

jegliche Veränderung stundenlang auf 300° erhitzen. Acetparatoluid liefert wie Acetanilid ein Chlorhydrat von der Formel:



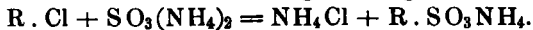
Auch Benzanilid verbindet sich mit Salzsäure zu einem Salze, das aber ziemlich unbeständig ist. Auf 300° erhitzt liefert dasselbe Benzenyldiphenylamidin neben Benzoesäure.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

270. Adolf Monari: Ueber einige neue Sulfonsäuren.¹⁾

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Erwärmen eines Haloidderivats mit der gesättigten Lösung eines neutralen Alkalisulfits hat man genau folgende Reaction:



Hemilian²⁾ schlug vor, zur Darstellung der Sulfonsäuren, statt des nach der Methode von Strecker³⁾ angewandten Kaliumsulfits, sich lieber des Ammoniumsulfits zu bedienen.

Auf die Aufforderung des Hrn. Prof. Guareschi studirte ich die Wirkung des Ammoniumsulfits auf einige gechlorte und gebromte Derivate fetter Kohlenwasserstoffe, um zu prüfen, ob sich dieselben in Gegenwart dieses Reagens in gleicher Weise verhalten und welchen Einfluss die Stellung des Chlors oder des Broms in dem Kohlenwasserstoffmoleküle auf die leichtere oder schwerere Austreibung des Haloids durch die Wirkung der Sulfite und Substitution desselben durch SO₃H-Gruppen ausübe. Wiewohl meine Ergebnisse zur Aufstellung allgemeiner Regeln nicht berechtigen, so dürften sie doch von einigem Interesse sein.

Ich experimentirte mit gewöhnlichem Propylenbromid, mit dem isomeren Trimethylenbromid, mit Monochloräthylenchlorid und Monobromaethylenbromid. Es hat sich dabei keine intermediäre Chlor- oder Bromsulfosäure gebildet. Ich er-

¹⁾ Diese Arbeit wurde in extenso veröffentlicht in den Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, 1884, und in den Annali di Chimica e Farmacologia, 1885, vol. II.

²⁾ Diese Berichte VI, 562.

³⁾ Zeitschr. für Chemie, neue Reihe, Bd. IV, S. 213.

hielt Propylendisulfonsäure und Trimethylenendisulfonsäure und bemerkte hierbei, dass Trimethylenbromid viel rascher reagirt als Propylenbromid. Von Monochloräthylenchlorid erhielt ich Aethenyltrisulfon-, Hydroxyäthylendisulfon- und Methylhydroxysulfonsäure; vom entsprechenden Bromide dagegen Aethenyltrisulfon-, Aethenylhydroxydisulfon- und Äthylenendisulfonsäure; im Vergleich zum Chlorid reagirt das Bromür vollständig und in kurzer Zeit. Die Scheidung dieser Säuren fiel etwas schwer.

Propylendisulfonsäure, $\text{CH}_3\text{---CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{---CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$. Vom gewöhnlichen Propylenbromid, $\text{CH}_3\text{---CHBr---CH}_2\text{Br}$. Ich erhielt die freie Säure durch genaues Neutralisiren des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure.

Sie hat eine ausgesprochene saure Reaction und erscheint dickflüssig, syrupartig; krystallisirt auch nach langem Verweilen unter der Luftpumpe nicht; löst sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist; zersetzt sich in der Hitze unter Entwicklung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Bildet sehr leicht lösliche, aber sehr schwer krystallisirbare Salze.

Buckton, Hofmann und Baumstark¹⁾ erhielten ebenfalls Propylendisulfonsäure, aber durch Behandlung von Butyramid mit concentrirter Schwefelsäure und von Buttersäure mit Chlorsulfosäure bei 140° C.

Baryumpropylendisulfonat, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. 1 Theil bei 141.5° C. kochenden gewöhnlichen Propylenbromids wurde in der Hitze, unter Anwendung des ansteigenden Kühlapparates, der Reaction mit 10 Theilen einer gesättigten Lösung von neutralem Ammoniumsulfid unterworfen. Nach etwa 20 Stunden war das Bromid vollständig angegriffen. Nach Behandlung der Flüssigkeit mit Baryumhydrat und Zersetzung des Ueberschusses von Ammoniumsulfid, von Baryt und vom entstandenen Brombaryum²⁾ wurde das in Rede stehende Salz erhalten. Die Menge dieses Productes war um ein Drittel geringer als theoretisch vorauszusetzen war.

