

**132. Friedrich Mayer: Eine neue Darstellungsweise
der Aethylsulfonsäure.**

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der Aethylsulfonsäure $C_2H_5SO_3H$ führen, wie allgemein zur Darstellung der Alkylsulfonsäuren, im wesentlichen zwei Wege: Entweder geht man von solchen Verbindungen aus, die die Gruppe $C_2H_5.S$ — enthalten und behandelt dieselben mit oxydirenden Mitteln, oder man benutzt die Strecker'sche Reaction der doppelten Umsetzung zwischen Alkalisulfit und Jodäthyl.

Die Anwendung der ersteren Methode, die von Löwig¹⁾ und Weidmann²⁾, Kopp³⁾, Muspratt⁴⁾ und Otto⁵⁾ benutzt wurde, ist wegen der unangenehmen Eigenschaften der hauptsächlich in Betracht kommenden Ausgangsmaterialien — Aethylmercaptan und Aethyldisulfid — wenig einladend, abgesehen davon, dass mit der Oxydation stets eine beträchtliche Zerstörung der Substanz verbunden ist. Nach der zweiten Methode, die von Bender⁶⁾ angegeben und von Hemilian⁷⁾ verbessert ist, resultirt jedoch nicht ohne weiteres äthylsulfonsaures Salz, sondern stets eine Doppelverbindung mit Jodalkalimetall, die durch Krystallisation nicht zerlegt werden kann, so dass Ausfällung des Jods mit Bleioxyd, Wiederausfällen des in Lösung gegangenen Bleis u. s. w. erforderlich ist.

Dieser Uebelstand in Verbindung mit dem hohen Preise des Jods machte es nun wünschenswerth, eine bequemere und billigere Darstellungsweise der Aethylsulfonsäure zu besitzen, und ich habe unter Zugrundelegung der unten beschriebenen Reaction, auf deren eventuelle Anwendbarkeit mich Hr. Dr. P. Marquart in Cassel aufmerksam machte, eine solche gefunden.

Bekanntlich ist zu anderen Umsetzungen der Aethylgruppe statt Jodäthyl mit bestem Erfolge äthylschwefelsaures Salz angewandt worden; so liefert z. B. äthylschwefelsaures Calcium oder Natrium mit Cyankalium — Aethylcyanid, mit Kaliumsulfhydrat — Aethylmercaptan. Eine derartige Anwendung des äthylschwefelsauren Natriums hat nun auch zu einer bequemen Darstellung der Aethylsulfonsäure

¹⁾ Löwig, Pogg. Ann. 47, 154.

²⁾ Löwig und Weidmann, Pogg. Ann. 49, 329.

³⁾ Kopp, Ann. Chem. Pharm. 35, 343.

⁴⁾ Muspratt, Ann. Chem. Pharm. 65, 258; 76, 289.

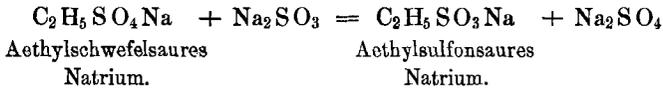
⁵⁾ Otto, diese Berichte XV, 122.

⁶⁾ Bender, Ann. Chem. Pharm. 148, 96. Inaug.-Diss. Tüb. 1866.

⁷⁾ Hemilian, Ann. Chem. Pharm. 168, 145.

geführt, und diese ist um so vorteilhafter, als das äthylschwefelsaure Natrium rein im Handel vorkommt.

Erwärmt man concentrirte Lösungen molecularer Mengen Natriumsulfit und äthylschwefelsaures Natrium 6—8 Stunden, so findet schon bei Siedetemperatur im offenen Gefäss eine allerdings nur geringe Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:



Viel rascher und fast quantitativ vollzieht sich dieselbe hingegen in geschlossenen Gefässen bei 110—120°, Temperaturen, die die Anwendung von Lintner'schen Druckflaschen oder Selterswasserflaschen ohne grosse Gefahr der Explosion ermöglichen.

