

In einer systematischen Prüfung der Reaktionen zwischen Ferrisulfat und Alkali findet A. Krause<sup>25)</sup> unter anderen Ergebnissen, daß die entstehenden Niederschläge um so weniger  $\text{SO}_4$ -Ionen enthalten, je höher bei der Fällung die Hydroxyl-ionen-Konzentration gewählt wird. Der durch Alkali negativ aufgeladene Niederschlag hat kein Interesse an der Aufnahme weiterer negativer Gruppen.

Man sieht aus diesen Beispielen, daß die bei den Radio-elementen besonders einfach zu prüfenden Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung kleiner Substanzmengen auch für Fragen der allgemeinen Chemie mit Vorteil herangezogen werden können. Es bedarf aber naturgemäß noch eines größeren Versuchsmaterials, um zu erkennen, ob die beiden, oben formulierten Fällungs- und Adsorptionssätze wirklich Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen können, und ob nicht noch Faktoren wirksam sind, die ihre Anwendbarkeit in der einen oder an deren Richtung einschränken.

Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, August 1926.

---

### 315. F. Raschig und W. Prahl: Über das angebliche Oxy-methan-sulfonsaure Kalium von Max Müller.

(Eingegangen am 16. August 1926.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir dargetan, daß die vermeintlichen oxy-methan-sulfonsauren Salze von Glimm, sowie von Reinking, Dehnel und Labhardt die isomeren methylschwefelsauren Salze waren, und daß demnach ihr Dasein der Auffassung des Formaldehyd-Bisulfits als oxy-methan-sulfonsaures Salz nicht im Wege steht. Was aber der erste Entdecker der angeblichen Oxy-methan-sulfonsäure, Max Müller, im Jahre 1873 in der Hand gehabt hat, ließ sich nicht feststellen, da sein Originalpräparat uns damals noch nicht zugänglich war.

Nun ist uns vor kurzem durch Hrn. Prof. Wienhaus dieses Originalpräparat zugestellt worden, das sich in der Privatsammlung von Hrn. Geh. Rat Wallach befunden hatte. Es bestand aus mehreren gut ausgebildeten Krystallen im Gesamtgewicht von etwa 2 g, deren einer fast 1 cm im Quadrat maß. Sie befanden sich in einem wohlverschlossenen Präparaten-Gläschen, das zwei Schilder trug. Das eine, mit dem gedruckten Namen M. Müller zeigte nur noch völlig unleserliche Spuren einer Bleistift-Schrift, das zweite, mit dem gedruckten Namen H. Wienhaus lautete:  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{O}$ ? [Bariumsals (?) der] Oxy-methan-sulfosäure von Max Müller (Bonn) (s. Ber. 6, 1031 [1873]). Im Jahre 1920 von Geheimrat Wallach erhalten.

Der größte dieser Krystalle wurde zur kristallographischen Untersuchung aufgehoben, zur chemischen Untersuchung wurden nur die kleineren herangezogen. Es stellte sich sogleich heraus, daß nicht ein Barium-, sondern ein Kaliumsalz vorlag, ein Irrtum, der augenscheinlich beim Abschreiben der verwischten Aufschrift entstanden ist. Der Kalium-Gehalt lag aber dem für oxy-methan-sulfonsaures  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{K}$  bzw. methylschwefelsaures Kalium  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{K}$  berechneten sehr nahe.

0.0916, 0.0838 g Subst.: 0.0533, 0.0493 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{CH}_3\text{O}_4\text{SK}$ . Ber. K 26.03. Gef. K 26.11, 26.40.

---

<sup>25)</sup> A. Krause, Z. a. Ch. 148, 265 [1925].

<sup>1)</sup> B. 59, 859 [1926]; A. 448, 280.

Da es aber, wie ein Versuch zeigte, durch Erhitzen mit Salzsäure nicht gespalten wurde, konnte es keines dieser beiden Salze sein. Eine Verbrennung bestätigte das.

20.070 mg Sbst.: 9.070 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

CH<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SK. Ber. C 7.99, H 2.01. Gef. C 12.32, H 1.73.

