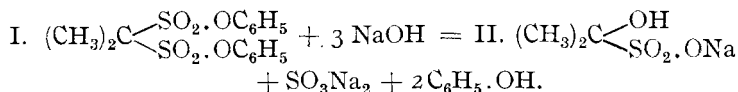


Aus der Fraktion 230—280° ließ sich nach dem Verseifen eine amorphe Säure (3.25 g) isolieren, die in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig spielend leicht löslich, in Benzin und Wasser aber unlöslich war. Sie konnte nicht in krystallinische Form gebracht werden, entfärbte alkalische Permanganat-Lösung und schmolz unscharf bei 50—55°. Ihr Natriumsalz fällt aus einer verdünnten wäßrigen Lösung auf Zusatz von wenig überschüssiger Natronlauge in gallertigen Flocken aus. Die Zusammensetzung der Säure weist auf eine  $\alpha,\beta$ -Dibenzyl-zimtsäure (1.2.4-Triphenyl-buten-2-carbonsäure-3) hin.

#### 244. G. Schroeter: Über die chemische Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite (II. Mitteil.<sup>1)</sup>; bearbeitet in Gemeinschaft mit M. Sulzbacher).

[Aus d. Chem. Institut d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 16. Juni 1928.)

In der ersten Mitteilung wurde durch vollständigen analytischen Beleg erneut nachgewiesen, daß aus Dimethyl-methionol (I) beim Erhitzen mit Laugen im Überschuß infolge hydrolytischer Spaltung neben Phenol die Salze der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure (II) und der schwefligen Säure entstehen:

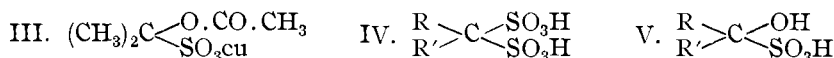


In einer neueren Arbeit<sup>2)</sup> haben Raschig und Prahl den quantitativen Verlauf dieser Spaltung betreffs der schwefligsauren Salze zwar bestätigt, aber bezweifelt betreffs der  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsauren Salze, die sie nur schwer in reinem Zustande erhalten konnten. Unsere wiederholt in kleinem und in größerem Maßstabe ausgeführten Versuche haben aber durchweg den praktisch quantitativen Verlauf der obigen Reaktion ergeben, und wir erklären den Umstand, daß Raschig und Prahl z. B. das  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaure Barium nicht alsbald in reinem Zustande erhalten haben, damit, daß diese Forscher zur Spaltung nicht reinen, sondern technischen Baryt verwendet haben, der bekanntlich Beimengungen, besonders Bariumchlorid, enthalten kann, welches letztere sich bei der Leichtlöslichkeit des Barium-isopropylsulfonates mit diesem in den Mutterlaugen anreichert und die Analysenresultate natürlich stark beeinflußt. Eine Chlorprobe im Rohsalz hätte Raschig und Prahl auf diesen Umstand aufmerksam machen müssen, was aber offenbar unterblieben ist. Statt dessen haben die genannten Autoren ein Verfahren der Reinigung des unreinen Barium-isopropylsulfonates über das Kupfersalz eingeschlagen, welches sie durch doppelte Umsetzung des Ba-Salzes mit Kupfervitriol herstellten. Schon dieses Verfahren ist nicht praktisch, man fällt besser das Barium quantitativ mit Schwefelsäure, also in saurer Lösung aus, und neutralisiert mit frisch gefälltem Kupferoxyd die erhaltene Lösung der freien  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure. Auf diesem Wege haben wir aus unserem reinen Barium-oxyisopropyl-sulfonat alsbald

<sup>1)</sup> B. 59, 2341 [1926].

<sup>2)</sup> B. 61, 179 [1928].

quantitativ das grüne Kupfersalz der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure von der Formel  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3]_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$  in kristallisiertem Zustande erhalten und dieses Salz ebenso wie das Ba-Salz z. B. aus wasser-haltigem Aceton bzw. Alkohol umkristallisieren können. Raschig und Prahl dagegen haben versucht, ihr Kupfersalz aus Eisessig umzukristallisieren. Dabei geht aber Folgendes vor sich: Das Kupfersalz ist in Eisessig sehr schwer löslich, bei längerem Kochen geht zwar alles in Lösung, das Salz wird aber in der tertiären Hydroxylgruppe acetyliert, und man erhält das farblose, aus Aceton gut umkristallisierbare Cu-Salz der  $\alpha$ -Acetoxyisopropyl-sulfonsäure (III). Damit ist ein neuer Beweis für das Zutreffen unserer Formulierung erbracht, und die Ursachen der unbefriedigenden Erfolge von Raschig und Prahl bei Versuchen zur Reindarstellung der Salze der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure sind aufgeklärt<sup>3)</sup>.

