

fonäthylensulfosäurelactons oder kurze Zeit darüber, so schmilzt es gleich diesem zu einer schwarzen, glänzenden Masse. Durch Aetz-baryt wird es verseift.

Auch seine Zusammensetzung spricht für eine polymere Form des Oxäthylsulfonsulfosäurelactons, $X \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right)$.

Analyse: Ber. Procente: S 32.00.

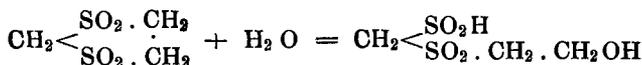
Gef. » » 31.65.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium. (Prof. Baumann).

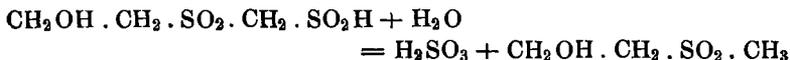
553. G. Walter: Ueber einige Abkömmlinge des Oxäthylmethylsulfons.

(Eingegangen am 8. November.)

Die in einer früheren Abhandlung von Baumann und mir¹⁾ mitgetheilte Verseifung des Trimethylendisulfons mittels Barytwassers, bei welcher dieses zunächst in Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure übergeführt wird



führt unter Abspaltung von schwefliger Säure zu dem daselbst schon beschriebenen, nicht weiter verseifbaren Oxäthylmethylsulfon (Methylsulfonäthylalkohol):



Ein kleiner Vorrath an dieser Substanz ermöglichte uns die Herstellung einiger, nicht uninteressanter Derivate derselben, die ich hierunter im Einverständniss mit Hrn. Prof. Baumann mir mitzutheilen erlaube.

Durch Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Chlor oder den Schwefelsäurerest — SO₄H gelangt man zu Verbindungen, dem Chloräthylmethylsulfon, CH₃SO₂ · CH₂ · CH₂Cl, und der Methylsulfonäthylschwefelsäure, CH₃ · SO₂ · CH₂ · CH₂ · SO₄H, welche in Constitution und chemischem Verhalten Analoga darstellen zu den von Otto und Danköbler²⁾ beschriebenen, der Benzolreihe zugehörigen Monosulfonen, dem Phenylsulfonäthylchlorid, C₆H₅ · SO₂ · CH₂ · CH₂Cl, und der Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure, C₆H₅ · SO₂ · CH₂ · CH₂ · SO₄H.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1124.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 30, (2) 171.

Wie diese werden auch sie durch Alkali unter Abspaltung von Salzsäure bezw. Schwefelsäure mit Leichtigkeit verseift. Besonders bemerkenswerth ist dabei das Verhalten der beiden Sulfonätherschwefelsäuren, welche schon in der Kälte durch Alkalien vollständig verseift werden, während durch Zusatz einer kleinen Menge Alkalis die Beständigkeit der Salzlösungen anderer Aetherschwefelsäuren erhöht wird¹⁾. Ihre Barytsalze werden schon beim Kochen der wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Baryumsulfat gespalten, während beispielsweise die Aethylätherschwefelsäure selbst beim Kochen mit Barytwasser nicht verseift wird.

Ammoniak führt sowohl das Chlorid, als auch die Aetherschwefelsäure in primäres und secundäres Methylsulfonäthylamin über. Aehnliche Sulfonamine haben auch Otto und Damköhler²⁾ hergestellt und beschrieben.

Chloräthylmethylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$.

Man erhält diesen Körper bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das von Baumann und mir³⁾ als Verseifungsproduct des Trimethylendisulfons gewonnene Oxäthylmethylsulfon, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Phosphorpentachlorid wird im Ueberschuss mit dem Sulfon zusammengebracht, wobei Ströme von Salzsäure entweichen. Die Heftigkeit der Reaction wird durch Kühlen mit Eis gemildert. Nach Beendigung der Reaction giesst man das Product in Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Chloräthylmethylsulfon als ein gelbes, infolge geringer Verunreinigung eigenthümlich riechendes Oel zurück, welches im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist schwerer als Wasser, mit wenig Wasser nicht mischbar, in mehr Wasser löslich. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und Benzol. Bei -2° erstarrt es und schmilzt bei $8.5-9^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.99.

Gef. » » 25.27.

