

erhitzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wurde in warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_3$ .

Procente: N 14.6.

Gef. » » 14.5.

Glänzende Nadeln vom Schmp. 175—176°, welche von den nach der 1. Methode erhaltenen nicht zu unterscheiden sind. Ihr Pikrat schmilzt ebenfalls bei 175°.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Franz Coblitz für seine treffliche Unterstützung wiederum bestens zu danken.

**471. H. v. Pechmann und Ph. Manck: Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium und über Diazomethan-disulfonsäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

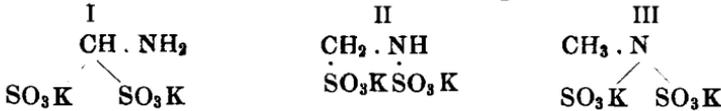
Während schweflige Säure und Cyanwasserstoff in freiem Zustand ohne Einwirkung auf einander sind, vereinigen sie sich in Gegenwart von Alkalien mit grösster Leichtigkeit zu einer Verbindung, welche durch Addition von 2 Mol. primärem Alkalisulfid an 1 Mol. Blausäure entstanden gedacht werden muss. Wir betrachten den Körper als das secundäre Salz einer zweibasischen Sulfonsäure, welche in freiem Zustand nicht existenzfähig zu sein scheint. Zur Untersuchung erwiesen sich ihre charakteristischen Kaliumsalze am geeignetsten, von welchen das secundäre,  $HCN$ ,  $2SO_3KH$ ,  $H_2O$ , durch seine Krystallisationsfähigkeit, das primäre  $HCN$ ,  $SO_3KH$ ,  $SO_3H_2$  durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist.

Die Einwirkung von schwefliger Säure auf Cyankalium ist schon von Étard<sup>1)</sup> untersucht worden. Nach dem kurz gefassten Bericht über seine Beobachtungen scheint es, als ob er die nämlichen zwei Salze wie wir unter Händen gehabt hätte, obwohl er denselben eine ganz andere Zusammensetzung, nämlich  $HCN$ ,  $SO_3KH$  und  $2HCN$ ,  $SO_3KH$ ,  $SO_3H_2$ ,  $H_2O$  zuschreibt. Étard's Angaben entziehen sich leider einer näheren Controlle, da er die Körper wenig charakterisirt und keine analytischen Belege für ihre Zusammensetzung veröffentlicht. Wir führen deshalb nur an, dass wir Verbindungen mit den von Étard angenommenen Formeln niemals erhalten haben. Nach

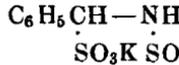
<sup>1)</sup> Compt. rend. 88, 649.

einer dritten von Étard beschriebenen Substanz haben wir nicht gesucht.

Für die Addition von 2 Mol. Bisulfit an 1 Mol. Cyanwasserstoff giebt es, sei es dass man diesen als Imid C:NH oder als Nitril HC:N auffasst, a priori 3 Möglichkeiten. Je nachdem 2 Sulfogruppen an das Kohlenstoffatom oder je eine Sulfogruppe an das Kohlenstoff- und das Stickstoffatom oder endlich 2 Sulfogruppen an den Stickstoff treten, entstehen die drei folgenden Verbindungen:



Von der schon an und für sich unwahrscheinlichen Formel III ist abzusehen, weil das Salz bei der Spaltung durch Säuren Methylamin liefern müsste, was nicht der Fall ist. Die Formel II, welche uns anfänglich<sup>1)</sup> als die zunächst wahrscheinlichste galt, ist ebenfalls auszuschliessen, denn gegen salpetrige Säure zeigt die Verbindung weder das relativ indifferente Verhalten analog constituirter Körper, wie z. B. der Phenylaminosulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  oder des benzylaminodisulfonsauren<sup>2)</sup> Kaliums



noch liefert sie damit ein Nitrosamin. Dagegen wird sie durch dieses Reagens in eine Diazoverbindung verwandelt, woraus hervorgeht, dass das Additionsproduct nur nach der Formel I zusammengesetzt sein und als das Kaliumsalz der Aminomethandisulfonsäure betrachtet werden kann. Für das Vorhandensein der Amidogruppe spricht ferner auch das unzweideutige Auftreten der Isonitrilreaction mit Chloroform und Kali.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende, prächtig krystallisirende gelbe Salz fassen wir als Diazomethandisulfonsaures Kalium  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  auf, und sind damit in den Stand gesetzt, dem kürzlich dargestellten Diazomethan<sup>3)</sup> jetzt ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 522.