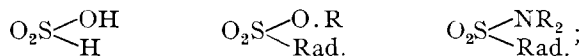


Da aber die hier vorliegende Spaltungsreaktion wichtig genug für eine eingehendere Untersuchung ist, haben wir uns noch weiter damit beschäftigt. Es war zur Aufklärung der Phasen der Reaktion zu ermitteln, ob bei der Alkali-Einwirkung zunächst eine normale Verseifung der Dialkyl-methionole und Dialkyl-methionide zu den Dialkyl-methionsäure-Salzen  $\text{R}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{Me})_2$  eintritt, und dann weiter eine der Alkalischmelze der Sulfonsäuren zu Phenolen vergleichbare Abspaltung einer  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe als Sulfit erfolgt, oder aber, ob die Abspaltung der einen Sulfogruppe bei den Dialkyl-methionolen und Dialkyl-methioniden selbst durch eine anomale Verseifung vor sich geht. Die Versuche haben die Richtigkeit der letzteren Auffassung ergeben: Wenn man Dialkyl-methionole oder Dialkyl-methionide mit der nur 2 Äquivalenten entsprechenden Menge Alkali erhitzt, so erhält man neben den  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäure-Salzen, zuweilen sogar fast einzig, Salze der Dialkyl-methionsäuren, von denen wir die Dimethyl-, die Methyl-äthyl- und die Methyl-allyl-methionsäure (IV,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ ) hergestellt haben. Diese Säuren erweisen sich als ebenso beständig gegen Erhitzen mit überschüssigem Alkali wie die Methionsäure selber und die Monoalkyl-methionsäuren; die Dialkyl-methionsäuren sind also durchaus nicht leicht spaltbar. Mit überschüssigem Alkali tritt aber, wie beim Dimethyl-methionol, so auch beim Dimethyl-, Methyl-äthyl- und Methyl-allyl-methionid überwiegend die Spaltung in die Salze der  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren (V) ein, also  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure,  $\alpha$ -Oxy-methyl-äthyl-methan-sulfonsäure und  $\alpha$ -Oxy-methyl-allyl-methan-sulfonsäure ein.

Wir haben diesen letzteren Prozeß oben als anomale Verseifung bezeichnet, was erörtert werden muß. Die Sulfonsäure-arylester und Sulfon-

<sup>3)</sup> Siehe l. c. Welche anderen Umwandlungsprodukte freilich Raschig und Prahl aus ihrem offenbar sehr unreinen Kupfersalz noch erhalten haben, können wir nicht entscheiden. Wir vermuten, daß bei der von ihnen eingeschlagenen weiteren, verwickelten Behandlung sich aus dem  $\alpha$ -acetoxyisopropyl-sulfonsauren Salz noch isopropenyl-sulfonsaures Salz  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(:\text{CH}_2)\cdot\text{SO}_3\text{Cu}$  infolge Abspaltung von Essigsäure gebildet haben mag, wofür die w. u. zu referierende Umwandlung von Derivaten der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure in solche der Isopropenyl-sulfonsäure Anhaltspunkte gibt.

säure-alkylanilide sind als neutrale Ester und Alkyl-anilide der asymmetrischen schwefligen Säure zu betrachten, entsprechend den Formulierungen:



im allgemeinen sind die sauerstoff- und stickstoff-haltigen Gruppen lockerer gebunden, als die mit Kohlenstoffbindung am Schwefel haftenden Radikale (Rad.); bei der Verseifung werden daher im allgemeinen die ersteren Gruppen hydrolytisch abgespalten. Unter besonderen Bedingungen aber können sich die Verhältnisse umkehren<sup>4)</sup>, d. h. die Haftenergie der an S gebundenen Kohlenstoffradikale ist geringer als die der sauerstoff- und stickstoff-haltigen Reste; dann werden jene zuerst „verseift“, und man erhält Salze der Schwefligestersäuren und Schwefligamidsäuren, die, nachdem die erste Verseifung die Bindungsverhältnisse geändert hat, ihrerseits der völligen Verseifung zu Salzen der schwefligen Säure und Phenolen bzw. Aminen anheimfallen. Das letztere ist nun bei den Dialkyl-methioniden und Dialkyl-methionolen der Fall, entsprechend folgender Formulierung der einzelnen Verseifungsphasen dieser Körper:

1.  $\text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{NaOH} = \text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{array} + \text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5,$
2.  $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH},$
3.  $\text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{array} + \text{NaOH} = \text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{Na} \end{array} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}; \text{ und}$
1.  $\text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} =$   
 $\text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{array} + \text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array},$
2.  $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{NaOH} = \text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa} + \text{HN} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array},$
3.  $\text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{array} + \text{NaOH} = \text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{Na} \end{array} + \text{HN} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}.$

Somit ist der Vorgang der Bildung von Sulfiten und Salzen der  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren aus den Dialkyl-methionolen und Dialkyl-methioniden in erster Phase auf die Annahme zurückgeführt, daß die tertiären Gruppen  $-\text{R}_2\text{C} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$  und  $-\text{R}_2\text{C} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  am Kohlenstoff verhältnismäßig wenig valenzkräftig sind und daher eine zweite  $\text{SO}_2 \cdot \text{OR}$ - oder  $\text{SO}_2 \cdot \text{NR}_2$ -Gruppe nicht sehr fest binden. Diese Haftenergie ist aber nicht nur abhängig von der Valenz am tertiären C-Atom, sondern auch von der chemischen Natur der damit verbundenen Atomgruppen, deren Bindungsvermögen offenbar bei den freien Dialkyl-methionsäuren größer ist als bei den Dialkyl-methionolen und Dialkyl-methioniden; daher werden die letzteren an der C-S-Bindung hydrolytisch gespalten, die ersteren aber nicht.

