

294. Béla von Bittó: Ein Beitrag zur Kenntniss der α -Sulfonormalcapronsäure und ihrer Salze.

[Mittheilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium des Kgl. Josephs-Polytechnicums in Budapest; vorgelegt der ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 21. Juni 1897.]

(Eingegangen am 23. Juni, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die α -Sulfonormalcapronsäure wurde aus α -Bromnormalcapronsäureäthylester mittels Ammoniumsulfid hergestellt¹⁾. Die Darstellung geschah in der Weise, dass α -Bromnormalcapronsäureäthylester²⁾ mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge des theoretisch nöthigen Ammonsulfids am Rückflusskühler so lange erhitzt wurde, bis die Einwirkung beendet war, was gewöhnlich schon nach 20—24-stündigem Erhitzen der Fall war. Es muss aber hervorgehoben werden, dass ein Theil des α -Bromnormalcapronsäureäthylesters auch noch nach dieser Zeit unverändert zurückbleibt. Dieser Theil wurde nach beendeter Reaction durch Ausziehen mit Aether entfernt. Nun wurde die wässrige Lösung, welche die Sulfosäure in Form des Ammonsalzes neben dem überschüssigen Ammonsulfid sowie den Zersetzungsproducten enthielt, durch Kochen mit Bleioxyd vom Ammoniak befreit.

Die so erhaltene wässrige Lösung wurde vom überschüssigen Bleioxyd und anderen verunreinigenden Bleisalzen abfiltrirt, und dann die reine Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zerlegt, oder aber es wurde das Bleisalz daraus mit Alkohol gefällt und dann weiter verarbeitet.

Die derart gewonnene α -Sulfonormalcapronsäure diente als Ausgangsmaterial zu meinen weiteren Versuchen. Ich fand indess, dass es nicht zweckmässig ist, diese Sulfosäure mittels ihres Bleisalzes darzustellen, da beim Kochen der Lösung sich auch basische Salze bilden, welche in Wasser nicht löslich sind, somit mit dem Bleioxyd und anderen unlöslichen Bleisalzen verloren gehen. Ich glaube, dass zur Zerlegung des Ammonsalzes der Sulfosäure Barytwasser vortheilhafter benutzt werden kann, da erstens sich in diesem Falle keine basischen Salze bilden, und zweitens das α -sulfonormalcapronsäure Baryum aus seinen Lösungen mit Alkohol leicht rein abgeschieden werden kann.

Bei der Darstellung der α -Sulfonormalcapronsäure mit Hilfe des Bleisalzes erhielt ich aus 100 g α -Bromnormalcapronsäureäthylester 46.2 g α -Sulfonormalcapronsäure (d. i. auf α -Bromnormalcapronsäure

¹⁾ Strecker, Ann. der Chemie Bd. 140, 90 und Hemilian, Ann. der Chemie Bd. 176, 1.

²⁾ Aus normaler Gährungsapronsäure dargestellt.

berechnet = 53.1 g), somit ca. 53 pCt. der theoretisch aus α -Bromnormalcapronsäureäthylester erhältlichen Menge.

Die α -Sulfonormalcapronsäure bildet einen gelblichen Syrup, welcher nach langem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator oder Vacuum zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt; beim Stehen bräunt sie sich allmählich und zersetzt sich in geringem Maasse, sodass auch die Gegenwart freier Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Anfangs dachte ich, dass diese Bräunung resp. Zersetzung der α -Sulfonormalcapronsäure, sowie das Auftreten der freien Schwefelsäure davon herrühren, dass beim Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff ein Theil desselben zu Schwefelsäure oxydirt zurückbleibt. Indessen fand ich später, dass auch dann, wenn man das Baryumsalz als Ausgangsmaterial zur Darstellung der freien Säure benutzt und die Gegenwart freier Schwefelsäure dadurch eliminirt, dass man eine zur Zerlegung des Baryumsalzes ungenügende Menge anwendet, die Zersetzung der Sulfosäure sowie die Anwesenheit freier Schwefelsäure constatirt werden konnte.