<sup>2)</sup> Pechmann, Diese Berichte 20, 2540.

<sup>3)</sup> Hr. E. Bamberger irrt, wenn er an der Spitze seiner 23. Mittheilung über Diazokörper (diese Berichte 28, 1682) anführt, dass ich »die von ihm veröffentlichte Beobachtung (diese Berichte 27, 915) über die Entstehung von Diazobenzol bei der Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoacetanilid auf die Fettreihe übertragen und dadurch zur Entdeckung der Diazoparaffine gelangt sei«. Als ich, damit beschäftigt, mit dem Verhalten des zu einem anderen Zweck (vergl. diese Berichte 27, 1888) dargestellten Nitrosobenzoylurethans gegen die verschiedenen Reagentien vertraut zu werden, die Entstehung des Diazomethans zum ersten Mal beobachtete, war Bamberger's Artikel über die Verseifung des Nitrosoacetanilids noch nicht erschienen.

Sulfosalz dieses interessanten Körpers anreihen zu können. Für unsere Auffassung spricht, dass die Verbindung die typischen Reactionen des Diazomethans und Diazoessigesters zeigt und bezüglich seiner Beständigkeit, wie zu erwarten, in der Mitte zwischen den beiden genannten Körpern steht.

*Primäres Aminomethandisulfonsaures Kalium*,  $\text{CHNH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .

Dieses Salz ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zugänglicher als das leichtlösliche Dikaliumsalz und bildet das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung. Wir haben es zuletzt nach folgender, in jedem Maassstab ausführbaren Methode dargestellt.

100 g 99procentiges Cyankalium werden gröblich zerstoßen in eine Kaliumbisulfidlösung eingetragen, welche durch Sättigen einer Lösung 150 g Aetzkali (d. i. etwas weniger als die berechnete Menge) in 600 g Wasser mit gasförmiger schwefeliger Säure dargestellt ist. Nachdem man das Cyankalium durch Umschütteln in Lösung gebracht hat, erwärmt man auf dem Wasserbad, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach ca. 30—40 Minuten alkalische Reaction annimmt. Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden in Anspruch. Aus der erkalteten Lösung wird durch conc. Salzsäure das schwerlösliche Sulfosalz ausgefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. Ausbeute 200—250 g.

Das Salz bildet ein schneeweisses, aus winzigen Kügelchen bestehendes Pulver. In Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in seine Componenten. Für die Analyse wurde es daher in Potasche aufgenommen und aus dieser Lösung wieder ausgefällt.

Das lufttrockne Salz gab folgende Zahlen:

Ber. für  $\text{CH}_4\text{KNS}_2\text{O}_6$ .

Procente: C 5.2, H 1.7, K 17.0, N 6.1, S 27.9.

Gef. » » 5.3, » 1.8, » 17.2, » 5.9, » 28.1.

Die Lösung des Salzes reagirt sauer. Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$  Kali und Phenolphthalein verhielt es sich wie eine einbasische Säure.

*Secundäres Aminomethandisulfonsaures Kalium*,  $\text{CHNH}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$ .

Ueberlässt man die durch Eintragen von Cyankalium in die Bisulfidlösung erhaltene Flüssigkeit, ohne anzusäuern, einige Tage sich selbst, so krystallisirt obiges Salz in Rhomboëdern oder aus feinen Nadeln bestehenden Drusen aus. Bequemer und reiner erhält man es durch Auflösen des primären Salzes in der nöthigen Menge warmer concentrirter Potaschelösung und Krystallisirenlassen. Aus heissem, schwach alkalischem Wasser kann es umkrystallisirt werden. Das

lufttrockne Salz wurde analysirt. Das Krystallwasser entweicht bei 105°.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3\text{K}_2\text{NS}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: K 27.4, N 4.9, S 22.5,  $\text{H}_2\text{O}$  6.4.

