

Über die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren.

Von **Rudolf Andreasch**,

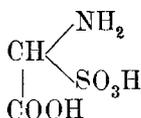
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. Maly.)

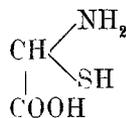
(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1886.)

In einer früheren Abhandlung¹ habe ich auf das Interesse hingewiesen, das eine Amidothioglycolsäure als nächst niedrigeres Homologe des Cysteins bieten würde; doch gelang es mir nicht, durch Reduction der Isonitrosothioglycolsäure zu dem gewünschten Körper zu gelangen. Da die Chloride der Sulfonsäuren durch nascirenden Wasserstoff in die entsprechenden Thiosäuren umgewandelt werden, so schien auf Grundlage dieser Reaction ein Weg zur Synthese einer Amidothioglycolsäure gegeben zu sein, indem man, von einer Amidoessigsulfonsäure ausgehend, dieselbe mit Hilfe ihres Chlorides in die Thiosäure überführen könnte:



Amidoessigsulfonsäure



Amidothioglycolsäure

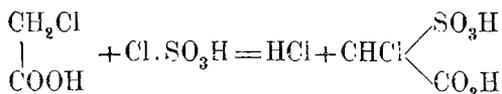
Ich habe in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt, welche aber, wie gleich vorwiegend erwähnt werden soll, keineswegs zu dem erstrebten Ziele führten.

¹ Monatshefte f. Chemie VI, 821.

Darstellung der Chloressigsulfonsäure. $\text{CHCl} \begin{cases} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$

Als Ausgangspunkt für meine Versuche wählte ich die Chloressigsulfonsäure, die durch Einwirkung von Ammoniak zunächst in eine Amidoessigsulfonsäure übergeführt werden sollte.

Die Chloressigsulfonsäure wurde von Rathke¹⁾ bei der Einwirkung von Kaliumsulfit auf Trichloressigsäure erhalten und in Form ihres prächtig krystallisirenden Kaliumsalzes abgetrennt. Dieser Weg schien aber bei der verhältnissmässig geringen Ausbeute zur Darstellung grösserer Mengen von Chloressigsulfonsäure nicht geeignet, und ich versuchte daher die Einwirkung von Chlorsulfonsäure (Sulfuryloxychlorid) auf Monochloressigsäure, wobei folgende Reaction erwartet werden konnte:



25 Grm. Chloressigsäure wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure in einem Kölbchen am Rückflusskühler, dessen Ende durch ein Schwefelsäureventil abgeschlossen war, langsam am Wasserbade erhitzt. Die Masse verflüssigte sich rasch und entwickelte sehr regelmässig Ströme von Salzsäure; als die Einwirkung nachliess, wurde im Paraffinbade auf 140—150° bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Der Kolbeninhalt stellte dann eine honigdicke, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die zur Zersetzung von noch vorhandener Chlorsulfonsäure in Wasser gegossen wurde. Zur Entfernung der Salzsäure wurde am Wasserbade eingeengt, der rückständige Syrup mit viel Wasser vermischt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und heiss filtrirt. Der am Filter bleibende Rückstand, mehrere Male mit kochendem Wasser ausgezogen, bestand nur mehr aus Baryumsulfat und etwas kohlen-saurem Baryt. Die vereinigten Filtrate setzten nach dem Eindugen und Abkühlen weisse, krystallinische Krusten eines Barytsalzes ab, das abgepresst und umkrystallisirt ein blendend weisses

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 161. 166.

krystallinisches Pulver oder locker zusammenhängende Krusten bildete, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Aus den Mutterlaugen konnte durch weiteres Eindampfen und mehrtägiges Stehen noch eine weitere Menge des Salzes gewonnen werden; bei zu starker Concentration krystallisirten andere Barytsalze aus, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Das Barytsalz erwies sich als chlor- und schwefelhaltig, und wenn somit auch kaum ein Zweifel obwalten konnte, dass man es mit chloressigsulfonsaurem Baryt zu thun hatte, so gab die Analyse doch anfangs insoweit nicht stimmende Zahlen, als sowohl der Baryt- wie der Chlorgehalt für die berechnete Formel zu gering ausfielen. Das lufttrockene Salz verlor selbst beim Erhitzen auf 220—230° nichts an Gewicht, so dass ein Krystallwassergehalt ausgeschlossen schien.