Es krystallisirt in Gestalt drusiger Borken, löst sich schwer in Wasser, wird durch Silbernitrat und andere Salze schwerer Metalle weder gefällt noch in der Hitze gebräunt; es ist sehr beständig und widersteht sogar einer Temperatur von 200° C. Es ist wasserfrei.

Natriumpropylendisulfonat, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz bereitete ich aus dem Baryumsalze. Es lagert sich in Gestalt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 153 und 140, 83.

²⁾ Guareschi: Memorie della R. Accademia dei Lincei, Serie III, vol. III.

eines sandartigen, scheinbar amorphen Pulvers ab, das aus sehr winzigen, hygroskopischen und in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen besteht. Aus Alkohol scheidet sich das Salz als klebrige Masse aus; es ist beständig in der Hitze, wird durch Silbernitrat nicht gefällt und verhält sich im Uebrigen wie das Baryumsalz. Aus Weingeist ausgeschieden, enthält es kein Krystallwasser; aus Wasser dagegen scheidet es sich mit einem Molekül Krystallwasser aus.

Trimethylenedisulfonsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{---CH}_2\text{---CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$. Vom Trimethylenbromid, $\text{CH}_2\text{Br---CH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$. — Man kennt noch keine normale Sulfosäure, ausser der Aethylenedisulfonsäure¹⁾. Ich bereitete die freie Säure ebenfalls aus dem Baryumsalze.

Es ist eine dicke, syrupartige, gelbliche, stark saure Flüssigkeit, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Unter der Glocke über Schwefelsäure gehalten, krystallisirt sie nach einiger Zeit sehr gut zu einer aus sehr feinen und langen prismatischen Nadeln bestehenden strahligen, schön bernsteinfarbigen Masse, die am Licht nicht braun wird noch sich sonst verändert. In Berührung mit Luft zerfließt dieselbe sehr bald; schmilzt bei gelinder Hitze unter Zersetzung und Entwicklung eines starken Geruches nach schwefliger Säure; an der Luft erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Baryumtrimethylenedisulfonat, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. 1 Theil bei 163°C . siedenden Trimethylenbromids wurde der Reaction mit 8 Theilen einer gesättigten Ammoniumsulfidlösung unterworfen. Nach etwa 9 Stunden war das Bromid vollständig im Sulfit gelöst. Durch Behandlung mit Baryt u. s. w. wurde das Salz erhalten, wobei die Menge des Products um ein Viertel geringer war als die theoretisch vorauszusetzende. Aus Weingeist niedergeschlagen, scheidet es sich vollkommen wasserfrei in büschelförmig verbundenen Nadeln aus; aus Wasser dagegen, worin es sehr löslich ist, krystallisirt es mit einem Molekül Krystallwasser und zwar in Gestalt spitzer, ebenfalls büschelförmig verbundener, harter, dicker und durchscheinender Prismen, die aber, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, verwittern, undurchsichtig werden und sämmtliches Krystallwasser verlieren. Letzteres geschieht ebenfalls, wenn man sie unter einer Glasglocke über Schwefelsäure stehen lässt. Es entsteht kein Niederschlag mit Silbernitrat oder anderen Salzen.

Natriumtrimethylenedisulfonat, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ich stellte es aus dem soeben besprochenen Baryumtrimethylenedisulfonat dar.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 272.

Dieses prachtvolle Salz lagert sich in Krystallen ab, die aus aneinandergelegten, bis 2Cm. langen, sehr durchsichtigen, weder hygroskopischen noch verwitternden, in Wasser sehr leicht löslichen prismatischen Tafeln bestehen. Kein Niederschlag mit Silbernitrat, noch mit anderen Salzen schwerer Metalle. Die Krystalle sind auch in der Hitze sehr beständig.

Aethenyltrisulfonsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}) - \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Ich erhielt es sowohl aus Monochloräthylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl}_2$, wie aus Monobromäthylenbromid $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr}_2$. Die freie Säure stellte ich durch Zersetzung des Baryumsalzes dar.

Es ist eine dicke, syrupartige, fast farblose, mit der Zeit jedoch, besonders unter der Einwirkung des Lichtes, bräunlich werdende Flüssigkeit. Unter der Glasglocke über Schwefelsäure krystallisirt dieselbe ohne grosse Schwierigkeit zu strahligen Massen, die aus langen und grossen hexagonalen Tafeln bestehen, an der Luft aber nach einiger Zeit zerfliessen. Löst sich sehr leicht in Alkohol und ist stark sauer. Verflüchtigt sich beim Erwärmen an der Luft unter Entwicklung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure; eine kleine Portion gut mit Papier abgetrocknet und gleich darauf in ein dünnes Röhrchen gelegt, dessen Spitze zugeschmolzen wurde, fing gegen 80°C . zu schmelzen an und war bei 110°C . vollständig geschmolzen¹⁾; beim Erkalten krystallisirte sie wieder.