Gef. » » 27.5, 27.2, » 4.5, » 22.7, • 6.6.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei längerem Kochen seiner Lösung zerfällt es in seine Componenten, resp. Ameisensäure und Ammoniak; ausserdem entsteht Thiosulfat und, wenn man zur Trockne eindampft, Rhodanat. Letztere Salze verdanken ihre Entstehung secundären Reactionen. Ph. Manck hat festgestellt, dass Thiosulfat beim Kochen von Sulfid mit Ameisensäure, und Rhodanat beim Erwärmen von Thiosulfat mit Cyankalium entsteht. Es ist daher nicht zulässig, aus der Bildung von Rhodanat, wie Étard es thut, Schlüsse auf die Structur der ursprünglichen Substanz zu ziehen. Beim Erhitzen für sich liefert das Salz die nämlichen Zeretzungsproducte und Schwefel.

*Diazomethandisulfonsaures Kalium*,  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix} <$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man folgendermaassen verfahren: Je 23 g primäres Aminosulfonat werden mit 34 g Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerührt — oder eventuell mit 34 g Wasser und 7.5 g trockner Potasche in Lösung gebracht und mit 10 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 wieder ausgefällt — auf 15—16° abgekühlt und auf einmal mit 15 g einer 66procentigen Kaliumnitritlösung versetzt. Nun steigt die Temperatur langsam auf 40—45°, das Salz geht nach und nach in Lösung, und nach 10—15 Minuten ist eine orangegelbe, schwach moussirende Flüssigkeit entstanden, welche mit etwas Kalilauge alkalisch gemacht und abgekühlt zu einem orangegelben Krystallbrei des Diazosalzes erstarrt. Ausbeute ca. je 18 g. Zur Reinigung wird das Salz aus 2 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von etwas Kali umkrystallisirt. Man erhält es dann in orangegelben Nadeln oder Prismen, welche lufttrocken folgende Zahlen gaben:

Analyse: Ber. für  $\text{CK}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 4.1, H 0.7, N 9.5, S 21.6.

Gef. » » 4.2, 4.3, 4.3, » 1.0, 1.3, 1.2, » 9.4, 9.6, » 21.8, 20.9,

Procente: K 26.4,  $\text{H}_2\text{O}$  6.1,

Gef. » » 26.4, » 6.5, 6.1, 5.7.

Zur Krystallwasserbestimmung ist zu bemerken, dass das Salz nur im Vacuum bei 60—90° zur Gewichtsconstanz zu bringen ist. Es wird dabei etwas heller und erleidet selbst bei dieser niedrigen Temperatur eine Veränderung, welche noch genauer zu studiren ist. Bei höherer Temperatur verpufft es und wird dabei unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure augenblicklich weiss; bei

grösseren Mengen findet diese Erscheinung eher, im Schmelzröhrchen bei 210° statt. Im Rückstand sind von Ph. Manck Sulfat, Thio-sulfat und Formiat nachgewiesen worden; erhitzt man höher, so geht ein Glimmen durch die Masse und es hinterbleibt Sulfat.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, diese Lösung reagirt neutral, beim Stehen zersetzt sie sich unter Gasentwicklung und wird sauer. Erhitzt man zum Kochen, so tritt stürmische Stickstoffentwicklung ein. Ueber die anderen Spaltungsproducte s. u. In Gegenwart von freiem Alkali ist dagegen die Lösung auch in der Wärme relativ beständig, sodass das Salz auf diesem Wege umkrystallisirt werden kann.