Das Salz enthält also nicht auf 1 Atom Kalium 1 Atom Kohlenstoff, sondern auf 2 Atome Kalium 3 Atome Kohlenstoff. Ein oxy-methan-sulfonsaures Salz kann also nicht vorliegen; man wird vielmehr zur Vermutung gedrängt, daß das Müllersche Salz das Kaliumsalz der Disulfonsäure einer Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen ist. Der Analyse nach muß noch Sauerstoff außerhalb der Sulfongruppen an den Kohlenstoff gebunden sein, und um die Funktion dieses Sauerstoffes zu ergründen, wurde die Substanz mit Hydrazin in Reaktion gebracht. 0.0428 g des Müllerschen Salzes wurden in Wasser gelöst. Die Lösung wurde nach Zusatz eines Tropfens Hydrazin-Hydrat im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand hatte danach um 0.0022 g zugenommen. Er wurde jetzt mit verd. Salzsäure aufgekocht, mit Natriumacetat versetzt und das abgespaltene Hydrazin mit Jod titriert. Verbrauch 5.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. J. Die Rechnung ergibt, daß 1 Mol. Hydrazin von 298 g des Müllerschen Salzes aufgenommen wurde, wobei 0.93 Mol. Wasser abgespalten wurden. Das Müllersche Salz ist also das Kaliumsalz einer Disulfonsäure einer Verbindung von drei Kohlenstoffatomen, von denen eines ein Carbonyl-Sauerstoffatom trägt, d. h. es ist das Kaliumsalz einer Aceton-disulfonsäure.

Auf dieses Ergebnis stimmen auch die Analysenzahlen.

Ber. für Aceton-disulfonsaures Kalium, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>: C 12.23, H 1.37, K 26.56.

Gef. für Müllersches Salz: C 12.32, H 1.73, K 26.11, 26.40.

Gewicht des Moleküls 294.37, aus der Hydrazin-Aufnahme ber. 298.

Es kam nun darauf an, dieses Salz, das bisher nicht beschrieben wurde, aus Aceton darzustellen und mit dem Müllerschen Salz zu vergleichen. Müller gibt an, daß es nicht gelänge, das oxy-methan-sulfonsaure Kalium zu erhalten, wenn man Schwefelsäure-anhydrid auf unverdünnten Methylalkohol einwirken ließe. Hierbei träte mehr als eine Sulfongruppe in das Molekül des Methylalkohols ein. Ein so erhaltenes Salz beschreibt er als oxy-methan-disulfonsaures Kalium. Es krystallisiere in konzentrisch gruppierten Nadeln und sei charakterisiert durch ein schwer lösliches, gleichfalls in Nadeln krystallisierendes Bariumsalz, das man aus der sehr verdünnten Lösung des Kaliumsalzes nach Zusatz von Bariumchlorid erhalte. Wenn man dagegen den Methylalkohol vorher stark mit Schwefelsäure verdünne und dann 2 Mol. Schwefeltrioxyd hineindestilliere, so erhalte man nach dem Verkothen der gebildeten Schwefelsäure-ester eben das oxy-methan-sulfonsaure Salz.

Müller wird also in seinem Sulfurierungsgemisch Aceton oder ein Derivat davon gehabt haben, das ihm das aceton-disulfonsaure Salz lieferte. Wir versuchten daher, nach diesen Angaben Müllers Aceton zu der Aceton-disulfonsäure zu sulfurieren, aber bis jetzt ohne Erfolg. Unsere Arbeitsweise war im wesentlichen folgende: In einem mit Rührwerk und Thermometer versehenen, in einer Kältemischung stehendem Kolben wurden Aceton oder Gemische von Aceton mit Methylalkohol mit Schwefelsäure vermischt und dann entweder Oleum zugetropft oder Schwefeltrioxyd hineindestilliert. Es ergab sich, daß, wenn die Temperatur nicht über 20° stieg, in der Haupt-