Die von mir dargestellten Salze sind das Baryum-, das Natrium- und das Ammoniumsalz; dieselben sind wohl krystallisirt, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist; mit Silbernitrat, sowie mit anderen Salzen schwerer Metalle werden sie weder niedergeschlagen noch in der Hitze gebräunt; sie sind auch bei hohen Temperaturen beständig.

Baryumäthenyltrisulfonat, $[\text{C}_2\text{H}_3(\text{SO}_3)_2]_2\text{Ba}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — 1 Th. bei 114°C . siedenden Monochloräthylenchlorids wurde 38—41 Stunden lang der Reaktion mit 9—12 Th. Ammoniumsulfatlösung unterworfen. Es wurden verschiedene Versuche wiederholt, und wurde stets eine reichliche Entwicklung von Ammoniak und dann von schwefeliger Säure wahrgenommen. Angegriffen wurde meist ein Fünftel vom Chlorid; der übrige Theil erlitt keine Veränderung, sondern bewahrte auch seinen früheren Siedepunkt.

Das nach Behandlung mit Baryt erhaltene Salz konnte nie ganz rein gewonnen werden, wie dies für das Natrium- und das Ammoniumsalz der Fall war. Aus Weingeist scheidet es sich in büschelförmig

¹⁾ Da ich das Baryum Salz nicht in ganz reinem Zustande zu gewinnen vermochte, so war selbstverständlich auch die aus demselben dargestellte Säure nicht ganz frei von anderen, gleichzeitig während der Reaction entstandenen Säuren.

vereinigten kleinen nadelförmigen Krystallen mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser aus. Aus Wasser, worin es etwas löslich ist, krystallisirt es in schönen, auch für das blosse Auge sichtbaren Octaëdern, mit $5\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser; unter dem Mikroskope finden sich noch andere Krystalle von verschiedenen Formen, doch nur in sehr geringer Menge. Wenn man einen grossen Ueberschuss von Ammoniumsulfid nimmt und das Kochen sehr lange fortsetzt, so ist ganz deutlich ein Gemisch anderer Salze zu erkennen, aus welchem, wie wir später sehen werden, Baryumhydroxyäthylendisulfonat und Baryummethylenendisulfonat ausgeschieden werden können.

Natriumäthyltrisulfonat, $C_2H_3(SO_3Na)_3 + 4H_2O$. — Ich bereitete dieses Salz aus dem vorhergehenden Baryumsalze. Es krystallisirt in grossen und schönen, weder hygroskopischen noch verwitternden Krystallen, die aus übereinander gelagerten sechsseitigen Tafeln bestehen.

Bei einem anderen Versuche zersetzte ich, um das in Rede stehende Salz zu erhalten, das weiter unten zu besprechende Ammoniumäthyltrisulfonat mit Natriumcarbonat, erhielt aber statt dessen das Natriumsalz der Hydroxyäthylendisulfonsäure, während in der Mutterlauge die Gegenwart von Ammoniumsulfid nachweisbar war.

Ammoniumäthyltrisulfonat, $C_2H_3(SO_3NH_4)_3$. — Zur Darstellung dieses Salzes ging ich vom Monobromäthylenbromid aus, ohne das Product der Reaction durch Baryhydrat zu zersetzen.

1 Theil dieses bei $185^{\circ}C$. siedenden Bromids liess ich in der üblichen Weise mit etwa 7 Theilen einer Ammoniumsulfidlösung reagiren. Nach 6 Stunden war das Bromid vollständig angegriffen. Nach Abdampfen der Flüssigkeit fast bis zur Trockenheit, mit einigen Tropfen Essigsäure, wurde die letzte Spur des Ammoniumsulfids mittelst Baryumacetat und der Ueberschuss dieses letzteren mittelst Ammoniumcarbonat entfernt, woraus mittelst gewöhnlichen Weingeistes das Salz ausgeschieden wurde, in Plättchen krystallisirt, wasserfrei. Die alkoholische Mutterlauge enthielt aber, ausser dem Bromür und dem Acetat, noch ein anderes Ammoniumsalz, und zwar das äthylendisulfonsäure, von welchem weiter unten die Rede sein soll.