In geringerem Maasse scheint sich diese Zersetzung auch dann einzustellen, wenn man die freie Säure auf dem Wasserbade eindampft.

Die α -Sulfocapronsäure ist hygroskopisch, und enthält ein Molekül Krystallwasser eingeschlossen. Sie löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und kaum in Aether. Die Analyse ergab folgendes Resultat¹⁾:

	gefunden		mittel	berechnet für $C_6H_{11}SO_5 + H_2O$
	I	II		
Krystallwasser bei 100°	8.65 pCt.,	—	8.65 pCt.,	8.41 pCt.
Schwefel	14.55 »	14.22 pCt.,	14.39 »	14.95 »
Kohlenstoff	33.32 »	33.50 »	33.41 »	33.64 »
Wasserstoff	6.50 »	6.60 »	6.55 »	6.54 »

Beim Erhitzen über 100° zersetzt sich die Säure schon, bei 110° verkohlt sie.

Das saure α -sulfonormalcapronsäure Ammon, $C_6H_{11}SO_5 \cdot NH_4 + H_2O$ entsteht beim Lösen der α -Sulfonormalcapronsäure in verdünntem Ammoniak, und bildet eingedampft einen Syrup mit gelblichem Stich, welcher nach langem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum oder im Exsiccator zu einer festen Masse erstarrt, ohne jedoch eine Krystallform beobachten zu lassen. Das Salz reagirt stark sauer, ist äusserst hygroskopisch, löst sich in Wasser sehr leicht und krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Bis 140° kann es ohne Zersetzung erhitzt werden; bei dieser Temperatur ver-

¹⁾ Ich bemerke, dass ich die Analyse immer mit einer aus einer anderen Darstellung herrührenden Substanz gemacht habe.

liert es $\frac{1}{4}$ Molekül Krystallwasser. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab:

	gefunden		mittel	berechnet für $C_6H_{11}SO_5 \cdot NH_4 + \frac{3}{4}H_2O$
	I	II		
Schwefel	13.79 pCt.,	13.79 pCt.,	13.79 pCt.,	14.12 pCt.
Ammoniak	8.07 »	—	8.07 »	7.50 »

Krystallwasserbestimmung:

	bei 140° getrocknet		mittel	berechnet für $C_6H_{11}SO_5 \cdot NH_4 + \frac{1}{4}H_2O$
	I	II		
Krystallwasser	2.40 pCt.,	1.96 pCt.,	2.19 pCt.,	2.11 pCt.

Man muss also annehmen, dass das bei 140° getrocknete Salz noch immer $\frac{3}{4}$ Mol. Krystallwasser einschliesst, was umso wahrscheinlicher wird, wenn man berücksichtigt, dass ähnliche Salze mit $\frac{1}{4}$ Mol. Krystallwasser nicht bekannt sind. Diese Umstände zwingen uns zu der Annahme, dass dieses Salz mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.

Das neutrale α -sulfonormalcapronsäure Ammon versuchte ich derart darzustellen, dass ich die freie Säure in concentrirtem Ammoniak löste und hierauf längere Zeit kochte. Auf diese Weise erhielt ich aber wieder das saure Ammonsalz. Ueber weitere Versuche soll in einer folgenden Mittheilung berichtet werden.

α -sulfonormalcapronsäures Calcium,
 $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Es wurde dargestellt, indem ich die wässrige Lösung der Säure mit Kalkmilch oder Kalkwasser übersättigte, dann aufkochte und den Ueberschuss des Kalkes mit Kohlensäure entfernte, hierauf die Lösung — behufs Vermeidung der Bildung basischer Salze — im Vacuum einengte.

Derart dargestellt krystallisirt das α -sulfonormalcapronsäure Calcium so schlecht, dass nicht einmal die Krystallform bestimmt werden kann. Besser entwickelte Krystalle erhielt ich indessen durch allmähliches Verdunsten an der Luft; sie scheinen aus rhombischen Blättern zu bestehen.