sache die schon bekannte<sup>2)</sup> Aceton-trisulfonsäure entstand. Wurde die Schwefeltrioxyd-Menge verringert, so verringerte sich die Menge der entstandenen Aceton-trisulfonsäure, ohne daß Disulfonsäure an ihre Stelle getreten wäre. Nahm man dagegen das Sulfurierungsgemisch nach Zugabe des Schwefeltrioxyds aus der Kältemischung heraus, so stieg die Temperatur in einigen Stunden auf 40–60° an, und es war jetzt im wesentlichen die noch nicht beschriebene Aceton-tetrasulfonsäure neben Methan-disulfonsäure darin zu finden. Beide Säuren bildeten sich auch ohne Erwärmung, wenn größere Überschüsse an Schwefeltrioxyd in das Gemisch von Aceton und Schwefelsäure destilliert wurden. Es gelang aber niemals, trotzdem die Verhältnisse der Reagenzien untereinander, die Reihenfolge ihres Zusammengebens, die Temperatur, die Dauer der Einwirkung usw. in weitestem Maße verändert wurden, die Aceton-disulfonsäure zu finden. Indessen waren diese Versuche, über die wir bei anderer Gelegenheit eingehender berichten werden, nicht ganz erfolglos. Denn es war eine Bestätigung der Richtigkeit des bisher eingeschlagenen Weges, als in der Aceton-tetrasulfonsäure wohl zweifellos die „Oxy-methan-disulfonsäure“ Müllers wiedererkannt wurde.

Das Kaliumsalz der Aceton-tetrasulfonsäure krystallisiert ebenso wie es Müller für sein oxy-methan-disulfonsaures Kalium angibt, in konzentrisch gruppierten Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Im Kaliumgehalt, von dem Müller anscheinend allein sich hat leiten lassen, stehen sich beide ziemlich nahe. Das unbekannt oxy-methan-disulfonsaure Kalium enthielt 29.14% K, das aceton-tetrasulfonsaure Kalium enthält 29.47% K. Charakteristisch für die Aceton-tetrasulfonsäure ist ihr fast unlösliches Bariumsalz, das aber aus einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes nach Zusatz von Bariumchlorid doch in millimeter-langen Nadeln gut krystallisiert, langsam herauskommt, genau wie es Müller für sein oxy-methan-disulfonsaures Barium angibt. Die Löslichkeit dieses Salzes ist so gering, daß eine heiß-gesättigte Lösung mit Schwefelsäure eine ganz schwache Trübung gibt, während die kalt-gesättigte damit völlig klar bleibt.

Da die Aceton-disulfonsäure durch Sulfurieren von Aceton nicht zu erhalten war, wurde sie aus Dichlor-aceton dargestellt. Das Dichlor-aceton wurde durch Chlorierung von Aceton in Gegenwart von Marmor nach Fritsch<sup>3)</sup> erhalten. Die völlige Trennung des symmetrischen vom asymmetrischen Dichlor-aceton gelang leicht durch 2-maliges Fraktionieren in einer mit Glasringen gefüllten Kolonne. Das so gewonnene Dichlor-aceton wurde mit neutraler Kaliumsulfid-Lösung umgesetzt. Hierbei zeigt das *asymm.* Isomere einen eigenartigen Reaktionsverlauf, über den demnächst berichtet werden wird. Das *symm.* Dichlor-aceton dagegen geht glatt in die *symm.* Aceton-disulfonsäure über.

Zur Darstellung des *symm.* aceton-disulfonsauren Kaliums werden 127 g (1 Mol.) *symm.* Dichlor-aceton mit ca. 850 ccm. (2.12 Mol.) einer 2.5-n/1<sub>1</sub> K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (1 ccm = 50 n/1<sub>10</sub>-Jod) übergossen. Unter kräftigem Schütteln erwärmt sich die Lösung, das Dichlor-aceton schmilzt, vermindert sich zusehends und ist nach wenigen Minuten starken Schüttelns verschwunden. Die Temperatur ist auf 60–80° gestiegen, und die Lösung fängt an, Krystalle abzuscheiden, die sich während des Abkühlens erheblich vermehren. Das Absaugen des erkalteten Gemisches liefert etwa 250 g feuchtes, rohes *symm.* aceton-disulfonsaures Kalium, das nach dem Kochen mit etwas Tierkohle und 2-maligem Umkrystallisieren rein und weiß ist.