Am besten operirt man auf folgende Weise: 2 Theile krystallisirtes Natriumsulfit werden im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollständig gelöst, in Lintner'sche Druckflaschen eingefüllt und 1 Theil äthylschwefelsaures Natrium zugegeben. Die Flaschen werden darauf verschlossen und 3—4 Stunden im Luftbade auf 110—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt in eine Schale ausgegossen, worauf nach einiger Zeit (event. nach Einbringen eines Krystälchens Glaubersalz) die Hauptmenge des bei der Reaction entstandenen Glaubersalzes auskrystallisirt. Die dicke Krystallmasse wird an der Pumpe abgesaugt und die durchlaufende Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der zum Wesentlichen aus äthylsulfonsaurem Natrium, etwas Glaubersalz und dem überschüssig zugesetzten Natriumsulfit besteht, wird mit starkem Spiritus (96° Tr.) ausgekocht und die alkoholische Flüssigkeit möglichst klar durch ein im Heisswassertrichter befindliches Sternfilter abgossen; aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das äthylsulfonsaure Natrium in kleinen Blättchen oder Nadelchen, die in der Regel schon nach dieser einmaligen Krystallisation sich als vollkommen rein erwiesen. Es empfiehlt sich, hierzu ziemlich viel Spiritus zu verwenden, da das äthylsulfonsaure Natrium auch in siedendem Alkohol nur mässig löslich ist.

Zur Identificirung der auf diese Weise erhaltenen Äthylsulfonsäure wurden dargestellt und untersucht: das Natriumsalz, das Jodnatriumdoppelsalz, das Baryumsalz und das Chlorid. Es zeigte sich hierbei, dass die in der Literatur enthaltenen Angaben zum Theil einer Berichtigung bedürftig sind; wahrscheinlich war es in manchen Fällen aus Mangel an Material nicht möglich, die betreffenden Salze genügend zu reinigen, da nach den früheren Methoden die Ausbeute an Äthylsulfonsäure meist nur mässig war, ein Uebelstand, der nach meiner Methode fortfällt.

Aethylsulfonsaures Natrium, $C_2H_5SO_3Na + H_2O$.

Das lufttrockene Salz verliert beim Erwärmen Krystallwasser, und zwar lässt es sich bei 100° vollständig, wenn auch nur langsam entwässern, wobei Kopp ¹⁾ Schwierigkeiten fand.

I. 0.9491 g Substanz verloren bei 100° 0.1151 g Wasser.

II. 1.0486 g Substanz verloren bei 100° 0.1262 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_2H_5SO_3Na + H_2O$
H ₂ O	12.13.	12.03	12.00

Das bei 100° zum constanten Gewicht getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen:

I. 0.2306 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.1539 g Kohlensäure und 0.0916 g Wasser.

II. 0.2038 g ergaben bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0.3416 g Baryumsulfat.

III. u. IV. 0.3316 g bezw. 0.2526 g lieferten 0.1780 g bezw. 0.1357 g Baryumsulfat.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_2H_5SO_3Na$
C	18.20	—	—	—	18.18
H	4.41	—	—	—	3.79
S	—	24.11	—	—	24.24
Na	—	—	17.39	17.40	17.43
O	—	—	—	—	36.36
					<u>100.00.</u>

Das Analysenmaterial rührte von verschiedenen Darstellungen her.

Aethylsulfonsaures Natrium, Jodnatrium,
 $4 C_2H_5SO_3Na, JNa, H_2O$.

Zur directen Darstellung des oben erwähnten, bei der Herstellung von Aethylsulfonsäure mittelst Jodäthyl entstehenden unbequemen Jodnatriumdoppelsalzes wurden 2 Gewichtstheile entwässertes äthylsulfonsaures Natrium und 1 Gewichtstheil Jodnatrium in Spiritus von 96° Tr. unter Zusatz von ganz wenig Wasser in der Hitze gelöst. Beim Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt in hübschen seidenglänzenden Nadelchen. Die Krystallmasse wurde an der Pumpe abgesaugt, mit Spiritus gewaschen und noch 2—3 Mal aus starkem Spiritus umkrystallisirt.

Beim mehrstündigen Trocknen bei 100° wie auch bei 120 — 130° erlitt das lufttrockne Salz keinen Gewichtsverlust; bei 10 stündigem Erhitzen auf 145 — 160° hatten 0.54 g Substanz auch nur 6 mg abgenommen, jedoch zeigte deutliche Gelbfärbung den Beginn einer Zer-

¹⁾ Kopp, Ann. Chem. Pharm. 35, 347.

setzung an. Dennoch muss, wie die Analyse unzweideutig ergeben hat, das Molekül des Doppelsalzes noch Wasser enthalten.

- I. 0.2992 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale 0.1512 g Kohlensäure und 0.0910 g Wasser.
 II. 0.2025 g lieferten 0.1034 g Natriumsulfat.
 III. 0.2819 g ergaben 0.0948 g Silberjodid.
 IV. 0.2163 g lieferten 0.1106 g Natriumsulfat.
 V. 0.4150 g ergaben 0.1393 g Silberjodid.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}, \text{NaJ}, \text{H}_2\text{O}$
C	13.78	—	—	—	—	13.79
H	3.38	—	—	—	—	3.16
J	—	—	18.24	—	18.12	18.25
Na	—	16.54	—	16.59	—	16.52

Das Analysenmaterial rührte von 3 verschiedenen Darstellungen her.

