

## Mittheilungen.

**220. D. Konowalow: Zur Kenntniss des Pyrosulfurylchlorids.**  
(Eingegangen am 30. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 16. Bande dieser Berichte, Seite 479 und 483, haben die HHrn. K. Heumann und P. Köchlin, G. Billitz und K. Heumann ihre Untersuchungen über das Pyrosulfurylchlorid publicirt. Indem genannte Herren in diesen Arbeiten meine Ansicht<sup>1)</sup> über die Ursache der früher beobachteten Abweichungen der Dampfdichte der genannten Verbindung vom Avogadro'schen Gesetze bestätigten, halten sie es für nöthig, noch eine neue Hypothese hinzuzufügen — nämlich, dass der Körper sich bei der Dampfdichtebestimmung zersetzt. Die Fakta berechtigen nicht zu dieser Annahme, im Gegentheil, die Versuche von Ogier<sup>2)</sup> und das Misslingen der Versuche von den HHrn. Heumann und Köchlin, eine Möglichkeit der Dissociation, welche von Ogier nicht berücksichtigt worden war, zu constatiren, mussten zum entgegengesetzten Schlusse führen.

Die Vergleichung der Eigenschaften, welche ich für das reine Pyrosulfurylchlorid angegeben habe, mit denen, welche von den anderen Forschern angeführt werden, können einen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansichten geben. In der That, stellt man die Siedepunkte zusammen, die für das Pyrosulfurylchlorid angegeben worden sind, so bemerkt man, dass, je höher der Siedepunkt der genannten Substanz liegt, desto mehr sich die Dampfdichte der normalen nähert und bei 153° — der von mir angegebene Siedepunkt — wird dieselbe erreicht.

In Uebereinstimmung damit habe ich eine grosse Verminderung der Siedetemperatur bei der Beimischung von Chlorsulfonsäure beobachtet, welche auch eine grosse Verminderung der Dampfdichte herbeiführt. Wenn man die Quantität Chlorsulfonsäure berechnet, welche nöthig ist für die von Heumann, Köchlin und Billitz beobachtete Erniedrigung der Dampfdichte (5.8 anstatt 7.4), so ist es leicht zu sehen, dass für diese Erniedrigung eine Quantität Chlorsulfonsäure nöthig ist, die analytisch durch die Bestimmung von Chlor und Schwefel nicht zu beweisen ist. Als einziges Beweismittel für die Reinheit der von den Herren dargestellten Substanz blieb die Destillation derselben mit Phosphorsäureanhydrid übrig. Ich hielt es daher für nöthig, ihre Resultate in dieser Hinsicht zu prüfen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 45, 1284.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 94, 217.

50 g Chlorsulfonsäure, erhalten durch die direkte Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid, wurden fast mit derselben Quantität Phosphorsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt und später destillirt. Die fraktionirte Destillation des gewonnenen Produktes der Reaktion ergab eine Fraktion (ungefähr  $\frac{2}{3}$  des ganzen Destillats) mit dem constanten Siedepunkt  $139.3^{\circ}$  und einen Rest, welcher zwischen  $139.3^{\circ}$  und  $151^{\circ}$  siedete, mit viel unveränderter Chlorsulfonsäure. Die Anwesenheit der Chlorsulfonsäure, namentlich in den letzten Tropfen, wurde durch das leichte Zersetzen derselben mit Wasser constatirt. Zu demselben Resultate führte auch die Dampfdichtebestimmung, welche 3.7 ergab und, wie auch alle folgenden Dampfdichtebestimmungen, nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer bei  $210^{\circ}$  im Nitrobenzoldampf ausgeführt wurde. Die Eigenschaften der ersten Fraktion, mit dem constanten Siedepunkte  $139.3^{\circ}$ , sind sehr ähnlich den Eigenschaften des reinen Pyrosulfurylchlorids. Langsam und ohne Zischen zersetzt sich dieselbe mit Wasser, und bei der Analyse erhält man Ziffern, nach welchen man die Substanz als reines Pyrosulfurylchlorid ansehen könnte. Bei einem acidimetrischen Versuch, der mit Barytwasser und Phenolphthaleïn ausgeführt wurde, bekam ich folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz 0.291 g. Baryumoxyd 0.615 g. Berechnet für  $S_2O_5Cl_2$  0.622 pCt.

Die Wägung des schwefelsauren Baryums ergab für Schwefel 29.3 pCt., berechnet für  $S_2O_5Cl_2$  29.72 pCt.

Diese Substanz ist ihrem Siedepunkte und der in 2 Versuchen gefundenen Dampfdichte 4.7 und 4.6 nach identisch mit der Substanz, welche ich bei der Einwirkung von wenig Wasser auf Pyrosulfurylchlorid erhalten habe.<sup>1)</sup> Sie stellt ein Gemisch von Pyrosulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure dar, dieses wird auch durch die Destillation derselben mit Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid bewiesen. Bei dieser Destillation verliert die Substanz den constanten Siedepunkt und derselbe steigt bis  $153^{\circ}$ , bei dieser Temperatur destillirt ungefähr  $\frac{1}{3}$  des ganzen Destillats. Für die Dampfdichte der von  $140$  bis  $152^{\circ}$  siedenden Fraktion wurde erhalten 5.37, für die Fraktion zwischen  $152^{\circ}$  und  $153^{\circ}$  7.1, eine Dampfdichte, welche fast dem reinen Pyrosulfurylchlorid entspricht. Der Verlauf der Destillation entspricht hier den Erscheinungen, welche ich in meiner Abhandlung: »Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten«<sup>2)</sup> für diejenigen Mischungen beschrieben habe, welche ein Maximum der Dampfspannung besitzen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. l. c.