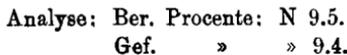
In reinem Zustande ist das Salz beliebige Zeit haltbar. Unreine oder feuchte Präparate werden dagegen nach einiger Zeit weiss und enthalten dann Hydrazisalz (s. u.), welches sich übrigens auch beim Stehen einer Diazolösung bildet.

Reducirbare Schwermetallsalze werden unter lebhafter Gasentwicklung reducirt — diese Reaction wird eingehender untersucht werden —, andere Salze rufen keine sichtbaren Veränderungen hervor.

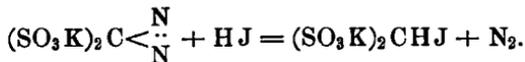
Auch das Verhalten gegen Reductionsmittel, wodurch die gelbe Lösung des Diazosalzes leicht entfärbt wird, ist experimentell noch nicht ganz aufgeklärt.

#### Verhalten gegen Säuren.

Beim Uebergiessen mit Säuren wird das Diazosalz unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt, wobei der Stickstoff quantitativ abgespalten wird:



Bei vorsichtiger Behandlung mit Jodwasserstoff konnten wir Jodmethandisulfonsäure erhalten:



Die Reaction entspricht demnach vollkommen der Verwandlung des Diazomethans in Jodmethyl und des Diazoessigesters durch Salzsäure in Chloressigester.

#### *Jodmethandisulfonsaures Kalium, CHJ(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O.*

10 g Diazosalz wurden in ca. 100 g Wasser gelöst und allmählich mit 12 g 30procentiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Nach 10 Stunden, als die Lösung fast entfärbt war, wurde mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in wenig warmem Wasser aufgenommen und die Lösung mit Aceton versetzt, worauf das Salz in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirte. Bei 105° entweichen 2 Mol. Krystallwasser. Die Lösung des Salzes wird durch Salze anderer Metalle nicht gefällt, beim Kochen mit Silbernitrat entsteht Jodsilber.

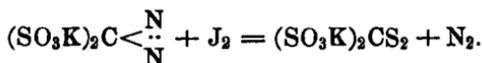
Analyse: Ber. für  $\text{CHK}_2\text{JS}_2\text{O}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: K 18.8, J 33.6,  $\text{H}_2\text{O}$  8.7.

Gef.     •     » 18.2, » 33.7, » 8.7.

#### Verhalten gegen Jod.

Wie Diazomethan dadurch in Methylenjodid, Diazoessigester in Dijodessigester verwandelt wird, so erhält man aus dem Diazosulfosalz diiodmethandisulfonsaures Salz:



#### *Dijodmethandisulfonsaures Kalium, $\text{CS}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$ .*

20 g Diazosalz wurden in 120 g Wasser gelöst, mit einer Lösung von 22 g saurem kohlen-saurem Kalium in 88 g Wasser und dann unter Kühlung mit kaltem Wasser portionenweise mit 15 g gepulvertem Jod versetzt. Nachdem unter Stickstoffentwicklung fast alles Jod in Lösung gegangen ist — eventuell wird mit schwefliger Säure entfärbt — scheidet sich beim Abkühlen der grösste Theil des neuen Salzes krystallinisch ab. Neutralisirt man die Mutterlauge, fällt die nebenbei entstandene Schwefelsäure mit Jodbaryum aus, concentrirt das baryum- und schwefelsäurefreie Filtrat und fällt mit Alkohol, so erhält man eine weitere Menge des Salzes neben einer noch nicht untersuchten, leichter löslichen, ebenfalls jodhaltigen Verbindung. Ausbeute ca. 15 g. Krystallisirt aus kochendem Wasser in rechteckigen, glänzenden Blättchen, welche am Licht gelblich werden. Metallsalze fallen nicht, kochende Silbernitratlösung giebt Jod-silber.

Analyse: Ber. für  $\text{CK}_2\text{J}_2\text{S}_2\text{O}_6$ .

Procente: K 15.5,     J 50.4, S 12.7.

Gef.     »     » 15.5, 15.3, » 50.0, » 12.7.