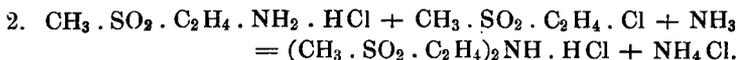
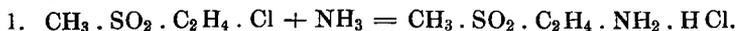
Durch alkalische Verseifungsmittel wird sehr leicht Salzsäure abgespalten, indem das Oxäthylmethylsulfon wieder gebildet wird. Die Verseifung wurde quantitativ ausgeführt, indem 1.9675 g Substanz mit 100 ccm Barytwasser von bekanntem Wirkungswerth zum Kochen erhitzt wurden. Dabei wurde eine 14.18 ccm (theoret. 13.8 ccm). Norm.-Schwefelsäure entsprechende Menge von Aetzbaryt verbraucht. Aus der Flüssigkeit wurde wieder Oxäthylmethylsulfon vom Schmelzpunkt 21° gewonnen.

¹⁾ V. Meyer ü. P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chem., Leipzig 1891, S. 203.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 30, [2], 321.

³⁾ loc. cit.

Lässt man Ammoniak auf Chloräthylmethylsulfon einwirken, so erhält man neben Salmiak primäres und secundäres salzsaures Methylsulfonäthylamin.



Primäres Methylsulfonäthylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Chloräthylmethylsulfon wird mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand, ein Gemenge der Salze der primären und der secundären Base und von Salmiak, wird in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol versetzt. Hierbei scheidet sich das Salz der secundären Base aus, welches durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wird.

Die Mutterlaugen werden wieder auf ein geringes Volum eingeeengt und mit Alkohol versetzt, wobei nochmals geringe Mengen des Salzes der Imidbase gewonnen werden. Aus der aufs neue eingedampften Lauge scheidet sich bei hinreichender Concentration der Salmiak ¹⁾ in federigen Krystallaggregaten ab. Man filtrirt denselben ab und behandelt das fast syrupöse Filtrat mit absolutem Alkohol. Es scheidet sich nun das primäre salzsaure Amin, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, ab in kleinen, häufig büschelig angeordneten Prismen, die an der Luft rasch zerfließen. Nebenher werden noch geringe Mengen Salmiak, welche in der Lauge noch gelöst waren, mit ausgefällt und an der federigen Krystallform leicht erkannt.

Die Platinchloridverbindung des primären Aminsalzes, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, wurde in folgender Weise dargestellt. Das noch nicht ganz reine Salz der primären Base wurde in überschüssiger Platinchloridlösung gelöst und unter Zusatz von etwas Alkohol der noch vorhandene Salmiak als Platinsalmiak vollkommen abgeschieden. Bei weiterem Zusatz von Alkohol fiel nach einigem Stehen die Platindoppelverbindung der noch spurenweise vorhandenen secundären Base aus. Das Filtrat wurde nun mit absolutem Aether versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Platindoppelsalz der primären Base ab. Dieses stellt orangefarbene, in Wasser sehr leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche, derbe, rhombische Tafeln dar, welche bei 205° zu sintern beginnen und bei 220—221° unter Aufschäumen schmelzen.

¹⁾ Ein Theil des Salmiaks wurde in das Platindoppelsalz verwandelt. Die Analyse desselben ergab:

Für Platinsalmiak ber. Procente: Pt 43.79.

Gef. » » 43.65.

Analyse: Ber. Procente: C 11.0, H 3.05, N 4.28, Pt 29.61.
 Gef. » » 11.70, » 3.38, » 4.24, » 29.65.

Secundäres Methylsulfonäthylamin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{NH}$.

Das salzsaure Salz der secundären Base, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{NH} \cdot \text{HCl}$, erhält man in der oben beschriebenen Weise. Es bildet lange, feine Nadelchen oder dünne, silberglänzende Blättchen von salzigem Geschmack. In Wasser ist es sehr leicht, in heissem Alkohol wenig, in kaltem Alkohol nicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 202 bis 203°.

Analyse: Ber. Procente: C 27.12, H 6.03, S 24.10, N 5.27, Cl 13.37.
 Gef. » » 27.42, » 6.27, » 23.91, » 5.46, » 13.41.

Durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Silberoxyd, Filtriren und Eindunsten des Filtrats im Vacuum erhält man die freie Base als dicken Syrup, der allmählich zu rosettenförmig angeordneten Krystallen erstarrt. Sie ist luftbeständig und in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des secundären Methylsulfonäthylamins, $[(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{NH} \cdot \text{HCl}] \text{PtCl}_4$, wird erhalten, indem die concentrirte, wässrige Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und mit absolutem Alkohol gefällt wird. Es bildet orangerothe, flache, längsgestreifte Nadeln oder auch Prismen, die in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwerer, in absolutem Alkohol nicht löslich sind. Bei 150° sintert es und schmilzt bei 159—160°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.37.
 Gef. » » 22.24.

Die Benzoylverbindung des secundären Amins, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2 \text{N} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5$, kann dargestellt werden durch Benzoyliren des salzsauren Imids mit genau äquivalenten Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist es rein und stellt alsdann glänzende, bitter schmeckende Blättchen dar, welche bei 131° schmelzen. In heissem Wasser und Alkohol, in Chloroform und Eisessig ist es löslich, schwer löslich ist es in heissem Benzol und unlöslich in Aether.

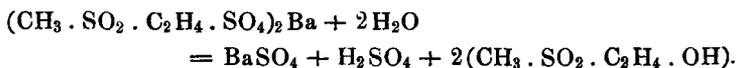
Analyse: Ber. Procente: C 46.85, H 5.71, S 19.22, N 4.20.
 Gef. » » 46.85, » 6.05, » 19.15, » 4.35.

Methylsulfonäthylenschwefelsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}$.

Oxäthylmethylsulfon wird mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlen gemischt, während 24 Stunden der Ruhe überlassen, dann tropfenweise in Eiswasser, in welchem fein zerriebenes, überschüssiges Baryumcarbonat vertheilt ist, unter Umrühren eingetragen, filtrirt und das Filtrat bei etwa 40° verdunstet. Bei stärkerem Erwärmen tritt Zersetzung des Baryumsalzes unter

Abscheidung von Baryumsulfat ein. Der Trockenrückstand wird in möglichst wenig Wasser aufgenommen und in absoluten Alkohol eingegossen. Das alsbald ölig ausfallende Barytsalz erstarrt rasch zu blättrigen Krystallen. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der Theorie.

Das Baryumsalz der Methylsulfonäthylschwefelsäure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, stellt glänzende Krystallblätter dar, welche ein Molekül Krystallwasser besitzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird, wie erwähnt, Baryumsulfat abgeschieden, während die Flüssigkeit saure Reaction annimmt und auf Zusatz von Chlorbaryum von Neuem schwefelsauren Baryt fallen lässt.



Beim Erwärmen des trocknen Salzes gegen 100° tritt dieselbe Verseifung des Esters durch sein Krystallwasser ein. Durch Barytwasser, kalt zugesetzt, wird die Aetherschwefelsäure unter Abscheidung von Baryumsulfat sofort vollkommen verseift. Aus dem Filtrat wird Oxäthylmethylsulfon wiedergewonnen. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure tritt, wenn auch viel langsamer, vollkommene Verseifung ein. Der als Baryumsulfat abgeschiedene Schwefel betrug in zwei quantitativ ausgeführten Verseifungsversuchen mit Baryumhydrat bzw. mit Salzsäure 11.36 bzw. 11.43 pCt. gegen 11.40 pCt. der Theorie.

Auch Ammoniak ruft in der Lösung des Barytsalzes sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat hervor. Nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks wird durch Aetzbaryt von Neuem schwefelsaurer Baryt gefällt. Entfernt man den Ueberschuss an Baryt durch Kohlensäure, säuert mit Salzsäure an, verdampft auf ein geringes Volum und vermischt dieses mit absolutem Alkohol und Aether, so fällt ein Gemenge der schon beschriebenen salzsauren Salze von primärem und secundärem Methylsulfonäthylamin nebst Salmiak aus.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 12.85, H 2.85, S 22.80, Ba 24.42.

Gef. » » 12.99, » 2.95, » 22.67, » 24.44.

Freiburg i. Br. Univ.-Laboratorium (Prof. Baumann).