0.2272 g Sbst. : 0.1324 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Ber. K 26.56. Gef. K 26.15.

<sup>2)</sup> Delépine, C. r. **133**, 877; Bl. [3] **27**, 12.    <sup>3)</sup> A. **279**, 315.

Schon der Augenschein zeigt, daß dieses Salz mit dem Müllerschen „oxy-methan-sulfonsauren Kalium“ identisch ist. Vor allem zeigt es die von Müller betonte hervorragende Krystallisierfähigkeit. Es gelingt bei einiger Vorsicht leicht, Krystalle von über 5 cm Durchmesser und über 50 g Gewicht zu erzielen. Es erschien uns aber doch nötig, durch eine genaue krystallographische Untersuchung beider Salze, die sich chemisch völlig gleich verhalten, ihre Identität zu bestätigen.

Hr. Dr. Emil Ernst, Privatdozent für Mineralogie und Petrographie in Heidelberg, hatte die Freundlichkeit, sich dieser Aufgabe zu unterziehen, wofür ihm auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei. Er bestimmte die krystallographischen und optischen Eigenschaften des größten Krystalls des Müllerschen Präparates und einiger von uns dargestellter Krystalle des aceton-disulfonsauren Kaliums und erklärte beide rhombisch-holoedrisch krystallisierenden Körper auf Grund seiner Befunde, die er in der Zeitschrift für Krystallographie zu veröffentlichen beabsichtigt, für identisch.

Damit ist bewiesen, daß Müller an Stelle der Salze der Oxy-methan-sulfonsäure die der *symm.* Aceton-disulfonsäure in Händen hatte, die er vermutlich durch Sulfurieren von Aceton oder aceton-haltigem Methylalkohol an Stelle des vermuteten reinen Methylalkohols erhalten hat. Wahrscheinlich hat er, was bei dem Stande der Technik im Jahre 1873 nicht Wunder nehmen kann, aceton-haltigen Methylalkohol sulfuriert. Unter welchen besonderen Umständen aber Müller gerade zur Aceton-disulfonsäure gelangte, konnte noch nicht festgestellt werden. Vielleicht liegt nur ein Zufallsergebnis vor, wie aus dem Umstande zu entnehmen ist, daß Müller selbst erklärt, die Reaktion gehe leicht weiter zur angeblichen Oxy-methan-disulfonsäure, in Wirklichkeit Aceton-tetrasulfonsäure; und möglicherweise ist es Müller selbst später nicht mehr gelungen, die Aceton-disulfonsäure, also die von ihm vermutete Oxy-methan-monosulfonsäure, zu bekommen. So würde sich auch sein weiteres Stillschweigen in diesen Fragen erklären.

---

### 816. W. Ipatiew und G. Rasuwajew: Hydrierung von Salzen aromatischer Säuren unter Druck. (II. Mitteilung).

(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß beim Hydrieren von Natriumbenzoat in geringer Menge Benzol und Hexahydrobenzol entstehen. Beim Hydrieren des mandelsauren Natriums unter denselben Bedingungen bilden sich viel größere Mengen Kohlenwasserstoff, während die Ausbeute an Phenyl-essigsäure 40% nicht übersteigt. Ein wesentlicher Unterschied in der Hydrierung der Salze dieser beiden Säuren besteht darin, daß aus der Mandelsäure sich in erster Linie Phenyl-essigsäure bildet, die dann in Gegenwart des gleichzeitig entstandenen Wassers weitere Hydrierung erleidet. Um den Einfluß des Wassers bei der Hydrierung der Salze zu erforschen, wurde eine ganze Reihe paralleler Hydrierungsversuche mit den trocknen Salzen und mit ihren Lösungen durchgeführt.

---

<sup>1)</sup> B. 59, 306 [1926].