Wir haben uns weiter angelegen sein lassen, die Hydroxylgruppen in den von uns dargestellten  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren noch spezialanalytisch

<sup>4)</sup> vergl. z. B. auch die sehr leicht erfolgende Spaltung der 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure durch Anilin in schweflige Säure und Anilino-naphthochinon (B. 38, 3685 [1905]).



welcher Körper nach dem weiter oben gegebenen Schema der Dimethylmethionid-Verseifung auch ein Zwischenprodukt dieser Verseifung sein muß. In diesem  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure-äthylanilid (X) wurde nun die alkoholische HO-Gruppe nach der bekannten Zerewitinoffschen Methode<sup>7)</sup> mittels Magnesiummethylbromids quantitativ bestimmt und ergab die der Theorie entsprechenden Werte.

Wenn hiernach außer Zweifel gestellt ist, daß die Salze der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure, der  $\alpha$ -Oxy-methyl-äthyl-methan-sulfonsäure und der  $\alpha$ -Oxy-methyl-allyl-methan-sulfonsäure (s. o. II und V) völlig verschieden sind von den Bisulfit-Verbindungen des Acetons, Methyl-äthyl-ketons und Methyl-allyl-ketons, und damit der allgemeine Schluß gezogen werden muß, daß die Bisulfit-Verbindungen der Aldehyde und Ketone strukturell nicht als  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren bzw. deren Salze betrachtet werden dürfen, wie Raschig und Prahl glaubten<sup>8)</sup>, so entsteht die Frage, welches die Struktur der Schwefligsäure-Verbindungen der Aldehyde und Ketone ist. Wir stimmen mit Raschig und Prahl darin überein, daß die von v. Pechmann<sup>9)</sup> und später von Knövenagel<sup>10)</sup> u. a. vorgeschlagene, eine Zeit lang bevorzugte Formulierung dieser Bisulfite als Sauerstoff-Ester der Schwefligsäure, entsprechend dem Schema  $R_2C(OH).O.SO_2Na$ , nicht haltbar ist, und verweisen auf die von Raschig und Prahl hierfür angeführten Gründe. Dann aber ist eine unitäre Formulierung für diese Substanzen nach den bisherigen Gepflogenheiten<sup>11)</sup> nicht mehr möglich, sondern sie sind als „Polymoleküle“ zu betrachten<sup>12)</sup>. Da bekannt ist, daß Aldehyde und Ketone mit  $SO_2$  Molekular-Verbindungen geben, kann angenommen werden, daß diese sehr labilen, dimolekularen Verbindungen mit Wasser zu beständigeren Trimolekülen der Formel  $(R_2C:O)$ ,  $(SO_2)$ ,  $(HO.H)$  zusammentreten, die den Charakter starker einbasischer Säuren haben, wie für die Schwefligsäure-Verbindungen der Aldehyde und Ketone nachgewiesen ist<sup>13)</sup>. Soweit diese Trimoleküle nicht dissoziiert sind, treten die Charaktere der einzelnen isolierten Bestandteile nicht mehr hervor, weil ihre Molekular-Valenzen, welche die chemischen Eigenschaften in erster Linie bedingen, im Polymolekül gegenseitig abgesättigt sind. Hieraus ist erklärlich, daß die nicht dissoziierten Aldehyd- und Keton-Bisulfite nicht, wie Schwefligsäure und deren Derivate, mit Jod reagieren, und auch die sonstigen Eigenschaften dieser Trimoleküle sind aus der obigen Formulierung erklärbar. Die Reaktion des Formaldehyd-Bisulfits mit Phenol oder mit Acetessigester z. B. ist u. E.

<sup>7)</sup> B. **40**, 2023 [1907], **58**, 713 [1925].

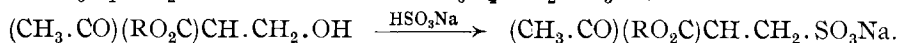
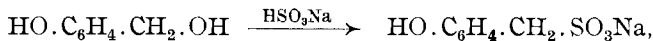
<sup>8)</sup> Dies bestätigt und erweitert nur unsere schon in früheren Jahren gemachten Feststellungen. Es ist daher irreführend, wenn in dem vielgebrauchten Buch „Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 20. Aufl., herausgegeben von H. Wieland [1927]“ auf S. 193 der Satz steht, daß Raschig sicher entschieden hat, daß die Bisulfit-Verbindungen sich von Carbinol-sulfonsäuren ableiten.