Bender hatte aus seinen Analysen die Formel $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}, \text{NaJ}$ abgeleitet; jedoch stimmen seine Analysenzahlen, abgesehen von denen für Kohlenstoff und Schwefel, ebenfalls besser für wasserhaltiges Salz.

	Gefunden v. Bender ¹⁾		Berechnet	
	I.	II.	für $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}, \text{NaJ}$	für $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}, \text{NaJ}, \text{H}_2\text{O}$
C	14.27	—	14.16	13.79
H	[3.58] ²⁾	—	2.95	3.16
J	18.35	18.30	18.73	18.25
Na	16.32	—	16.95	16.52
S	19.64	—	18.87	18.39

Aethylsulfonsaures Baryum, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das äthylsulfonsaure Baryum wurde auf die Weise gewonnen, dass rohes äthylsulfonsaures Natrium mit Schwefelsäure zersetzt, die freie organische Säure mit der überschüssigen Schwefelsäure durch starken Spiritus ausgezogen, nach dem Vertreiben des Spiritus verdünnt und in der Wärme mit Baryumcarbonat abgesättigt wurde; die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und alsdann so lange unter Umrühren mit Spiritus versetzt, bis eine bleibende Trübung entstand. Nach einigem Stehen krystallisirt aus dieser Flüssigkeit das äthylsulfonsaure Baryum in farblosen glänzenden Nadeln aus.

0.3713 g luftrocknes Salz verloren bei 100° 0.0341 g Wasser und lieferten 0.2238 g Baryumsulfat.

¹⁾ Inaug.-Diss. p. 8.

²⁾ Es war etwas Jod in das Chlorcalciumrohr übergegangen.

	Gefunden		Berechnet für $(C_2H_5SO_3)_2 Ba + 2 H_2O$
	I.	II.	
H ₂ O	9.18	—	9.20
Ba	—	35.44	35.04

Hiernach hat das krystallisirte äthylsulfonsaure Baryum die Zusammensetzung $[C_2H_5SO_3]_2 Ba + 2H_2O$. Bender¹⁾ fand darin 8.9 pCt. Wasser, giebt jedoch die incorrecte Formel $C_2H_5SO_3 Ba + H_2O$ statt der richtigen $C_2H_5SO_3 ba + H_2O$ oder $(C_2H_5SO_3)_2 Ba + 2 H_2O$.

Löwig und Weidmann, Kopp und Hemilian geben den Wassergehalt des äthylsulfonsauren Baryums zu niedrig an (ca. 5 pCt.), was vielleicht auf theilweise Verwitterung des Analysenmaterials zurückzuführen ist.

Aethylsulfonsäurechlorid, $C_2H_5SO_2Cl$.

Das Chlorid der Aethylsulfonsäure wurde durch Zusammenreiben von getrocknetem Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid, Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser und Rectification des sich abscheidenden Oeles in guter Ausbeute erhalten. Der Siedepunkt lag bei 171—173° (uncorr.). Carius²⁾ fand den Siedepunkt bei 177.5° (corr.), Otto³⁾ bei 171°.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

133. R. Kusserow: Ueber zwei beim Erhitzen der *m*-Hydrazobenzoëssäure mit Zinnchlorür entstehende Säuren.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Griess⁴⁾ wurde beim Erhitzen der *m*-Azoxybenzoëssäure mit Zinn und Salzsäure die Diamidodiphensäure erhalten und dabei das Auftreten einer amorphen Substanz, die er für ein Zinndoppelsalz der Diamidodiphensäure ansprach, beobachtet. G. Schultz⁵⁾ stellte nach demselben Verfahren aus der *m*-Azoxybenzoëssäure und *m*-Azobenzoëssäure die Diamidodiphensäure dar, erwähnt aber, dass beim Kochen mit Zinn und Salzsäure nach einiger Zeit vollständige Lösung eingetreten sei. Als ich zur Gewinnung der Diamidodiphensäure ein ähnliches Verfahren einschlug, welches sich von dem von Griess und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 98; Inaug.-Diss. p. 12.

²⁾ Carius, Jahresbericht 1870, 727.

³⁾ Otto, diese Berichte XV, 122.

⁴⁾ Diese Berichte VII, 1609.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 19.