz auf Monohalogenhydrine der Propenglycole erhalten lassen. Die Constitution der betreffenden Produkte lässt sich eigentlich nur bei Anwendung der letzten Methode mit einiger Sicherheit vorausbestimmen, während bei Anwendung der anderen Methoden ja zwei Produkte entstehen können, deren Constitution erst zu ermitteln ist.

Ich habe nun gerade nach den beiden ersten Methoden einige Säuren dargestellt und da sich durch das Studium der Oxydationsvorgänge möglicherweise die Stellung der Sulfogruppe ermitteln lässt, so habe ich es meinerseits für zweckmässig gehalten, zunächst die Isäthionsäure selbst der Oxydation zu unterwerfen, um zu sehen, ob dabei die Kette aus zwei Kohlenstoffatomen und dem Schwefelatom erhalten bleibt, oder ob eine Sprengung derselben stattfindet.

Im ersteren Falle durfte man erwarten, dass sich nach folgender Gleichung Sulfoessigsäure bilden werde.

¹⁾ Versuche in dieser Richtung wurden bereits von Max Müller (diese Berichte VI, 1441) angestellt, jedoch ohne dass durch dieselben ein Anschluss über die Constitution der betreffenden Verbindungen erzielt worden wäre.



Nachstehende Versuche zeigen, dass die Oxydation in dieser Weise verläuft.

Die zu diesen Versuchen verwendete Isäthionsäure war aus dem Einwirkungsprodukt von Schwefelsäureanhydrid auf absoluten Alkohol dargestellt und durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Die auf dem Wasserbade abgedampfte und schliesslich über Schwefelsäure gestellte Säure erstarrte nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallinischen, äusserst hygroskopischen, fast farblosen Masse, wie dies schon Strecker beobachtete (Handwörterbuch der Chemie, II. Auflage, Bd. 1, 265).

Ein Theil dieser Säure wurde in 20 Theilen Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäure zusammengebracht. Schon in der Kälte findet Einwirkung statt und unterstützt man diese durch Erhitzen auf dem Wasserbade, so geht die Oxydation rasch von Statten, ohne dass sich nennenswerthe Mengen von Kohlensäure entwickeln. Auch die Bildung flüchtiger Säuren konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Wird das stark verdünnte Oxydationsgemisch mit Barytwasser versetzt, bis das gebildete Chromoxyd gefällt ist, so bleibt ein Barytsalz in Lösung, das sich schon während des Abdampfens in stark lichtbrechenden Krystallen ausscheidet, welche theils zu dünnen, leichten Krusten vereinigt auf der Oberfläche der Lösung schwimmen, theils sich einzeln als äusserst harte Körner ausscheiden. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich als Tafeln, welche dem klinorhombischen System angehören, deren Kanten jedoch selten vollständig ausgebildet sind.

Auf der Kohle mit Soda geschmolzen, geben sie auf Silber die Heparreaktion. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verknistern sie, schwärzen sich und verbrennen nur langsam mit Hinterlassung eines weissen Rückstandes von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt. Bei gehindertem Luftzutritt erhitzt, sublimirt Schwefel und der Rückstand enthält neben kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt auch Schwefelbaryum.

Das Salz ist äusserst schwer in Wasser löslich, bei 20° bedarf ein Theil 375 Theile zu seiner Lösung oder 100 Theile Wasser lösen 0.2668 Theile Salz.

Bei 200° verliert es Wasser, bei 250—255° beginnt es sich zu zersetzen.

Das Salz hat somit alle die von Melsens, Ann. Chem. Pharm. 52, 279 und Carius daselbst 124, 55 angeführten Eigenschaften des

sulfoessigsäuren Baryts, als welchen es auch die bei der Analyse gefundenen Resultate zu erkennen gaben.

	$C_2H_2SO_3Ba + H_2O$		
	verlangt	gefunden	
C	8.1	7.3	7.7 pCt.
H	1.8	1.7	1.9 -
S	10.9	10.12	-
Ba	46.7	46.17	46.1 -

Eine direkte Wasserbestimmung bei 200° ergab 6.3 und 6.2 pCt. Wasser, während die Berechnung 6.1 pCt. verlangt.