<sup>9)</sup> B. **28**, 2832 [1895]. <sup>10)</sup> B. **37**, 4060 [1904].

<sup>11)</sup> Die von Hinsberg vertretene dipolare Anordnung der Valenzen am Schwefelatom würde allerdings weitere Strukturisomeren zulassen, aber diese Annahme führt bei weiterer Durchdenkung u. E. zu uferlosen Folgerungen (vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **93**, S. 305ff. [1916]).

<sup>12)</sup> vergl. meine Ausführungen über Polymoleküle (B. **49**, 2697 [1916], **52**, 2224 [1919], **53**, 1917 [1920]), die durch die neuere chemische Forschung an Boden gewonnen haben. <sup>13)</sup> Arbb. Reichs-Gesundheits-Amt **21**, 180, **26**, 231.

so zu erklären, daß der Formaldehyd, aus dem Trimolekül durch Dissoziation nascierend, mit Phenol oder Acetessigester die reaktionsfähigen Methanol-Verbindungen  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3\cdot\text{CO})(\text{RO}_2\text{C})\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  gibt, die im Entstehungszustande alsbald mit dem gleichfalls nascierenden Natriumbisulfite beständige  $\omega$ -Sulfonsäuren liefern:



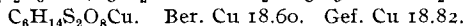
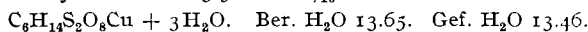
Ein Versuch, das ganze umfangreiche Gebiet der Umsetzungen der Aldehyd- und Keton-Bisulfite von dem oben entwickelten Gesichtspunkte aus zu erschöpfen, würde bei der gebotenen Kürze zu weit führen. Wir behalten uns jedoch vor, an Hand weiteren experimentellen Materials auf die noch zu erörternden Fragen einzugehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Kupfersalze der $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure und $\alpha$ -Acetoxyisopropyl-sulfonsäure.

Der in der ersten Mitteilung (I. c.) beschriebenen Methode der Darstellung des Dimethyl-methionols haben wir nichts hinzuzusetzen; die von Raschig und Prahl (I. c.) empfohlenen Modifikationen unserer Methode halten wir nicht für Verbesserungen. Die Spaltung des Dimethyl-methionols muß mit reinem, chlor-freiem Baryt vorgenommen werden, das  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaure Barium erhält man in der berechneten Menge durch Eindampfen der ursprünglichen Mutterlauge alsbald in analysenreinem Zustande, man kann es aber auch aus 60-proz. Alkohol umkrystallisieren, es bildet dann kleine Prismen. 2.1 g dieses Ba-Salzes werden in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure gefällt, die klar filtrierte Lösung der freien Sulfonsäure mit frisch gefälltem, sorgfältig gewaschenem Kupferoxyd neutralisiert und die grüne Lösung eingedampft; es wurden 2 g Kupfersalz erhalten, die, obschon gleichfalls analysenrein, aus wasser-haltigem Aceton umkrystallisiert oder aus alkoholischer Lösung mit Äther umgefällt wurden. Das Salz ist mit Krystallwasser grün, wasser-frei fast farblos:

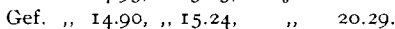
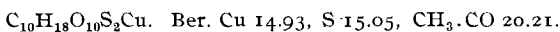
0.2488 g verloren bei  $80^\circ$  im Vakuum 0.0335 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1857 g (wasser-frei) brauchten bei Titration mit KJ-Thio-sulfat 5.50 ccm  $n_{10}$ -Thio-sulfat.



Das Cu-Salz der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure ist in wasser-freiem Zustande in Eisessig auch beim Erwärmen schwer löslich:

1.4 g wasser-freies Salz  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3]_2\text{Cu}$  lösten sich in 50 ccm Eisessig nach 3—4-stdg. Kochen; beim Erkalten schieden sich nach einiger Zeit 0.5 g farblose Krystalle aus, der Rest wurde durch Eindampfen der Lösung im Vakuum erhalten; Gesamtausbeute 1.5 g. Beide Fraktionen erwiesen sich bei der Analyse identisch als acetoxy-isopropyl-sulfonsaures Kupfer  $[\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}_3]_2\text{Cu}$ . Das farblose Salz wurde aus Aceton, in dem es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert und bildet farblose Prismen; es ist wasser-frei:

0.1152 g brauchten bei Titrat. mit KJ-Thio-sulfat 2.7 ccm  $n_{10}$ -Thio-sulfat. — 0.2072 g Subst. 0.2300 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1908 g gaben nach Verseifung mit 20-proz. Lauge 0.054 g Essigsäure.



Die freie  $\alpha$ -Acetoxyisopropyl-sulfonsäure erleidet leicht Selbst-verseifung: 0.5 g acetoxyisopropyl-sulfonsaures Kupfer wurde in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, beim Abdestillieren des Wassers von der von CuS abfiltrierten Lösung ging mit den H<sub>2</sub>O-Dämpfen Essigsäure über, nach deren Entfernung der Kolbenrückstand mit Baryt neutralisiert und völlig eingedampft wurde; es resultierten 0.48 g reines  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaures Barium.