Das wasserfreie α -sulfonormalcapronsäure Calcium ist im Gegensatze zu den entsprechenden Strontium- und Baryum-Salzen hygroskopisch; auch in Wasser löst es sich leichter, als die letztgenannten Salze; aus seiner Lösung kann es durch Alkohol nicht abgeschieden werden. Bis 200° erhitzt zersetzt es sich nicht.

Die Analyse des krystallwasserfreien, getrockneten Salzes ergab:

	gefunden		mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ca$
	I	II		
Calcium	16.75 pCt.,	17.28 pCt.,	17.02 pCt.,	17.09 pCt.
Schwefel	—	13.62 »	13.62 »	13.67 »

Krystallwasserbestimmungen:

bei 140°	mittel	bei 160°	mittel
I. 7.65 pCt.	} 7.69 pCt.,	10.20 pCt.	} 10.43 pCt.
II. 7.72 »		10.65 »	
berechnet für			
$C_6H_{10}SO_5 \cdot Ca + H_2O$		$C_6H_{10}SO_5 \cdot Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$	
7.14 pCt.		10.34 pCt.	

Das neutrale α -sulfonormalcapronsaure Calcium krystallisirt also mit eineinhalb Molekülen Krystallwasser; hiervon verliert das Salz bei 140° ein Mol., der Rest entweicht bei 160°. Oberhalb 160° konnten nennenswerthe Verluste nicht constatirt werden.

Bestimmung der Löslichkeit: 100 g Wasser von 22 $\frac{1}{2}$ ° lösen 14.17 g wasserfreies Salz; es benöthigt also ein Theil des Salzes zu seiner Lösung 7.1 Theile Wasser von 22 $\frac{1}{2}$ °.

Dieses Salz zeigt schwach alkalische Reaction.

α -Sulfonormalcapronsaures Strontium, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Sr + \frac{1}{2}H_2O$, wurde aus der freien Sulfosäure und $Sr(OH)_2$ gerade so dargestellt, wie das Calciumsalz, aber mit dem Unterschiede, dass das fertige Salz aus seiner concentrirten wässrigen Lösung mit Alkohol ausgefällt wurde. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es an der Luft oder im Vacuum verdampft, in dünnen, wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehörigen, radial gruppirten Blättern, welche Doppelbrechung zeigen. Diese Krystalle sind dem Aeusseren nach dem Cholesterin sehr ähnlich.

In wasserfreiem Zustande zeigt das α -sulfonormalcapronsaure Strontium keine auffallende Hygroskopicität. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich, und kann bis 200° ohne Zersetzung erhitzt werden. Reaction: schwach alkalisch.

Das getrocknete wasserfreie Salz gab:

gefunden	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 \cdot Sr$
I	II	
Sr: 31.47 pCt.,	31.09 pCt.;	31.28 pCt.;
S: 11.65 »	11.60 »	11.63 »
		31.13 pCt.
		11.38 »

Krystallwasserbestimmungen:

bei 130°	mittel;	bei 200°	mittel.
I: 1.06 pCt.	} 1.12 pCt.;	2.36 pCt.	} 2.61 pCt.
II: 1.17 »		2.85 »	

berechnet für

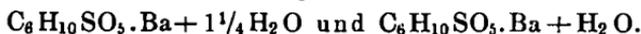
$C_6H_{10}SO_5 \cdot Sr + \frac{1}{4}H_2O$:	$C_6H_{10}SO_5 \cdot Sr + \frac{1}{2}H_2O$:
1.57 pCt.	3.10 pCt.

Das α -sulfonormalcapronsaure Strontium krystallisirt also mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, hiervon wird die Hälfte, das ist $\frac{1}{4}$ Mol. bei 130° , der Rest beim Erhitzen bis 200° abgegeben.