Das aus Wasser krystallisirte Ammoniumäthyltrisulfonat ist ebenfalls wasserfrei; es erscheint in schönen, klaren und grossen Prismen, die nicht hygroskopisch sind, aber beim Stehen an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren und über $120^{\circ}C$. bräunlich werden. Bei 100° — 170° zersetzen sie sich mit starkem Geruch nach schwefliger Säure und lassen einen kohleartigen Rückstand zurück; an der Luft verbrannt, lassen sie keinen Rückstand.

Hydroxyäthylendisulfonsäure, $C_2H_3 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2$. — Ich erhielt das Baryumsalz dieser Säure, fast immer jedoch in kleinen

Mengen, beim Operiren mit Aethentrisulfonsäure, besonders wenn die Reaction des Ammoniumsulfits auf Monochloräthylenchlorid sehr energisch war und mit Entwicklung vielen schwefligsauren Gases einherging. In grösserer Menge erhielt ich dagegen das Ammoniumsalz, zu welchem Zwecke ich jedoch mit dem entsprechenden Bromide operirte.

Die freie Säure habe ich nicht dargestellt, sondern nur das Baryum-, das Natrium- und das Ammoniumsalz, welche wohl krystallisirt sind, sehr leicht löslich in Wasser und etwas in Weingeist, besonders in verdünntem. Mit Silbernitrat und anderen Salzen schwerer Metalle, sowie mit Eisenchlorid werden sie weder niedergeschlagen noch in der Hitze gebräunt. Sie sind beständig bei hoher Temperatur.

Der Umstand, dass während der Reaction der Sulfite auf ein Halogenderivat die Substitution des Chlors durch die Hydroxylgruppe erfolgen kann, wurde zum ersten Male von William James¹⁾ beobachtet, welcher unter den Producten der Einwirkung des Natriumsulfits auf Aethylenchlorid die Isäthionsäure $C_2H_4.OH.SO_3H$ vorfand.

Baryumhydroxyäthylendisulfonat, $C_2H_3.OH.(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. — Nach einer energischen und etwas anhaltenden Reaction von vielem Ammoniumsulfid auf Monochloräthylenchlorid, während welcher eine sehr deutliche Entwicklung von Schwefligsäuregas wahrgenommen wurde, schieden sich als erste Producte das äthenyltrisulfonsäure und das methylenendisulfonsäure Baryumsalz aus; aber die Mutterlauge, aus welcher diese Salze auskrystallisirten, lieferte nach Eindampfen auf ein geringes Volumen und Fällung mit concentrirtem Alkohol das in Rede stehende Baryumsalz.

Aus Wasser konnte es, seiner grossen Löslichkeit wegen, nicht krystallisirt werden; ich fällte es daher wieder mittelst Alkohol, aus welchem es sich in Gestalt eines äusserst feinen Pulvers ausscheidet, das aus winzigen nadelförmigen, weder hygroskopischen noch verwitternden, auch bei hoher Temperatur sehr haltbaren Krystallen besteht.

Natriumhydroxyäthylendisulfonat, $C_2H_3.OH.(SO_3Na)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — Dieses Natriumsalz bereitete ich aus dem Baryumsalze; es entsteht auch bei Zersetzung von Ammoniumtrisulfonat mit Natriumcarbonat in dem theoretischen Mengenverhältnisse.

Es erscheint in grossen, langen, hellen, büschelförmig verbundenen prismatischen Krystallen, die weder hygroskopisch sind noch verwittern.

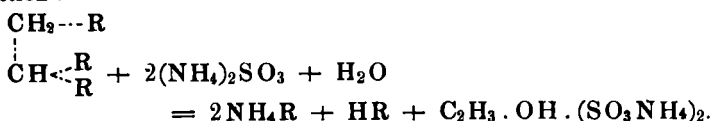
Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat, $C_2H_3.OH.(SO_3NH_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — 1 Theil Monobromäthylenbromid wurde der Reaction

¹⁾ Journal of the Chemical Society, 1883, p. 44.

mit 12 Theilen Ammoniumsulfid unterworfen; nach 4 Stunden war das Bromid vollständig angegriffen. Während die Flüssigkeit 15 Tage lang sich selbst überlassen blieb, entwickelte sich inzwischen eine grosse Menge schwefligsauren Gases. Alsdann wurde sie mit Baryumacetat, Ammoniumcarbonat u. s. w. behandelt unter Einhaltung genau desselben Verfahrens wie bei der Darstellung von Ammoniumäthyltrinitrisulfonat; und so wurde das in Rede stehende Salz erhalten, welches in Weingeist unlöslich ist. In der alkoholischen Mutterlauge fand sich auch das Ammoniumsalz der Aethylendisulfonsäure gelöst.