0.1400 g Sbst.: 0.0784 g SO<sub>4</sub>Ba. — C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ba. Ber. Ba 32.95. Gef. Ba 33.05.

## 2. Isopropenyl-sulfonsäurechlorid und $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäurechlorid und deren Alkyl-anilide.

a) Isopropenyl-sulfochlorid: 1.83 g getrocknetes  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaures Natrium wurden mit 5.2 g Phosphorpentachlorid (Überschuß) versetzt und schließlich kurze Zeit im Ölbad bis auf 120° erwärmt, die verflüssigte Mischung dann auf Eis gegossen, nach Zersetzung der Phosphorchloride mit Äther abgetrennt, getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Das gebildete Chlorid ging unter 17 mm zwischen 90—100° über und bildete ein farbloses, die Schleimhäute stark reizendes Öl, welches fast reines Isopropenyl-sulfochlorid ist:

0.1048 g verbrauchten nach Verseifung mit Wasser 15.37 ccm  $n_{10}$ -NaOH und 7.72 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>Cl. Ber. Mol.-Gew. 140.5. Gef. Mol.-Gew. 136.3, 135.8.

Das gleiche Chlorid erhält man auch, wenn  $\alpha$ -Methoxyisopropyl-sulfonsäure bzw. deren Na-Salz mit PCl<sub>5</sub> wie oben behandelt und das Produkt dann destilliert wird.

b) Isopropenyl-sulfonsäure-methylanilid: Isopropenyl-sulfonsäurechlorid wurde in Benzol-Lösung mit etwas mehr als 2 Äquiv. *N*-Methyl-anilin einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und die Lösung dann zur Entfernung des gebildeten Methyl-anilin-Chlorhydrates und überschüssigen Methyl-anilins mit salpetersaurem Wasser ausgeschüttelt; die wäßrige Lösung enthielt der Titration zufolge die berechnete Menge Cl'. Die Benzol-Lösung hinterließ nach Trocknen und Einengen das Sulfonsäure-methylanilid als gelbliches, in der Eiskälte erstarrendes Öl; durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man das Isopropenyl-sulfonsäure-methylanilid, CH<sub>3</sub>.C(:CH<sub>2</sub>).SO<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, in farblosen Nadelchen oder Stäbchen vom Schmp. 58—59°, die in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform leicht, in Petroläther und Wasser sehr schwer löslich sind. Dem Schmelzpunkt, der Krystallform und den Löslichkeits-Verhältnissen zufolge ist dieser Körper identisch mit der Substanz, welche Autenrieth (s. S. 1619) aus Propan- $\alpha,\beta$ -disulfochlorid mit Methyl-anilin erhalten hat:

5.165 mg Sbst.: 10.830 mg CO<sub>2</sub>, 2.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S. Ber. C 56.84, H 6.20. Gef. C 57.2, H 6.22.

c)  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäurechlorid: Zur Gewinnung dieses Chlorides wurde zuerst das Ba-Salz der Sulfonsäure mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure umgesetzt und die Lösung der freien Sulfonsäure zur Trockne gebracht; es darf nicht bei zu hoher Temperatur getrocknet werden, weil sonst kleine Mengen SO<sub>2</sub> entweichen, hauptsächlich aber wahr-

scheinlich ein „ $\alpha$ -Sulfonylid“<sup>14)</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{O} - \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 - \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , entsteht, das

freilich mit Wasser größtenteils die  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäure regeneriert. Die vorsichtig getrocknete Säure aber gibt mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  in Chloroform-Lösung das Oxy-sulfonsäurechlorid als gelbliches Öl mit den weiter unten beschriebenen Eigenschaften.

Bequemer arbeitet man zur Gewinnung des Chlorids in folgender Art: 1.3 g wohlgetrocknetes  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaures Natrium werden mit 0.9 g  $\text{PCl}_5$  (1 Mol.) innig vermengt und das sich allmählich verflüssigende Gemenge nach mehrstündigem Stehen bei gelinder Wärme mit Eiswasser digeriert, bis das verbleibende Öl phosphor-frei ist, dieses mit Äther aufgenommen, scharf getrocknet und der Äther verdunstet; es wurden so 1.1 g  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfochlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ , als hellgelbes, dickflüssiges, zu Tränen reizendes Öl erhalten:

0.2415 g verbrauchten nach Zersetzung mit Wasser 30.3 ccm  $n_{10}$ -NaOH und 15.15 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ . Ber. Mol.-Gew. 158.6, Gef. Mol.-Gew. 159.4, 159.4.