Löslichkeitsbestimmung:

100 g Wasser von 22° lösen $\left. \begin{array}{l} 13.65 \\ 13.70 \end{array} \right\}$ 13.18 g Salz, mithin ist ein Theil des Salzes im Mittel in 7.6 Theilen Wasser von 22° löslich.

α -sulfonormalcapronsaures Baryum:



Dieses Salz wurde ähnlich dem Strontiumsalz dargestellt. Es ist nicht hygroskopisch und kann aus der wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden werden; reagirt neutral und kann, ohne sich zu zersetzen, bis 200° erhitzt werden. In Wasser ist es bedeutend weniger löslich, als das Calcium- und Strontium-Salz. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in dünnen, radial gruppirten Nadeln. Die bisherigen Versuche ergaben Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt. Aus einer verdünnten Lösung gewonnene Krystalle zeigten nämlich einen Krystallwassergehalt von $1\frac{1}{4}$ Mol. Dieses Salz verliert den gesammten Krystallwassergehalt bei 130 – 135° . Hingegen enthalten die aus einer heiss gesättigten Lösung beim langsamen Abkühlen erhaltenen Krystalle, welche den ersteren dem Aussehen nach vollständig gleich sind, nur ein Molekül Krystallwasser.

Dieses Salz giebt indess sein Krystallwasser schwerer ab, indem bei 140° nur $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser, der Rest erst bei 180° entweicht.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	gefunden		mittel	berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_5 \cdot \text{Ba}$
	I	II		
Ba:	41.26 pCt.	41.65 pCt.	41.45 pCt.	41.38 pCt.
S:	9.58 »	9.35 »	9.47 »	9.66 »

Krystallwasserbestimmungen:

a) aus der verdünnten wässrigen Lösung gewonnene Krystalle:

	gefunden	mittel	berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_5 \cdot \text{Ba} + 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$
	bei 140°		
I:	6.91 pCt.	} 6.83 pCt.	} 6.37 pCt.
II:	6.66 »		

Dass diesem Salze in der That die Formel: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_5 \cdot \text{Ba} + 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ zukommt, zeigt auch noch die Baryum-Bestimmung; ich fand nämlich:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_5 \cdot \text{Ba} + 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$.	
Procente: Ba	38.75.
Gef. » »	39.18.

Ueber 140° konnte keine Gewichts-Abnahme mehr constatirt werden.

b) aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung erhaltene Krystalle ergaben:

bis 130° erhitzt	bis 200° erhitzt	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ba + H_2O$
$H_2O = 1.36$ pCt.	5.19 pCt.	5.16 pCt.

Dieses Salz verliert also, der Analyse nach zu urtheilen, bei 130° ungefähr $\frac{1}{4}$ Mol. seines Krystallwassers. Aus Mangel an Material konnte leider eine zweite Bestimmung nicht unternommen werden.

Löslichkeit: 100 g Wasser von 21° lösen $\left. \begin{matrix} 2.01 \\ 2.19 \end{matrix} \right\}$ 2.10 g wasserfreies Baryumsalz; es löst sich also ein Theil des Salzes in 47.6 Theilen Wasser von 21°.

α -sulfonormalcapronsaures Zink, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Zn + H_2O$, wurde aus der freien Säure durch Erwärmen mit $Zn(OH)_2$ dargestellt. Die derart erhaltene Lösung wurde vom überschüssigen $Zn(OH)_2$ abfiltrirt, und in Vacuum langsam verdampft. Auf diese Weise erhielt ich ein syrupförmiges Salz, welches im Vacuum oder im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer weissen, ein Molekül Krystallwasser enthaltenden, äusserst hygroskopischen Masse erstarrt.

Bei der näheren Untersuchung dieser Masse konnte indessen keine Krystallform wahrgenommen werden. Das Salz zeigt schwach alkalische Reaction, ist in Wasser sehr leicht löslich, und kann aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht abgeschieden werden; beim Verdunsten an der Luft erhält man ebenfalls ein syrupförmiges Salz.