#### *Methandisulfonsäure.*

Behandelt man die beiden jodhaltigen Salze bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung mit Natriumamalgam, neutralisirt mit Jodwasserstoff und fällt mit Alkohol oder Aceton, so erhält man das Kaliumsalz obiger Säure in schönen langen Nadeln. Chlorbaryum fällt aus seiner Lösung das schwer lösliche charakteristische Baryumsalz<sup>1)</sup>, welches aus Wasser in perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt. Zur Gewinnung dieses Salzes ist die Isolirung des Kaliumsalzes überflüssig; man neutralisirt am besten das Reactionsproduct mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ .

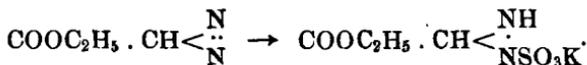
Procente: Ba 39.4.

Gef.     »     » 39.3.

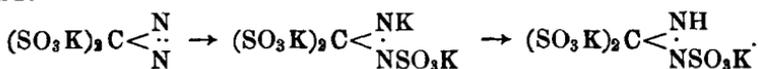
<sup>1)</sup> Strecker, Ann. d. Chem. 148, 92.

## Verhalten gegen Sulfit.

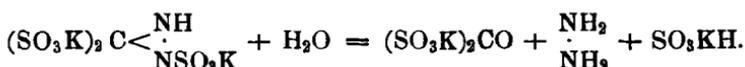
Wie kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt wurde, addirt sich Diazoessigester glatt an 1 Mol. Sulfit zum Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters:



Ein analoges Verhalten legt das diazosulfonsaure Salz an den Tag. Das Additionsproduct — sulfohydrazimethylendisulfonsaures Kalium — unterscheidet sich indessen von dem Diazoessigesterderivat dadurch, dass es an Stelle des Imidwasserstoffes ein Kaliumatom enthält, welches durch schwache Säuren herausgenommen wird:



Gegen kochende Säuren zeigt das Additionsproduct im Wesentlichen das erwartete Verhalten, indem es Hydrazin und Schwefelsäure liefert, wohl nach der Gleichung:



Statt der Methanaldisulfonsäure erhielten wir jedoch schweflige Säure und methanoltrisulfonsaures Salz, dessen Entstehung wohl so zu deuten ist, dass jene Ketosäure zum Theil hydrolytisch in Kohlensäure und schweflige Säure zerfällt, zum Theil letztere unter Bildung von Trisulfonsäure addirt:

*Sulfohydrazimethylendisulfonsaures Kalium.*

*Basisches Salz*,  $(\text{SO}_3\text{K})_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{NK} \\ \vdots \\ \text{NSO}_3\text{K} \end{array}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . 30 Th. zerriebenes

Diazosalz werden mit einer Lösung von Kaliumsulfit zu einem Brei angerührt, welche durch Neutralisation von 45 Th. einer aus Kalilauge 1 : 5 hergestellten Bisulfitlösung mit 9—10 Th. Potasche hergestellt ist. Durch gelindes Erwärmen wird die Entfärbung der Masse beschleunigt, welche beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, der abgeseugt, auf Thon gestrichen und aus wenig heissem alkalischen Wasser umkrystallisirt wird. Kleine Krystalle, enthalten wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 170° im Vacuum entweicht. Da das Salz sowohl beim Umkrystallisiren als beim Erhitzen für sich leicht partiell zersetzt wird, war die Erzielung brauchbarer analytischer Daten eine zeitraubende Arbeit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 28, 1847.

Analyse: Ber. für  $\text{CK}_4\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_9, \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: K 34.3, N 6.2, S 21.1,  $\text{H}_2\text{O}$  4.0.

Gef. » » 33.4, 33.9, 34.2, » 5.9, 5.9, » 21.5 21.6, » 4.5.

Sehr leicht löslich in Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Chlorbaryum gefällt. Dieser Niederschlag wird von Salzsäure klar gelöst, beim Erwärmen fällt Baryumsulfat aus. Die am Stickstoff befindliche Sulfogruppe wird dabei quantitativ als Schwefelsäure abgespalten:

Analyse: Ber. Proc.: S 7.0.