d)  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure-äthylanilid: 3 g  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäurechlorid werden mit 5.1 g *N*-Äthyl-anilin unter Verdünnung mit 5 ccm Benzol versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler erwärmt, wobei das sich bildende Äthyl-anilin-Chlorhydrat größtenteils auskrystallisiert. Nach Absaugung des letzteren und Ausschüttelung der Benzol-Lösung mit salpetersaurem Wasser, sowie Trocknung mit  $\text{CaCl}_2$  hinterläßt die Benzol-Lösung das Äthyl-anilid als langsam erstarrendes Öl; Ausbeute 4.5 g. Das  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure-äthylanilid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , ist leicht löslich in Alkoholen, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Ligroin und Petroläther; es wurde aus 90-proz. Methylalkohol umkrystallisiert und so in hexagonalen Tafeln vom Schmp. 44.5—45° erhalten:

0.1204 g Sbst.: 0.1142 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1331 g Sbst.: 6.98 ccm N (23°, 763 mm). — 0.1818 g Sbst. gaben mit  $\text{CH}_3\cdot\text{MgBr}$  in amyliätherischer Lösung 19.4 ccm  $\text{CH}_4$  (20°, 747 mm). — 0.2353 g Sbst.: 23.51 ccm  $\text{CH}_4$  (21°, 765 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$ . Ber. S 13.18, N 5.76, OH 6.99. Gef. S 13.02, N 6.07, OH 7.46, 7.12.

Bei Aufarbeitung der beiden letzten Analysen wurde das Oxyisopropyl-sulfonsäure-äthylanilid quantitativ wiedergewonnen.

3. Spaltung des Dimethyl-methionols mit nur 1 Mol. Baryt. 3.56 g Dimethyl-methionol (10 MM.), in 15 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 3.2 g (10 MM.) reinem Krystall-Baryt, in 10 ccm Wasser gelöst, im Bombenrohr 14 Stdn. auf 220° erhitzt; der ungelöste Teil ergab bei Extraktion mit heißem Alkohol 1.17 g unverändertes Dimethyl-methionol (32.86%) und 1.4 g Bariumsulfid,  $\text{SO}_3\text{Ba}$ . Von der wäßrigen, neutral reagierenden Lösung wurden Wasser und das gebildete Phenol abdestilliert und die auf 20 ccm konzentrierte Lösung mit 20 ccm Alkohol versetzt. Dadurch wurden 0.2 g eines in Blättchen krystallisierenden B $\bar{a}$ -Salzes erhalten, das sich als dimethyl-methionsaures Barium,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ , erwies.

0.1340 g (getrocknet) Sbst.: 0.0915 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 40.45. Gef. Ba 40.18.

<sup>14)</sup> vergl. A. 415, 64 ff. [1918].



Weitere Analysen und Versuche mit diesem Salz s. w. u. Die wäßrig-alkoholische Mutterlauge wurde eingeengt und hinterließ einen krystallinischen, mit Sirup durchsetzten Rückstand, der nach Digerieren mit absol. Alkohol 0.9 g  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaures Barium ergab.

0.1084 g Sbst. (mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ): 0.0605 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.2193 g Sbst. (mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  verschmolz.) 0.2446 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba}$ . Ber. Ba 33.05, S 15.42. Gef. Ba 32.84, S 15.31.

Der in Alkohol gelöste Teil ist wahrscheinlich ein „Sulfonylid“, denn er gibt beim Erwärmen mit Baryt noch weitere Mengen Ba-Salz der Oxyisopropyl-sulfonsäure. Das Gesamtergebnis dieses Versuches ist also, daß ein Teil des Dimethyl-methionols unangegriffen bleibt, ein Teil zu Dimethyl-methionsäure und Phenol verseift, der Rest aber in gewöhnlicher Weise in Schwefligsäure und  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure gespalten wird, wobei letztere, da sie nicht mehr genügend Baryt zur Neutralisation vorfindet, bei der hohen Temperatur z. T. in ein Lactid (Sulfonylid) übergeht. Während aber die Dimethyl-methionole, wie dargetan, mit überschüssigem Baryt nur die Sulfit-Spaltung geben, erhält man aus den Dialkyl-methioniden mit Baryt in jedem Falle beide Verseifungen nebeneinander, nur die relativen Mengen können durch die verwendete Alkalimenge beeinflußt werden. Bei den Dialkyl-methionolen ist also die Sulfit- $\alpha$ -Oxysulfonat-Spaltung die bevorzugte.

#### 4. Spaltung des Dimethyl-methionids mit Baryt.

a) Mit 1 Mol. Baryt: 4.1 g Dimethyl-methionid,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , (10 MM.) wurden mit 3.2 g reinem Krystall-Baryt (10 MM.) nebst 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 16 Stdn. im Bombenrohr auf  $210^\circ$  erhitzt, der ausgeschiedene Niederschlag und das Filtrat wurden mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit HCl gefällt. Es wurden so 2.2 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat erhalten und aus der ätherischen Mutterlauge 1.2 g (29%) unverändertes Dimethyl-methionid, Schmp.  $132^\circ$ , isoliert. Der weiße Niederschlag enthielt, neben Silicaten aus dem Glas, 0.11 g Bariumsulfid. Aus dem noch schwach alkalisch reagierenden, wäßrigen Filtrat wurden Reste von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{CO}_2$  ausgefällt, dann wurde auf 10 ccm konzentriert und mit 20 ccm Alkohol das dimethyl-methionsaure Barium,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ , in Krystallblättchen abgeschieden; Ausbeute 2.3 g. Das Salz wurde durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und bildete dann glänzende Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser:

1.0754 g verloren bei  $140^\circ$  0.1026 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1394 g (wasser-freie) Sbst. (mit Schwefelsäure): 0.0963 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1347 g (wasser-freie) Sbst. (nach Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ): 0.1863 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  9.59. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  9.54.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 40.45, S 18.88. Gef. Ba 40.65, S 18.99.