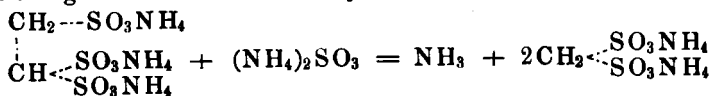
Das Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat krystallisirt in grossen hellen prismatischen Tafeln; es ist sehr beständig in der Hitze und verhält sich im Uebrigen wie Ammoniumäthyltrinitrisulfonat; es ist ebenfalls nicht hygroskopisch, wohl aber etwas fluorescirend. Aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei; aus Wasser dagegen mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

Die Gegenwart der Hydroxyäthylendisulfonsäure in den sowohl vom Monochloräthylenchlorid als vom Monobromäthylenbromid erhaltenen Producten erklärt sich durch folgende Reaction:



Methylendisulfonsäure, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, vom Monochloräthylenchlorid. Wenn man rohes Baryumäthyltrinitrisulfonat, welches bei energischen und fortgesetzten Reactionen mit dem Sulfid erhalten wird, aus Wasser krystallisiren lässt, so lagern sich zuerst schöne perlmutterähnliche, kleine, harte, wohl charakterisirte rhomboëdrische Plättchen ab, welche leicht abgeschieden werden können und sich durchweg als aus dem bereits von Liebig, Strecker, Husemann, Buckton, Hofmann u. A.¹⁾ untersuchten Baryummethylendisulfonat, $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, bestehend erweisen. Ich stellte daraus das von den genannten Autoren noch nicht erhaltene Natriumsalz, $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, dar, das in schönen, sehr hellen, rhomboëdrischen, weder hygroskopischen noch verwitternden Krystallen erscheint.

Die Bildung dieser Säure beweist, dass das Molekül der Aethyltrinitrisulfonsäure, wenigstens unter gewissen Umständen, nach folgender Gleichung in zwei Moleküle Methylendisulfonsäure zerfällt:

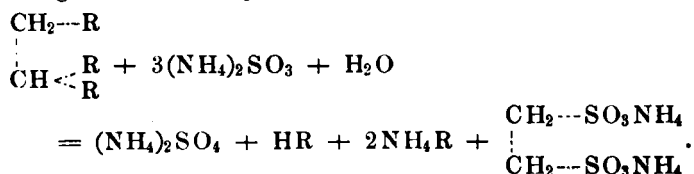


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 13, 35; 100, 133 u. 199; 118, 290; 126, 293 u. s. w.

Aethylendisulfonsäure, $C_2H_4(SO_3H)_2 + H_2O$, vom Monobromäthylenbromid. Die alkoholische Mutterlauge, aus welcher Ammoniumäthyltrisulfonat und Ammoniumhydroxyäthylendisulfonat ausgeschieden wurden, giebt nach Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Bariumacetat einen Niederschlag, der sich durch alle seine Kennzeichen und Eigenschaften als Bariumäthylendisulfonat, $C_2H_4(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, erweist, ein bereits von mehreren Chemikern¹⁾ untersuchtes Salz.

Je nachdem es langsam oder rasch an der Luft oder unter der Glasglocke über Schwefelsäure krystallisirt, ist dieses Salz wasserhaltig oder wasserfrei; beide Modificationen sind bekannt. Ich bereitete daraus das zuerst von Husemann²⁾ dargestellte Ammoniumsalz, $C_2H_4(SO_3NH_4)_2$, und zwar ebenfalls vollkommen wasserfrei, wie es der genannte Forscher erhalten hatte.

Die Aethylendisulfonsäure entsteht in diesem Falle wahrscheinlich nach folgender Gleichung, durch die reducirende Wirkung der schwefeligen Säure in Gegenwart von Wasser:



Turin. K. Universitäts-Laboratorium des Prof. Guareschi.

271. S. Przybytek: Ueber das Diallyldioxyd, $C_6H_{10}O_2$.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obgleich meine Untersuchung über das neue Dioxyd von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$, über welches ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung³⁾ berichtete, noch nicht abgeschlossen ist, so zwingen mich dennoch einige Umstände schon jetzt die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen. Das Dioxyd $C_6H_{10}O_2$ bildet sich beim Einwirken trocknen Aetzkalis auf das durch Addition von unterchloriger Säure zum Diallyl entstehende Dichlorhydrin $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$. Da bei

¹⁾ Memorie della R. Accademia dei Lincei, Serie III, Vol. III, und diese Berichte XI, 1692.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 272.

³⁾ Diese Berichte XVII, (Ref.) 314.