

erstarre und nur noch Spuren von Chlorid enthielt. Um diese letzten Spuren zu beseitigen, wurden die Krystalle aus wenig reinem, über Phosphorpentoxyd destillirtem Aether umkrystallisirt. In einer Kältemischung scheidet die ätherische Lösung das Cyanat in langen, spiessigen Nadeln aus.

Die nach dieser Reinigung chlorfreien Krystalle erwiesen sich der Analyse nach als reines Methylsulfonyl-isocyanat. Ausbeute: 5–6 g aus 100 g Methylsulfochlorid.

0.3776 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.3462 g Sbst.: 0.0800 g H₂O. — 0.2704 g Sbst.: 28.2 ccm N (16.2°, 723.8 mm). — 0.2205 g Sbst.: 23.7 ccm N (17°, 723.1 mm).

C₂H₃O₃NS. Ber. C 19.82, H 2.50. N 11.59.

Gef. » 19.99, » 2.12, 2.59, » 11.71, 12.04.

Methylsulfonylisocyanat krystallisirt in rhombischen Tafeln beim Erstarren des geschmolzenen Körpers und in spiessigen Nadeln aus einer concentrirten, stark abgekühlten, ätherischen Lösung. Schmp. 31°, Sdp. bei 10 mm Druck: 73.5–75°. Die Krystalle sind gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich und wirken sehr heftig auf Wasser und Alkohol ein.

Wie zu erwarten war, reagirt Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Methylsulfamid, welches aus der concentrirten wässrigen Lösung in kleinen farblosen Prismen vom Schmp. 88° (90° nach Duguet¹⁾) krystallisirt.

0.1298 g Sbst.: 0.3174 g SO₄Ba. — 0.1732 g Sbst.: 0.4208 g SO₄Ba.

CH₅O₂NS. Ber. S 33.68. Gef. S 33.60, 33.37.

348. O. C. Billeter: V. Entstehung von Anhydriden der Sulfonsäuren durch Einwirkung von Sulfochloriden auf cyansaures Silber.

(Eingegangen am 3. Mai 1905.)

Früher schon²⁾ habe ich betont, dass die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Sulfochloride, in Folge einer noch unaufgeklärten Reaction, welche möglicherweise der intermediären Bildung von Silber-salzen der Sulfonsäuren zuzuschreiben wäre, die Entstehung von Anhydriden der Sulfonsäuren veranlasse. Diese Anhydride wurden folgendermaassen isolirt.

¹⁾ Bull. Acad. roy. de Belgique 1902, 79.

²⁾ Diese Berichte 36, 1903 [3215].

A. Benzolsulfonsäure-anhydrid.

Wie früher¹⁾ geschildert wurde, wirken Benzolsulfochlorid und cyansaures Silber bei 140° heftig aufeinander ein: das Reactionsproduct wird mit über Phosphorpenoxyd destillirtem Aether ausge-laugt, das ätherische Extract vom Aether befreit und durch Destil-lation im Vacuum ein Gemisch von unverändertem Chlorid und Ben-zolsulfonylisocyanat abgetrennt. Es hinterbleibt eine dicke, braune Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer harten, blätterig-krystalli-nischen Masse erstarrt.

Dieser Rückstand wird nun grob zerrieben und mit siedendem reinem Aether extrahirt. Der grösste Theil wird vom Aether gelöst, unter Zurücklassung eines gelben harzigen Pulvers. Die ätherische Lösung wird eingeeengt und der Krystallisation überlassen. Es scheiden sich bald grosse, wasserhelle, centimeterlange Krystalle aus, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Aether gewaschen und durch noch-maliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das Anhydrid der Benzolsulfonsäure stimmen.

0.2923 g Sbst.: 0.5176 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.2274 g Sbst.: 0.4040 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.2530 g Sbst.: 0.4033 g SO₃Ba. — 0.2146 g Sbst.: 0.3140 g SO₄Ba.

C₁₂H₁₀O₅S₂. Ber. C 48.37, H 3.36, S 21.50.
Gef. » 48.31, 48.46, » 3.49, 3.36, » 21.90, 21.60.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab folgendes Re-sultat:

0.2654 g Sbst.: in 10.627 g Benzol. Erniedrigung: 0.488° (K = 50).
0.4934 » » » 10.627 » » » 0.753°.