Das trockene, wasserfreie Salz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_6H_{16}SO_5 \cdot Zn$.
Procente: Zn 25.09, S 12.35.
Gef. » » 25.86, » 12.78.

Nach dieser Analyse enthält das Salz geringe Verunreinigungen, wahrscheinlich infolgedessen, dass zu seiner Darstellung $Zn(OH)_2$ verwendet wurde, welches schwer rein erhalten werden kann.

Krystallwasserbestimmungen in der vacuumtrockenen Substanz:

bis 130° erhitzt	mittel	bis 200° erhitzt	mittel
I: 4.33 pCt.	} 4.50 pCt.	6.57 pCt.	} 6.42 pCt.
II: 4.68 »		6.26 »	

berechnet für

$C_6H_{10}SO_5 \cdot Zn + \frac{3}{4}H_2O$:	$C_6H_{10}SO_5 \cdot Zn + H_2O$:
4.90 pCt.	6.49 pCt.

Das Salz enthält also ein Molekül Krystallwasser; hiervon wird bei 130° $\frac{3}{4}$ Mol. Wasser abgegeben, der Rest erst beim

Erhitzen bis 200°. Löslichkeit: 100 g Wasser von 24° lösen:
 43.38 }
 43.40 } 43.39 g wasserfreies Salz; es löst sich also ein Theil des
 Salzes in 2.3 Theilen Wasser von 24°. Die Lösung geht mit grosser
 Wärmeentwicklung vor sich.

α -sulfonormalcapronsaures Cadmium, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Cd + H_2O$,
 wurde ebenfalls durch Auflösen von $Cd(OH)_2$ in der warmen Lösung
 der Sulfosäure dargestellt. Es reagirt neutral; durch Verdunstung
 an der Luft oder im Vacuum, sowie im Exsiccator über H_2SO_4 er-
 halten, bildet es einen Syrup, welcher über Schwefelsäure nach langem
 Stehen zu einer hygroskopischen festen weissen Masse erstarrt.
 Diese Masse schliesst ein Molekül Krystallwasser ein, ist
 in Wasser besonders leicht löslich, lässt sich aus der wässrigen
 Lösung durch Alkohol nicht abscheiden und erleidet über 140° erhitzt
 eine Zersetzung.

Das getrocknete wasserfreie Salz ergab bei der Analyse folgende
 Werthe:

	gefunden	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 \cdot Cd$
	I	II	
Cd:	36.65 pCt.,	36.04 pCt.;	36.35 pCt.;
			36.60 pCt.
C:	10.76 »	—	10.76 »
			10.45 »

Krystallwasserbestimmungen in der vacuumtrockenen Substanz:

bis 140° erhitzt	mittel	berechnet für $C_6H_{10}SO_5 \cdot Cd + H_2O$
I: 4.76 pCt. }	4.98 pCt.	5.55 pCt.
II: 5.20 » }		

Dieses Salz krystallisirt also mit einem Molekül
 Krystallwasser, welches bei 140° vollständig abgegeben wird.

Löslichkeit: 100 g Wasser von 20° lösen 84.53 g wasserfreies
 Salz; es löst sich somit ein Theil des wasserfreien Salzes in 1.2 Theilen
 Wasser von 20°. Die Lösung geht mit grosser Wärmeentwicklung
 vor sich.

Neutrales α -sulfonormalcapronsaures Silber, $C_6H_{10}SO_5 \cdot Ag_2$,
 wurde durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure mit Ag_2O
 und Verdampfen im Vacuum dargestellt. Es zeigt schwach alkalische
 Reaction, löst sich in Wasser ziemlich schwer, krystallisirt im
 Vacuum in mikroskopischen, gegen Licht sehr empfindlichen Warzen,
 ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich schon bei Temperaturen, die
 über 100° liegen.

Die Constitution der vorliegenden Säure ergibt sich aus dem
 Umstand, dass sie aus α -Bromnormalcapronsäure dargestellt wurde.