<sup>2)</sup> Wied., Ann. 14, 34.

Die Methode von Hrn. G. Rose. Aus Obengesagtem ergibt sich, dass die vollständige Entfernung der Chlorsulfonsäure durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ziemlich schwer zu erreichen ist; daher ist es vortheilhafter, bei der Darstellung von Pyrosulfurylchlorid den Einfluss der Feuchtigkeit ängstlich zu vermeiden, anstatt die gebildete Chlorsulfonsäure später vermittelt Phosphorsäureanhydrid zu entfernen. Aus diesem Grunde ist es nicht zu empfehlen, bei der Gewinnung des Pyrosulfurylchlorids nach Rose anstatt Schwefelsäureanhydrid rauchende Schwefelsäure zu nehmen, wie selbst G. Rose vorschlägt.

200 g Schwefelsäureanhydrid und 55 g  $S_2Cl_2$  wurden in einer Retorte mit Rückflusskühler erwärmt, die Destillation des erhaltenen Produktes ergab folgende Fraktionen:

Erste: unter  $110^{\circ}$ .

Zweite: von  $110-146^{\circ}$  (ungefähr  $\frac{1}{6}$  des ganzen Destillats).

Dritte: von  $146-150^{\circ}$  ( $\frac{1}{4}$  des ganzen Destillats).

Vierte: von  $150-152.5^{\circ}$  (ungefähr 0.4 des ganzen Destillats).

Nach der zweiten Destillation der 2., 3. und 4. Fraktion wurden folgende neue Fraktionen erhalten:

Erste: von  $80-143^{\circ}$  (50 g, aus welchen beinahe die Hälfte in Schwefelsäureanhydrid-Krystallen ausfiel).

Zweite: von  $143-150^{\circ}$  (4 g).

Dritte: von  $150-152^{\circ}$  (5 g).

Vierte: von  $152-153^{\circ}$  (51 g).

Letztere Fraktion wiederum destillirt ergab für die Dampfdichte die Zahl 7.2, welche fast dem reinen Pyrosulfurylchlorid entspricht.

Oben angeführte Zahlen zeigen, dass weder nach der Methode von G. Rose eine Substanz erhalten wird mit dem Siedepunkt  $140.5^{\circ}$ , wie dieser Herr Ogier glaubt, noch eine Substanz mit dem Siedepunkt  $145-147^{\circ}$ , wie dies genannte Herren meinen.

Bei den zahlreichen Dampfdichtebestimmungen, welche ich mit der reinen Substanz ausgeführt habe, beobachtete ich nicht eine Zersetzung derselben. Jedoch ist es nicht schwer, mit eben derselben Substanz beim Nichtvermeiden der Feuchtigkeit Ziffern für die Dampfdichte zu erhalten, welche kleiner sind, als die von mir angeführten. Als Beispiel mögen folgende Versuche dienen.

Erster Versuch. Die Substanz wurde nach der Methode von Schützenberger dargestellt und in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, die aber oft aufgemacht wurde. Bei der Dampfdichtebestimmung wurde das innere Gefäß des Meyer'schen Apparates vorher mit trockener Luft angefüllt und die verdrängte Luft anstatt über Wasser über concentrirter Schwefelsäure aufgefangen. Die Er-

wärmung dauerte 30 Minuten nach der Eintragung der Substanz, die erhaltene Dampfdichte ergab die Ziffer 6.9.

Zweiter Versuch. Dieselbe Substanz, der Apparat mit Zimmerluft angefüllt: Dampfdichte 5.9.

Auf Grund aller dieser Thatsachen behaupte ich wie früher, dass das reine Pyrosulfurylchlorid, mit dem Siedepunkte  $153^{\circ}$ , bei den Temperaturen  $183^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  eine normale Dampfdichte hat und dass die von den anderen Forschern beobachteten Anomalien durch Beimischung von Chlorsulfonsäure bedingt werden.

Petersburg, Universitätslaboratorium, 14/26. April 1883.

## 221. H. B. Hill: Ueber substituirte Brenzschleimsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren (1878) hat Tönnies<sup>1)</sup> eine Dibrombrenzschleimsäure beschrieben und zugleich die Bildung einer Säure erwähnt, welche die Zusammensetzung einer Monobrombrenzschleimsäure besass. Etwa zu derselben Zeit haben R. Schiff und Tassinari<sup>2)</sup> dieselbe Monobrombrenzschleimsäure sowie eine mit ihr isomere Säure beschrieben, keine von diesen Säuren ist jedoch eingehender untersucht, obwohl Tönnies<sup>3)</sup> etwas später die Ueberführung der Dibrombrenzschleimsäure in die Verbindung  $C_4H_2Br_2O_2$  resp. Mucobromsäure durch die Einwirkung von wässerigem Brom beschrieben hat. Das Studium der substituirten Brenzschleimsäuren habe ich daher aufgenommen, um die Natur der Furfurangruppe näher zu erforschen, und möchte jetzt über einige Resultate, welche ich bei der Untersuchung einer der beiden bereits bekannten Monobrombrenzschleimsäuren erhalten habe, berichten.

Löst man Brenzschleimsäure in dem dreifachen Gewichte Eisessig (99.5 pCt.) auf und lässt Brom zufließen, so bildet sich unter Erwärmen und lebhafter Bromwasserstoffentwicklung Monobrombrenzschleimsäure. Die Reaktion verläuft jedoch nicht ganz glatt, da eine reichliche Kohlensäureabspaltung zugleich stattfindet und bedeutend mehr als ein Molekül Brom zugesetzt werden muss, um die grösste Ausbeute zu erhalten. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1088.

<sup>2)</sup> Gazzetta chimica VIII, 297.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1202.