Ber. M 298. Gef. M 306, 308.

Benzolsulfonsäureanhydrid schmilzt scharf bei 92° und destillirt unter 10 mm Druck unter starker Zersetzung bei 240°. Es ist in Chloroform, Benzol und in warmem Aether leicht löslich, weniger in kaltem Aether, woraus es in wohlausgebildeten, regulär erscheinenden Krystallen krystallisirt. Es zerfliesst an der Luft unter Bildung von Benzolsulfonsäure, aber bleibt merkwürdigerweise in kaltem Wasser lange Zeit unverändert. Einige Proben erhielten sich tagelang unter kaltem Wasser ohne Veränderung und lösten sich erst beim Erwärmen. Von Alkohol wird es sofort unter Wärmeentwicklung in Säure und Aethylester gespalten. Um die Natur des Anhydrids sicherzustellen, wurde sein Verhalten gegen Wasser und Alkohol noch quantitativ durch folgende Versuche verfolgt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1903 [690].

1.2866 g wurden an der Luft zerfliessen gelassen und die gebildete Säure titirt.

Ber. n.-KOH 8.63 ccm. Gef. n.-KOH 8.65 ccm.

1.0680 g wurden mit kochendem Wasser zersetzt und die gebildete Säure titirt.

Ber. n.-KOH 7.16 ccm. Gef. n.-KOH 7.05 ccm.

Die neutrale Lösung hinterlässt nach Abdampfen reines benzolsulfonsaures Kalium.

0.3245 g Sbst.: 0.1445 g SO_4K_2 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{SK}$. Ber. K 19.93. Gef. K 19.97.

Einige Gramm wurden mit Alkohol gespalten und die entstandene Lösung mit Natriumäthylat neutralisirt. Es fällt dabei ein krystallinisches Pulver heraus, dessen Abscheidung mittelst Aether vervollständigt wird und welches sich als benzolsulfonsaures Natrium erwies.

0.2381 g Sbst.: 0.0930 SO_4Na_2 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{SNa}$. Ber. Na 12.79. Gef. Na 12.77.

Die filtrirte Lösung wurde vom Aether und vom Alkohol grösstentheils durch Destillation befreit und der Rückstand einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure gelassen. Es hinterbleibt eine farblose bewegliche Flüssigkeit, welche, der Analyse nach, aus benzolsulfonsaurem Aethylester besteht.

0.1809 g Sbst.: 0.2242 g SO_4Ba . — 0.2359 g Sbst.: 0.2944 g SO_4Ba .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 17.24. Gef. S 17.03, 17.13.

Die wahre Natur des Benzolsulfonsäureanhydrids wurde lange nicht erkannt, weil seine Eigenschaften ganz verschieden von denen des von Abrahall¹⁾ beschriebenen und in Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie« aufgenommenen sind. Abrahall hatte sein Anhydrid durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf benzolsulfonsaures Silber und Extrahieren des Reactionsproducts mittels Chloroform dargestellt. Er beschreibt es als einen aus kleinen zerfliesslichen Nadeln bestehenden, bei 52° schmelzenden Körper, welcher sich in Wasser unter Wärmeentwicklung löst.

Dieselbe Reaction wurde auch von Hübner²⁾ studirt, welcher das Anhydrid aus einer ätherischen Lösung in grossen Krystallen erhalten hatte. Die Krystalle hatten sich aber von selbst im Laufe einiger Stunden unter Zersetzung wieder gelöst. Der Misserfolg von Hübner und der Irrthum von Abrahall erklären sich sehr leicht: Hübner hatte seinen Aether ungenügend, nur mit Natrium, gereinigt, und Abrahall hatte ohne Zweifel das gewöhnliche alkoholhaltige Chloroform des Handels angewendet. Daher hatte er statt des Anhydrids dessen Zersetzungsproduct, d. h. die freie Säure, in den Händen gehabt. Die freie Säure besitzt in der That annähernd die Eigenschaften des Anhydrids von Abrahall (cf. Krafft und Wilke, diese Berichte 33, 3207 [1900]).

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 26, 606.

²⁾ Ann. d. Chem. 223, 244.