» » » 7.1.

Es entweichen schweflige Säure und Kohlensäure, während aus der Lösung beim Erkalten — wenn Schwefelsäure zur Zerlegung angewandt wurde — Hydrazinsulfat auskrystallisirt. Die Reaction kann zur bequemen Darstellung dieser Verbindung im Grossen benutzt werden. Nebenbei entsteht Methanoltrisulfonsäure.

Neutrales Salz,  $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \cdot \\ \text{N} \end{matrix} \text{SO}_3\text{K}$ ,  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Wird die concentrirte Lösung des basischen Salzes mit Eisessig übersättigt, so krystallisirt das neutrale Salz in kleinen, glänzenden Prismen aus. Auch hier waren gute analytische Zahlen schwierig zu erlangen; sie stimmen am besten mit der Annahme, dass das Salz  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthält.

Analyse: Ber. für  $\text{CHK}_3\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_9, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: K 27.6, N 6.7, S 22.6,  $\text{H}_2\text{O}$  6.3.

Gef. » » 27.8, » 6.7, » 22.8, 23.6 » 6.1.

Das Salz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser. Chlorbaryum fällt nicht. Beim Kochen mit Säuren zeigt es natürlich das Verhalten des basischen Salzes.

#### Verhalten gegen Wasser.

Die Zersetzung des Diazosalzes durch Wasser verläuft ziemlich complex. Da Diazomethan mit Wasser Methylalkohol, Diazoessigester Glycolsäureester liefert, war zu erwarten, dass das Diazomethansulfonat dadurch in methanoldisulfosaures Kalium,  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})\text{OH}$ , verwandelt wird. Statt dieser unter den Bedingungen des Versuches wohl nicht existenzfähigen Verbindung konnten indessen nur ihre Spaltungsproducte, Ameisensäure und Sulfit beobachtet werden, ausserdem waren nicht unbeträchtliche Mengen von methanoltrisulfonsaurem Kalium,  $\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_3\text{OH}$ , entstanden. Die Bildung des letzteren ist dadurch zu erklären, dass das gebildete Sulfit sich an noch unverändertes Diazosalz zu Hydrazisalz addirt und letzteres beim Kochen mit Wasser, wie oben erläutert, Methanoltrisulfonat liefert.

Der Beständigkeit der Methanoltrisulfonsäure gegenüber muss es auffallend erscheinen, dass die Methanoldisulfonsäure — nach dem oben Gesagten — so leicht spaltbar sein soll und demnach in dieser Beziehung nicht mit der Tri-, sondern der Monosulfonsäure des Methylalkohols, d. h. dem Additionsproduct aus Formaldehyd und schwefeliger Säure vergleichbar ist. Nun will zwar Max Müller<sup>1)</sup> durch Sulfurirung von Methylalkohol eine säurebeständige Methanolmono- und auch Disulfonsäure erhalten haben. Die Richtigkeit seiner Angaben vorausgesetzt, müsste es dann je 2 Säuren von der Zusammensetzung der genannten Mono- und Disulfonsäuren geben, nämlich je eine durch Säuren spaltbare und eine beständige. Da aber theoretisch weder zwei Methanolmono- noch zwei Disulfonsäuren denkbar sind, so würde daraus folgen, dass die unbeständigen Säuren nicht als echte Sulfonsäuren, sondern als Schwefligsäureester,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{OSO}_2\text{H}$  und  $\text{CHOH}(\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H})_2$  zu betrachten wären — eine Annahme, welche die leichte Spaltbarkeit nicht nur der aus Formaldehyd, sondern auch aller ähnlicher aus Ketoverbindungen und schwefeliger Säure entstehenden Additionsproduct erklären würde. Auch das Additionsproduct aus Cyanwasserstoff und Sulfit wäre dann wegen seiner Unbeständigkeit gegen Säuren als Sauerstoffester der schwefeligen Säure aufzufassen.

