

(rechtsdrehende) Aepfelsäurelösung die folgenden Drehungswinkel bei einer Röhrenlänge von 250 ccm fand:

C	D	E	F
+ 0.35°	0.71°	1.54°	1.62°

Die Dispersion geht also hier zwar in der gewöhnlichen Richtung, ist aber weit grösser als die für Rohrzucker und Quarz gefundene, woraus ebenso wie aus dem oben Entwickelten hervorgeht, dass die von Herrn Schneider zur Prüfung des Gesetzes der einfachen Beziehungen angewandten Grössen dazu ganz ungenügend sind. Die Aepfelsäure und ihre Salze bieten überhaupt bei der optischen Untersuchung so viele Schwierigkeiten dar, dass sie sich nicht ohne sehr weitläufige Untersuchungen zur Prüfung des genannten Gesetzes benutzen lassen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 19. Februar 1882.

82. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxyulfide.

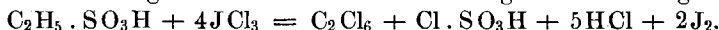
(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch diese Arbeit suchten wir folgenden Punkt zu erörtern: ist es möglich, experimentell nachzuweisen, wie tief die Gegenwart eines bestimmten Atoms, oder einer bestimmten Atomgruppe im Molekül, dieses Molekül beeinflussen kann? Es schien uns, dass ein näheres Studium über den gegenseitigen Einfluss des Chlors und der Sulfongruppen bei den Fettkörpern uns zur Lösung jener Frage führen könnte.

Die ersten Resultate zu welchen wir gelangt sind, sind der Belgischen Akademie¹⁾ mitgetheilt worden; wir glauben uns damit begnügen zu dürfen, die beobachteten Thatsachen hier nur kurz zusammen zu fassen; das nähere, was Einzelheiten der Experimente und theoretische Beobachtungen anbelangt, findet man in unserer Originalarbeit.

1. Reine Aethylsulfonsäure, $C_2H_5 \cdot SO_3H$, widersteht der Einwirkung des Chlors; es lässt sich kein Wasserstoffatom der Aethylgruppe durch Chlor substituiren. Die Sulfogruppe verbreitet also ihren Einfluss auf das ganze Molekül.

2. Trichlorjod, in solchen Quantitäten gebraucht, dass sämtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können, reagirt bei siebenstündigem Erhitzen auf 150° nach folgender Gleichung:



¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique; III. Série, t. II, Déc. 1881.

3. Gebraucht man Trichlorjod in solchen Proportionen, dass ein, resp. zwei, drei u. s. w. Wasserstoffatome der Aethylsulfonsäure ersetzt werden können, so erhält man stets eine Dichlorsulfonsäure.

4. Diese Dichlorsulfonsäure giebt nach der Behandlung mit Barythydrat einen in dünnen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper, welcher der Formel $C_2H_4Cl \cdot SO_4Ba$ entspricht. Es entsteht also das Barytsalz einer Monochloräthionsäure.

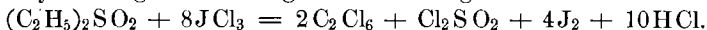
5. Mit Ammoniak während vier Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100^0 erhitzt, geht die Dichloräthylsulfonsäure in ein prachtvoll krystallisirendes Monochlortaurin über. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt zwischen 191 und 201^0 . Die Analyse führte zur folgenden Formel:



6. Behandelt man die Dichloräthylsulfonsäure mit Silbercarbonat, so erhält man ein Silbersalz, dass sich bei dem Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt, indem es Chlorsilber und eine sauer reagirende Flüssigkeit bildet. Das krystallisirte Silbersalz ist ein Gemisch von chloräthionsaurem Silber $C_2H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot SO_3Ag$ und äthylsulfonsaurem Silber, eine Thatsache, welche analytisch bestätigt worden ist. Es reagirt also das $C_2H_3Cl_2SO_3Ag$ sehr leicht mit Wasser, indem es sich in $C_2H_3 \cdot Cl \cdot OH \cdot SO_3Ag$ umwandelt. Man sieht daraus, dass eine Sulfongruppe ein Atom Chlor in seiner Nähe duldet, dagegen sind zwei Atome Chlor mit einer Sulfongruppe in demselben Molekül unhaltbar. Sind im Gegentheil die Atome Chlor in der Mehrzahl, so muss die Sulfongruppe weichen (vergl. § 2).