Die Versuche von Hübner und Abrahall waren unterdessen im hiesigen Laboratorium wiederholt worden und von Hrn. Prof. O. Billeter sen., welcher den Versuch angestellt hatte und welcher mich während dieser Arbeit stets mit seinen Rathschlägen unterstützte, erhielt ich folgende Mittheilung: Molekulare Mengen von Benzolsulfoclorid und benzolsulfonsaurem Silber wurden zusammen einige Zeit bei 180° erwärmt und das Reactionsproduct mit über Phosphorpentoxyd destillirten Aether ausgezogen. Aus der concentrirten ätherischen Lösung krystallisirten grosse, wasserhelle, centimeterlange Krystalle, die scharf bei 92° schmelzen und mit dem mittels cyansaurem Silber dargestellten Anhydride völlig identisch sind.

Das Anhydrid von Abrahall muss also aus der Literatur gestrichen werden.

B. Methylsulfonsäure-anhydrid.

Wie in der voranstehenden Mittheilung gesagt ist, konnte aus dem Producte der Einwirkung von cyansaurem Silber auf Methylsulfoclorid kein analysenreines Methylsulfonsäureanhydrid isolirt werden, sondern nur ein Körper, der fast genau die Eigenschaften des synthetischen Anhydrides besitzt und sich ausserdem, wie das Benzolsulfonsäureanhydrid, mit unreinem Aether in Aethylester umwandelt. Wird nämlich das Product der heftigen Reaction von molekularen Mengen Methylsulfoclorid und cyansaurem Silber mit über Natrium destillirtem Aether ausgezogen, so hinterbleibt, nach Abdestilliren des Aethers, eine Flüssigkeit, welche bei 10 mm Druck ganz constant zwischen $85-86^{\circ}$ destillirt und aus methylsulfonsaurem Aethylester besteht.

0.1493 g Sbst.: 0.2767 g SO_4Ba . — 0.1161 g Sbst.: 0.2145 g SO_4Ba .

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 25.80. Gef. S 25.15, 25.40.

Der Ester bildet eine farblose, geruchlose und in Wasser beträchtlich lösliche Flüssigkeit, welche in der Siedehitze leicht durch Wasser verseift wird. Die Analyse des durch Neutralisation der Säure entstandenen Natriumsalzes ergab folgende Werthe.

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 19.51. Gef. Na 19.32, 19.45.

Um zu bestätigen, dass der bei 66° schmelzende Körper das Methylsulfonsäureanhydrid ist, war es noch nöthig, das Anhydrid synthetisch darzustellen, was sich leicht durch Einwirkung von Methylsulfoclorid auf methylsulfonsaures Silber bewerkstelligen liess.

Bevor ich jedoch zur Besprechung dieser Operation übergehe, möchte ich einige Bemerkungen über Methylsulfoclorid und Methylsulfonsäure vorausgehen lassen: Methylsulfoclorid wird, wie die andere Sulfocloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf methylsulfonsaures Natrium dargestellt.

Das gut getrocknete Salz wird nach und nach mit dem Phosphorpentachlorid versetzt, denn die Reaction würde sich sonst zu stürmisch gestalten. Nach beendigter Salzsäureentwicklung wird das Product nicht in Wasser gegossen, wie man es sonst mit den Sulfochloriden zu thun pflegt, da dies eine völlige Zersetzung des Methylsulfochlorids zur Folge hätte. Am besten wird das Reactionsproduct der Destillation im Vacuum unterworfen, so lange noch etwas übergeht, und das erhaltene Gemisch von Phosphoroxychlorid und Methylsulfochlorid mittelst einer Linnemann'schen Colonne fractionirt.

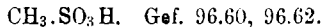
Reines Methylsulfochlorid siedet bei $161-161.5^{\circ}$ (730 mm). Sein specifisches Gewicht wurde von Mac Gowan¹⁾ annähernd zu 1.51 bestimmt. Die genauen specifischen Gewichte sind bei 18° und 25° :

$$D_4^{18} 1.48053, D_4^{25} 1.46973.$$

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, aber in der Siedehitze wird es dadurch leicht in Methylsulfonsäure und Salzsäure gespalten.