Die Isäthionsäure geht also bei der Oxydation mit Chromsäure der obigen Gleichung gemäss in Sulfoessigsäure über.

Die aus dem bei den beschriebenen Versuchen erhaltenen Barytsalze dargestellte und durch Ueberführung in das Bleisalz gereinigte Sulfoessigsäure stellte einen Syrup dar, welcher unter der Glocke über Schwefelsäure bald Krystalle absetzte und dann zu einer strahligen Masse von seidenartigem Glanze erstarrte.

Deren Schmelzpunkt fand ich bei zwei Präparaten, das eine Mal bei 68—70°, das andere Mal bei 72° liegend. Melsens a. a. O. giebt 62° an.

Wie letzterer fand auch ich, dass diese Säure, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, die Neigung zur Krystallisation verliert.

Das Ammoniumsalz krystallisirt über Schwefelsäure in starken Nadeln, welche jedoch an der Luft rasch Wasser anziehen und zerfliessen.

Das Kalksalz der Sulfoessigsäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Es löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Alkohol als ein gelblich braunes Pulver gefällt.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XII, 1604) habe ich gezeigt, dass isäthionsaures Ammoniak beim Erhitzen auf 210° nicht, wie Strecker angegeben, in Taurin, sondern in das Ammoniaksalz der Diisäthionsäure übergeht.

Es lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob auch andere Salze der Isäthionsäure bei höherer Temperatur in diisäthionsaure Salze verwandelt werden.

Isäthionsaurer Baryt wurde deshalb im Luftbade 36 Stunden einer Temperatur von 190—210° ausgesetzt. Er hatte sich während dieser Zeit nur wenig gebräunt, war aber zusammengebacken und hatte 9 pCt. an Gewicht verloren.

In Wasser löste sich das erhitzte Salz bis auf einen geringen braunen Rückstand leicht auf. Dieser bestand der Hauptsache nach aus Kohle, schwefelsaurem und kohlen-saurem Baryt, enthielt aber noch ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches sich sowohl durch

sein Aeusseres, seine Art zu krystallisiren, wie durch seinen Baryumgehalt als sulfoessigsaurer Baryt zu erkennen gab.

Die wässrige Lösung hatte eine schwach saure Reaction. Auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wurde die zerriebene Salzmasse mit absolutem Alkohol gewaschen und hierdurch von der die saure Reaction bedingenden Verbindung befreit, dann wieder in Wasser gelöst, filtrirt und so eine neutrale, auch beim Erhitzen klar bleibende Salzlösung erhalten, aus der sich unter der Glocke über Schwefelsäure ein Salz in kugligen Aggregaten ausschied.

Diese stimmten in allen ihren Eigenschaften mit diisäthionsaurem Baryt überein. Um jedoch allen Zweifel zu benehmen, wurde ein Theil derselben in das Ammoniaksalz übergeführt. Auch dieses hatte den Schmelzpunkt des diisäthionsauren Ammoniaks $195-196^{\circ}$.

Die von den kugligen Aggregaten abgegossene Mutterlauge enthielt fast nur unveränderten isäthionsauren Baryt.

Der absolute Alkohol, mit welchem das erhitze Salz gewaschen worden, hinterliess beim Verdunsten ein äusserst zerfliessliches Barytsalz, jedoch in so geringer Menge, dass es unmöglich ist über die Natur desselben sichere Angaben zu machen.

Der Process war also auch hier wie bei dem Ammoniaksalz verlaufen, auch hier war als Hauptprodukt diisäthionsaures Salz entstanden.

Die aus dem Barytsalze gewonnene Diisäthionsäure stellt einen bräunlichen, schwer beweglichen Syrup dar, welcher nach vier Monate langem Stehen unter der Glocke über Schwefelsäure nur wenig Neigung zur Krystallisation zeigte.

Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass durch diese Bildungsweise der Diisäthionsäure die Annahme, der isäthionsaure Baryt vertrage eine Temperatur von 300° , ohne sich zu zersetzen, eine wesentliche Beeinträchtigung erfährt. Magnus, welcher dieses Salz bekanntlich zuerst darstellte, sagt Annalen 6, 167: „der isäthionsaure Baryt kann bis 200° erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen oder sonst etwas Wägbares abzugeben.“ Liebig Annalen 13, 33, Regnault Annalen 25, 33 und Carius Annalen 124, 261 geben 300° an und ersterer sagt im Handwörterbuch der Chemie I. Aufl. Bd. 1, 139 wörtlich: „der isäthionsaure (ätherunterschwefelsaure) Baryt verliert weder beim Erhitzen noch in der Leere über Schwefelsäure an seinem Gewicht, bei 300° schmilzt er zu einer durchsichtigen, zähen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt.“

In der That schmilzt eine sehr kleine Menge dieses Salzes, auf dem Platinbleche mit einer gewissen Vorsicht erhitzt, scheinbar ohne sich zu verändern, werden jedoch einige Centigramme hiervon oder mehr allmählich erhitzt, so erkennt man leicht, dass isäthionsaurer

Baryt nur unter 150° unverändert bleibt, höher erhitzt, spaltet sich Wasser ab, und erhält man die Temperatur 36 Stunden zwischen 190 und 210° , so ist das gesammte Salz in diisäthionsaures umgewandelt. Ueber 210° geht die Zersetzung tiefer, die Ausscheidung von Kohle beginnt und bei 250° bildet sich neben diisäthionsaurem auch sulfoessigsaurer Baryt. Steigt die Temperatur noch höher, so scheidet sich immer mehr Kohle ab, bei 290° entweichen unter starkem Aufblähen des Salzes schweflige- und Schwefelsäure und es bleibt ein Rückstand, welcher nach dem Verbrennen aller Kohle nur aus kohlen-saurem und schwefelsaurem Baryt besteht.

So die Vorgänge bei Luftzutritt. Wird aber letzterer beim Erhitzen von isäthionsaurem Baryt abgehalten, so entweichen unter starkem Aufblähen des Salzes dicke, weisse, saure Dämpfe, Schwefel sublimirt, es bildet sich, wie auch Magnus beobachtete, eine dunkelbraune Flüssigkeit von durchdringendem, an Mercaptan erinnernden Geruche und es restirt eine poröse Masse, welche neben Kohle, Schwefelbaryum, schwefelsauren und kohlen-sauren Baryt enthält.

Erlenmeyers Laboratorium in München.

17. C. Böttinger: Ueber synthetische Picolinmonocarbonsäure und Pyridindicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. December 1880; verl. in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. Pinner.)

Picolincarbonsäure will ich die Säure nennen, welche einzig und allein entsteht, wenn Uvitoninsäure in Reagirröhren im Oelbade auf 274° erhitzt wird. Die Uvitoninsäure spaltet sich unter diesen Umständen, ohne zu schmelzen und ohne Picolin zu entwickeln, wesentlich in Kohlensäure und Picolincarbonsäure, sowie in kleine Mengen einer kohleähnlichen Materie. Die Picolincarbonsäure setzt sich an den kalten Stellen des Glases in Form einer glänzenden, krystallinischen Masse ab und kann mit Hülfe eines Messers leicht abgelöst werden.

Die Picolincarbonsäure löst sich leicht in heissem Wasser. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, Alkohol löst sie in geringer Menge, Aether fast nicht auf. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in schief abgeschnittenen, schief prismatischen Krystallen von eigenthümlichem Aussehen ab. Auf dem Uhrglas in einem Reagircylinder erhitzt verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen und ohne Rückstand zu hinterlassen. In einer Capillarröhre erhitzt schmilzt sie nicht bei 287° , doch lässt sich Schmelzung erkennen,