Aus den wäßrig-alkoholischen Mutterlaugen konnten kleine Mengen  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonat, entsprechend der geringen Menge gefundenen  $\text{SO}_3\text{Ba}$  (s. o.) erhalten werden. Die Methionat-Verseifung war also in diesem Falle die bei weitem überwiegende.

Die Beständigkeit der Dimethyl-methionsäure gegen Alkali beweist folgender Versuch: 1.65 g dimethyl-methionsaures Barium wurden mit 3 g Krystall-Baryt und 15 ccm Wasser 17 Stdn. im Bombenrohr auf  $220^\circ$  erhitzt. Das dimethyl-methionsaure Barium wurde danach beim Aufarbeiten quantitativ wiedergewonnen, es hatte sich weder Sulfit noch Sulfat gebildet.

b) Mit Baryt-Überschuß: 4.1 g Dimethyl-methionid wurden mit 10 g Krystall-Baryt nebst 20 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 14 Stdn. auf 210° erhitzt; der Rohrinhalt, mit Äther extrahiert, ergab mit HCl 2.8 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat und 0.4 g (10%) unverändertes Dimethyl-methionid. Der anorganische Niederschlag enthielt 0.93 g SO<sub>3</sub>Ba. Die wäßrige, von überschüssigem Baryt mit CO<sub>2</sub> befreite Lösung wurde auf 8 ccm eingengt und mit 16 ccm Alkohol gefällt; so wurden 1.7 g dimethyl-methionsaures Barium, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O, in weißen Nadeln erhalten.

0.4378 g Sbst. verloren bei 150° 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g (wasser-freie) Sbst.: 0.0984 g SO<sub>4</sub>Ba.

Ber. H<sub>2</sub>O 9.59, Ba 40.45. Gef. H<sub>2</sub>O 9.34, Ba 40.44.

Die wäßrig-alkoholischen Mutterlaugen wurden völlig eingedampft, der Rückstand aus Alkohol mit einigen Tropfen Wasser umkrystallisiert; so wurden 1.1 g α-oxyisopropyl-sulfonsaures Barium erhalten.

1.1049 g Sbst. (mit Schwefelsäure): 0.6243 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ba. Ber. Ba 33.05. Gef. Ba 33.22.

Das molare Verhältnis von Dimethyl-Ba-methionat- zu Oxyisopropyl-sulfonat-Spaltung ist also bei überschüssigem Baryt etwa 4:6.

#### 5. Spaltung des Methyl-äthyl-methionids mit Baryt.

a) Mit 1 Mol. Baryt: 4.2 g (10 MM.) Methyl-äthyl-methionid, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C[SO<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, nach Vorschrift<sup>15)</sup> hergestellt, und 3.2 g reiner Krystall-Baryt (10 MM.) wurden in 15 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser 16 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurden erhalten: 2.8 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat, 0.2 g unverändertes Methyl-äthyl-methionid, 0.06 g SO<sub>3</sub>Ba, ferner durch Fällen der konz. wäßrigen Lösung mit Alkohol 3.4 g methyl-äthyl-methionsaures Barium, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba, das nach Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol silberglänzende, breite Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser bildet, von denen das eine jedoch leicht an der Luft entweicht.

0.2948 g (frisch bereitete) Sbst. bei 150°: 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.4030 g Sbst. (nach 2-tägigem Stehen an der Luft) bei 150°: 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.2225 g (wasser-freie) Sbst. (mit Schwefelsäure): 0.1465 g SO<sub>4</sub>Ba. — 0.1786 g Sbst. (nach Schmelzen mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 0.2401 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. 3 H<sub>2</sub>O 13.26, 2 H<sub>2</sub>O 9.25. Gef. 3 H<sub>2</sub>O 13.37, 2 H<sub>2</sub>O 9.58.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba. Ber. Ba 38.85, S 18.13. Gef. Ba 38.74, S 18.46.

Auch die Methyl-äthyl-methionsäure ist gegen Erhitzen mit Alkali beständig: 1.18 g methyl-äthyl-methionsaures Barium wurden mit 2 g Baryt und 10 ccm Wasser 10 Stdn. auf 230° erhitzt; beim Aufarbeiten war weder Sulfat noch Sulfit nachzuweisen, sondern das unveränderte Salz mit der charakteristischen Krystallform und dem richtigen Ba-Gehalt (ber. Ba 38.85, gef. Ba 38.93) wurde quantitativ wiedererhalten.