Die Methylsulfonsäure soll nach einer Angabe, die sich in Beilstein's Handbuch befindet, einen Syrup bilden, welcher sich oberhalb 130° zersetzt. Da ich im Besitze grösserer Mengen von Methylsulfochlorid war, entschloss ich mich, diese Angabe zu prüfen. Die wässrige, salzsäurehaltige, durch Zersetzung des Chlorids erhaltene Lösung von Methylsulfonsäure wurde auf dem Wasserbade so weit wie möglich abgedampft und der syrupöse Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 10 mm Druck gingen zuerst noch einige Tropfen Wasser über, und nachher destillirte die gesammte Säure bis auf den letzten Tropfen constant bei $167-167.5^{\circ}$ ohne die geringste Zersetzung. Die destillirte Säure löste sich ganz klar in Wasser, war chlorfrei und enthielt keine Spur Schwefelsäure, die im Falle einer Zersetzung sich hätte bilden können. Eine beginnende Zersetzung lässt sich durch Eintritt der Schwefelsäurereaction erst bemerken, wenn man den Druck so regulirt, dass die Säure zwischen $180-190^{\circ}$ destillirt. Die bei 167° destillirte Säure ist nicht wasserfrei, sondern enthält noch 3.40 pCt. Wasser.

1.5278 g Sbst. wurden durch 15.36 ccm n.-KOH neutralisirt und 1.2780 g durch 12.85 ccm.



Sie bildet eine wasserhelle, nicht sehr dünne, geruchlose Flüssigkeit, vom sp. Gew. $D_4^{18} = 1.4812$, welche sich in Wasser in allen Verhältnissen unter Wärmeentwicklung löst.

Aus der Säure wurde nun das Silbersalz durch Lösen von Silberoxyd in der verdünnten Säure dargestellt. Aus der eingeengten Lösung krystallisirte das methylsulfonsaure Silber in wasserfreien, farblosen, rhombischen, dem Silbernitrat ähnlichen Tafeln.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 280.

1.0006 g Sbst.: 0.7059 g AgCl.

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 53.16. Gef. Ag 53.10.

Das so gewonnene Silbersalz diente mir jetzt zur Darstellung des Methylsulfonsäure-anhydrids nach folgendem Verfahren.

In einem Fractionirkolben wurde unter Vermeidung von Feuchtigkeit ein Gemisch von 8 g Methylsulfochlorid und 17 g (Theorie 14 g) fein zerriebenem methylsulfonsaurem Silber drei Stunden im Oelbade auf 160° erhitzt und darauf der Destillation im Vacuum unterworfen. Nachdem Spuren von unverändertem Chloride entfernt waren, destillirten unter 10 mm Druck constant bei 138° 12 g (Theorie 12.2 g) einer Flüssigkeit, die in der Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der erstarrte Körper, welcher das erwartete Anhydrid bildete, wurde durch Krystallisation aus Aether, in welchem er in der Siedehitze leicht löslich ist, gereinigt. Durch Abkühlung der warm gesättigten Lösung krystallisirt das Anhydrid in kleinen Prismen, welche sich leicht zu gestreiften Platten vereinigen.

Methylsulfonsäureanhydrid schmilzt bei 71° , ist in kaltem Aether wenig, in siedendem Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Von Alkohol und heissem Wasser wird es sofort, von kaltem Wasser nur langsam gespalten. Es zerfließt an der Luft. Die wässrige Lösung enthält Methylsulfonsäure, welche titirt wurde.

0.9302 g Sbst. brauchten 10.72 g n.-KOH. Ber.: 10.77 cem.

0.3099 g Sbst.: 0.1558 g CO_2 , 0.1038 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 13.78, H 3.47.

Gef. » 13.71, » 3.64.

Chemisches Laboratorium der Akademie Neuchâtel (Schweiz).

349. T. Amenomija: Zur Kenntniss des Terpinen-nitrosits.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.)

(Eingegangen am 11. Mai 1905.)

Wie Harries¹⁾ gezeigt hat, reagirt das Mesitylnitrimin beim Erwärmen mit Salpetersäure unter Bildung einer Verbindung mit drei Stickstoffatomen. Es lag nahe, diese Reaction auf Nitrite der Terpenreihe auszudehnen. Inzwischen hat Wallach²⁾ das Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf α -Phellandrennitrit, welches von ihm schon früher³⁾ beobachtet wurde, genauer charakterisirt. Er fasst es als ein Trinitro-tetrahydrocymol der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ auf, Der Körper schmilzt bei $136-137^\circ$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 319, 230 [1901].

²⁾ Ann. d. Chem. 336, 20 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 313, 351 [1900].