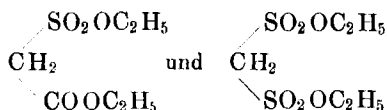


275. Rob. Manzelius: Ueber die Aethylester der Sulfoessigsäure und der Aethylidendisulfoessigsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 1. Mai.]

Seit Ende des vorigen Jahres mit einer Untersuchung über das Verhalten der Säureester



gegen Natrium beschäftigt, sehe ich mich durch eine Abhandlung von Franchimont¹⁾ veranlasst, die bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Die Sulfoessigsäurediäthylester.

Schon Melsens²⁾ hat durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf sulfoessigsäures Silber, in Alkohol suspendirt, den Monoäthylester $\text{HO SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO OC}_2\text{H}_5$ erhalten. Da es nach dieser Angabe unmöglich erschien einen Diäthylester durch die Einwirkung von Salzsäure auf eine Alkohollösung der freien Säure oder ein in Alkohol geschlammtes Salz zu erhalten, stellte ich denselben durch Einwirkung von Aethyljodid auf das entwässerte Silbersalz dar. Das Reactionproduct wurde mit Aether ausgezogen und die Aetherlösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Wird sie aber in einem Becherglase eben bis zur Entwicklung von Dämpfen erhitzt, so erhält man sie fast farblos.

Analyse:

0.2458 g gaben 0.1376 g Wasser und 0.3313 g Kohlensäure.

0.1963 g gaben 0.2341 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_5$
C	36.76	36.73 pCt.
H	6.22	6.12 »
S	16.40	16.33 »

Die Analyse spricht für die Reinheit des Präparates. Wendet man reine Materialien an, so kann man also die Destillation in Vacuum leicht umgehen. Diese liefert nämlich, wie Franchimont angiebt, kein reines Product, da eine theilweise Zersetzung kaum zu vermeiden ist.

¹⁾ Sur l'acide sulfoacétique et ses dérivés. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome VII, 1, p. 25.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 52, 283.

Was die Einwirkung von Natriumalkoholat betrifft, so kann ich die Angaben von Franchimont nur bestätigen. Doch wurde (bei Anwendung von 1 Atom Natrium auf 1 Molekül des Esters) ausser der in Wasser löslichen Masse auch eine geringe Quantität eines in Wasser unlöslichen Oeles erhalten, das bei der Elementaranalyse 44.79 pCt. Kohlenstoff und 7.76 pCt. Wasserstoff gab. Es war somit ein Gemisch von mono- und diäthylsubstituirtem Sulfoessigsäureester.

Da Franchimont seine Untersuchung fortzusetzen beabsichtigt, denke ich diese Arbeit nicht zu verfolgen.

Aethylidendisulfosäureester.

Wird äthylidendisulfosaures Baryum (aus Thialdin) mit einer berechneten Menge von Silbersulfat gekocht, so erhält man das sehr lösliche Silbersalz, welches in feinen Nadelchen krystallisirt. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° leicht weggeht. Das wasserfreie Salz kann ohne Zersetzung bis 160° erhitzt werden.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4S_2O_6 Ag_2 + H_2O$
Ag	51.20	51.14 pCt.
H ₂ O	4.25	4.27 „

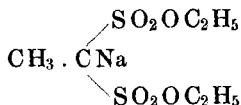
Einmal wurde das Salz in mehr derben Krystallen erhalten, die sich als wasserfrei erwiesen (Gefunden 53.83 pCt. Silber statt 53.47).

Aethyljodid wirkt bei gelindem Erwärmen sehr heftig auf das entwässerte Silbersalz ein. Das dabei entstandene Product wurde genau wie bei der Darstellung des Sulfoessigsäureesters isolirt. Der Aethylidendisulfosäurediäthylester bildet nach dieser Methode dargestellt ein schwach röthliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Er ist in Wasser und kalter Natronlauge unlöslich, in Aether und Alkohol löst er sich aber leicht. Wird beim Erhitzen leicht zersetzt.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}S_2O_6$
C	29.41	29.27 pCt.
H	5.86	5.69 „
S	26.28	26.02 „

Beim Vermischen gleicher Moleküle von Ester und Natriumalkoholat, beide in Aether gelöst, erhält man nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag von zu kugeligen Krystallen vereinigten kleinen Nadelchen, die wahrscheinlich die Natriumverbindung



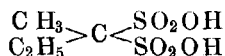
darstellen, obgleich die Analyse derselben wenig gut stimmende Re-

sultate lieferte. Kocht man diese Verbindung mit Alkohol und Aethyljodid auf dem Wasserbade unter Rückflusskühler, so erhält man bald eine stark saure Masse, die sich nach Verdunsten des überschüssigen Aethyljodids in Wasser klar löst. Wird diese Lösung mit Natronlauge neutralisirt, dann mit Alkohol gefällt und das ausgepresste Salz aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man lange, plattgedrückte farblose Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind. Das Krystallwasser geht bei 100° leicht weg. Ueber Schwefelsäure verwittert das Salz nur sehr langsam. Die Analyse der bei 160° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8S_2O_6Na_2$
C	18.14	18.32 pCt.
H	3.49	3.05 »
S	24.48	24.43 »
Na	17.60	17.56 »

Die Wasserbestimmung gab 17.01 pCt. (Ber. für $3H_2O$ 17.09 pCt.).

Dies ist somit das Natriumsalz einer Butandisulfosäure von der Zusammensetzung:



Es ist mithin möglich alkylsubstituirte Metandisulfosäuren nach derselben Methode wie alkylsubstituirte Malonsäuren zu erhalten, obgleich man wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Gruppe $SO_2 OC_2H_5$ verseift wird, nicht in erster Hand die entsprechenden Aethylester erhält.

Es war meine Absicht gewesen, die Metandisulfosäure selbst in demselben Sinne zu untersuchen. Da aber Franchimont sagt, dass Hr. Klobbie diese Arbeit schon unternommen hat, wird nur die Untersuchung der Säuren $\begin{array}{c} CH_3 \\ R \end{array} > C(SO_3H)_2$ von mir fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im April 1888.