Gegen vorstehende Auffassung spricht jedoch, dass die Müllerschen Säuren, für welche übrigens auch keine analytischen Belege vorliegen, in Wirklichkeit gar nicht zu existiren scheinen, indem der Eine von uns mit Hrn. Dr. F. Coblitz sich wiederholt vergeblich bemüht hat, dieselben darzustellen. Ueberdies kann die Unbeständigkeit der angeführten Sulfitadditionsproducte auch deshalb kein Bedenken gegen ihre Auffassung als echte Sulfonsäuren erregen, weil das Blausäurederivat, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, durch eine Reihe glatter Reactionen in Methandisulfonsäure, über deren Constitution kein Zweifel herrscht, übergeführt werden kann. Um so auffallender muss dann allerdings die grosse Beständigkeit der Methanoltrisulfonsäure erscheinen.

#### *Methanoltrisulfonsäure.*

Die Entstehung dieser Säure wurde, wie schon erwähnt, immer dann beobachtet, wenn Methanoldisulfonsäure zu erwarten war. Wir erhielten sie in relativ geringer Ausbeute beim Erhitzen der Hydrazin- und der Diazoverbindung mit Wasser oder Säuren. Am reichlichsten entsteht sie beim Erwärmen des Diazosalzes mit Bisulfitlösung, was nach der oben auseinandergesetzten Annahme über ihren Bildungsmechanismus erklärlich ist. Das schwer lösliche

*Kaliumsalz* scheidet sich direct ab und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 1031.

Analyse: Ber. für  $C(OH)(SO_3K)_3, H_2O$

Procente: C 3.0, H 0.8, K 29.0, S 23.8,  $H_2O$  4.5.  
 Gef. » » 3.1, 2.9, » 0.9, 0.9, » 29.7, » 24.2, 23.9, » 4.9.

Das Salz bildet harte, stark glänzende Nadeln und zeigte in jeder Beziehung das Verhalten der zuerst von Albrecht<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung, wie wir uns durch einen directen Vergleich mit einem von Hrn. Prof. Rathke gütigst zur Verfügung gestellten Präparat überzeugen konnten.

*Baryumsalz.* Dieses charakteristische Salz wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Chlorbaryum in glänzenden Krystallblättchen gefällt.

Analyse: Ber. für  $C(OH)(SO_3Ba)_3, 4H_2O$ .

Procente: Ba 37.6,  $H_2O$  13.2.  
 Gef. » » 37.6, » 13.4.

Bei der Untersuchung der oben beschriebenen jodhaltigen Verbindungen sind wir von Hrn. Dr. Franz Coblitz auf's Wirksamste unterstützt worden, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

#### 472. H. v. Pechmann und L. Vanino: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan.

[Notiz aus dem Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]  
 (Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Durch äussere Umstände von der weiteren Bearbeitung obigen Themas abgehalten, theilen wir unsere bisherigen Erfahrungen darüber in Kürze mit.

Um eventuell zu einem Benzenylphenylamidin von bestimmter Structur zu gelangen, beabsichtigten wir vom Benzoylurethan auszugehen. Nach den in der Literatur<sup>2)</sup> vorliegenden Angaben scheint eine bequeme Darstellungsmethode des Körpers nicht bekannt zu sein. Wir glauben deshalb nachstehendes Verfahren mittheilen zu dürfen, welches, zwar noch nicht ausgearbeitet und weit entfernt befriedigend zu sein, immerhin beliebige Quantitäten der Verbindung zugänglich macht. Als Nebenproduct erhalten wir wechselnde Mengen Benzoylallophansäureester, manchmal auch einen noch nicht identificirten Körper vom Schmp. 201°.

Benzoylurethan,  $C_6H_5CONHCOOC_2H_5$ .

Aequimolekulare Mengen Urethan, Benzoylchlorid und Pyridin werden 10—12 Stunden in kochendem Wasserbad erhitzt. Die dann

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 161, 139.

<sup>2)</sup> Lössner, Journ. f. prakt. Chem. [2] 10, 254. Hantzsch, diese Berichte 26, 928.