Die Mutterlaugen vom Methyl-äthyl-methionat enthielten nur kleine Mengen eines Sirups, der nach seinem Verhalten wahrscheinlich ein „Sulfonylid“ der Oxy-sulfonsäure (s. o. und w. u.) entsprechend den kleinen Mengen gefundenen Bariumsulfits war. Die Spaltung war also zum weit überwiegenden Teil in der Methionat-Richtung verlaufen.

b) Mit überschüssigem Baryt: 4.2 g Methyl-äthyl-methionid und 10 g Krystall-Baryt (rein) wurden mit 15 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser

<sup>15)</sup> vergl. A. 418, 234.

16 Stdn. auf  $210^{\circ}$  erhitzt. Das Ergebnis nach Trennung wie oben war: 2.9 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat, 0.2 g Unverändertes, 1.27 g  $\text{SO}_3\text{Ba}$ , 1.3 g methyl-äthyl-methionsaures Barium,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  (ber.  $\text{H}_2\text{O}$  13.26%, Ba 38.85%; gef.  $\text{H}_2\text{O}$  13.40%, Ba 38.65%), und aus den wäßrig-alkoholischen Endlaugen wurde als Rückstand nach Reinigung des letzteren durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem einige Tropfen Wasser zugesetzt waren, 1.3 g  $\alpha$ -oxy-methyl-äthyl-methan-sulfonsaures Barium,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{Ba}$ , in kleinen Krytsallen erhalten.

0.1992 g Sbst. (mit Schwefelsäure): 0.1056 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.2402 g Sbst. (nach Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ): 0.2568 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba}$ . Ber. Ba 30.96, S 14.45. Gef. Ba 31.19, S 14.68.

Das molare Verhältnis von Dialkyl-methionat- zu Oxy-sulfonat-Spaltung ist also bei diesem Versuch etwa 4:7.

### 6. Spaltung des Methyl-allyl-methionids mit Baryt.

a) Mit 1 Mol. Baryt: Methyl-allyl-methionid,  $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}_2)\text{C}[\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , wurde nach der bereits veröffentlichten<sup>16)</sup> Vorschrift mit guten Ausbeuten dargestellt. 4.36 g (10 MM.) Methyl-allyl-methionid und 3.2 g Baryt (10 Mol.) gaben nach 20-stdg. Erhitzen mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser auf  $220^{\circ}$  bei üblicher Aufarbeitung: 0.45 g Unverändertes, 2.45 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat, 1.41 g  $\text{SO}_3\text{Ba}$ . Die neutral reagierende wäßrige Lösung ließ nach Konzentrieren auf 15 ccm auf Zusatz von 30 ccm Alkohol 0.95 g methyl-allyl-methionsaures Barium,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{C}(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, glänzenden Nadeln fallen.

0.1108 g Sbst. verloren bei  $150^{\circ}$  0.0144 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1150 g (wasser-freie) Sbst. (mit Schwefelsäure): 0.0730 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.0776 g Sbst. (nach Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ): 0.1002 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.88. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  12.99.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 37.57, S 17.54. Gef. Ba 37.35, S 17.73.

Auch diese Dialkyl-methionsäure ist durchaus alkali-beständig: 0.42 g methyl-allyl-methionsaures Barium, 1 g Baryt und 10 ccm Wasser wurden 16 Stdn. auf  $220^{\circ}$  erhitzt; es war keine Sulfid- oder Sulfat-Bildung nachzuweisen, das gesamte Ba-Salz wurde unverändert wiedergewonnen.

Die wäßrig-alkoholischen Mutterlaugen vom ausgefallenen Methionid hinterließen mit Sirup durchsetzte Krystalle, die beim Digerieren mit absol. Alkohol 0.8 g  $\alpha$ -oxy-methyl-allyl-methan-sulfonsaures Barium,  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ , gaben, die nach Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol kleine Krystalle bildeten; auffallend ist der Krystallwasser-Gehalt dieses Salzes, den die Bariumsalze anderer  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren nicht haben.

0.4880 g Sbst. verloren bei  $150^{\circ}$  0.0509 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4220 g (wasser-freie) Sbst. (mit Schwefelsäure): 0.2090 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1620 g Sbst. (nach Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ): 0.1637 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  10.36. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  10.43.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba}$ . Ber. Ba 29.37, S 13.71. Gef. Ba 29.15, S 13.88.

Der oben erwähnte, dem Ba-Salz beigemengte, in absol. Alkohol lösliche Sirup war barium-frei, gab aber bei Kochen mit Barytwasser noch 0.6 g des obigen Salzes der  $\alpha$ -Oxy-methyl-allyl-methan-sulfonsäure (Ba-Gehalt nach Trocknen 29.17%, ber. 29.37%). Da der Sirup nicht sauer reagierte,

<sup>16)</sup> A. 418, 231, 234.