7. Das Diaethylsulfon $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ widersteht ganz und gar der Einwirkung des Chlors. Die zwei Aethylgruppen verhalten sich demnach dem Chlor gegenüber wie die Aethylgruppe der Aethylsulfonsäure.

8. In zugeschmolzenem Rohr mit einer genügenden Menge JCl_3 während 7—8 Stunden zwischen 140 — 150^0 erhitzt, zersetzt sich das Diaethylsulfon glatt nach folgender Gleichung:



9. Unter denselben Bedingungen mit weniger Trichlorjod behandelt giebt das Diaethylsulfon:

Trichloräthan, $C_2H_3Cl_3$,

Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$,

Monochlordiaethylsulfon $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_4Cl$,

Sulfurylchlorid, Cl_2SO_2 ,

auch bleibt unzersetztes Diaethylsulfon zurück.

Es wird also durch die Einführung einer Sulfogruppe in ein Molekül Aethan C_2H_6 , oder durch die Einführung einer SO-gruppe in zwei Molekül Aethan das Zusammenhalten von Kohlenstoff zu

Wasserstoff bedeutend verstärkt; das ganze Molekül gewinnt an Haltbarkeit. Führt man dagegen Chloratome in eine Sulfonverbindung ein, so werden die respektiven Atombindungen lockerer, man könnte fast sagen, dass in einem Kohlenwasserstoff das Chlor als Gegengift für eine Sulfongruppe wirkt.

10. In wie fern das Chlor bei der successiven Bildung der Sulfongruppen seinen Einfluss ausübt, versuchten wir dadurch zu erläutern, dass wir Chlor auf Aethyloxysulfid haben einwirken lassen. Das Chlor zersetzt mit grosser Leichtigkeit das in Wasser aufgelöste Oxysulfid, es entweicht Salzsäure und Chloräthyl, indem sich die Lösung in zwei Schichten theilt, wovon die untere aus Aethylsulfonchlorid $C_2H_5SO_2Cl$ besteht.

Das Chlor entzieht also auch dem Oxysulfid eine Aethylgruppe. Wahrscheinlich verläuft die Reaction in zwei Phasen.

1. $C_2H_5 \cdot SO \cdot C_2H_5 + Cl_2 = C_2H_5 \cdot SOCl + C_2H_5Cl$.
2. $C_2H_5 \cdot SO \cdot Cl + H_2O + Cl_2 = C_2H_5 \cdot SO_2Cl + 2HCl$.

11. Das Chlor wirkt auf trockenes Aethyloxysulfid so ein, dass sich Chloräthyl und das Chlorid einer mehr oder weniger chlorirten Aethylsulfinsäure bilden.

Wir beschäftigen uns damit, diese Untersuchungen auf organische Sulfide und höhere Sulfonverbindungen auszudehnen.

Lüttich. Universitäts-Laboratorium.

83. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Cyan auf Pikraminsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits im Jahre 1860 habe ich in Gemeinschaft mit meinem Freunde Hrn. Aug. Bopp im Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London, welches bekanntlich damals unter der Leitung des Hrn. Prof. Hofmann stand, einige Versuche über die Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure (Amidodinitrophenylsäure) angestellt. Wir erhielten dabei eine in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Substanz, für welche wir die empirische Zusammensetzung $C_9H_{10}N_4O_6$ ermittelten, deren genauere Untersuchung wir jedoch damals, aus verschiedenen Gründen, nicht auszuführen im Stande waren. Ich habe neuerdings Gelegenheit gehabt, das Studium dieser Substanz wieder aufnehmen zu können und mich dabei alsbald überzeugt, dass ihre rationelle Constitution der Formel