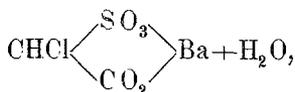
Erst eine vollständige Analyse überzeugte mich, dass das Salz doch Krystallwasser enthält, welches aber erst beim Erhitzen auf 250—260° entweicht, wobei dann gleichzeitig die Substanz sich zu zersetzen beginnt.

Die Analysen wurden mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen ausgeführt:

- I. 0·254 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·180 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·10585 Grm. Baryum.
- II. 0·358 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter im Platintiegel nach Piria-Schiff etc. 0·148 Grm. Chlorsilber und 0·0092 Grm. Silber = 0·03963 Grm. Chlor und 0·256 Grm. Baryumsulfat = 0·03519 Grm. Schwefel.
- III. 0·2475 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·176 Grm. Baryumsulfat = 0·1035 Grm. Baryum.
- IV. 0·28825 Grm. gaben beim Fällen mit Schwefelsäure 0·202 Grm. Baryumsulfat = 0·11879 Grm. Baryum.
- V. 0·368 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·267 Grm. Baryumsulfat = 0·03671 Grm. Schwefel.
- VI. 0·2685 Grm. gaben, wie oben behandelt, 0·191 Grm. Baryumsulfat = 0·02626 Grm. Schwefel und 0·1045 Grm. Chlorsilber + 0·014 Grm. Silber, entsprechend 0·0284 Grm. Chlor.

- VII. 0·343 Grm. lieferten 0·243 Grm. Baryumsulfat = 0·1429 Grm. Baryum.
 VIII. 0·418 Grm. gaben im Bajonnetrohr mit chromsaurem Blei verbrannt 0·113 Grm. Kohlensäure und 0·039 Grm. Wasser, entsprechend 0·03082 Grm. C und 0·0043 Grm. H.
 IX. 0·220 Grm. gaben, nach Piria-Schiff mit Ätzkalk erhitzt, in der Lösung der Schwefelwasserstoff durch Eisenoxydsulfat gefällt etc. 0·096 Grm. Ag Cl = 0·02374 Grm. Chlor.

Diese Zahlen führen zur Formel



wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

		Berechnet	
C ₂	24	7·33	
H ₃	3	0·94	
Cl	35·5	10·84	
Ba	137	41·83	
S	32	9·77	
O ₆	96	29·31	
	Mol. = 327·5	100·00	
Gefunden			
	I	II	III
C ₂ ...	—	—	—
H ₃ ..	—	—	—
Cl...	—	11·07	—
Ba ..	41·67	—	41·82
S ...	—	9·83	—
O ₆ ...	—	—	—
	IV	V	VI
C ₂ ...	—	—	—
H ₃ ..	—	—	—
Cl...	—	—	11·19
Ba ..	41·67	—	—
S ...	—	9·98	9·78
O ₆ ...	—	—	—
	VII	VIII	IX
C ₂ ...	—	7·37	—
H ₃ ..	—	1·04	—
Cl...	—	—	10·79
Ba ..	41·67	—	—
S ...	—	—	—
O ₆ ...	—	—	—

Krystallwasserbestimmung. 0·352 Grm. verloren bei 250 bis 260° 0·020 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5·50%	5·68%

Zum Vergleiche habe ich auch nach der Methode von Rathke chloressigsulfonsaures Kalium dargestellt und dasselbe durch Eindampfen mit Chlorbaryumlösung in das schwer lösliche Barytsalz übergeführt; es stimmte mit dem oben beschriebenen in allen Eigenschaften und auch in der Zusammensetzung überein, wie die folgenden Analysen zeigen:

- I. 0.286 Grm. gaben 0.202 Grm. Barymsulfat, entsprechend 0.11879 Grm. Baryum.
 II. 0.360 Grm. gaben 0.259 Grm. Baryumsulfat = 0.03561 Grm. Schwefel und 0.150 Grm. Chlorsilber + 0.0052 Grm. Silber, entsprechend 0.0388 Grm. Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Ba	41.83	41.53%
S	9.77	9.89
Cl	10.84	10.78

In Alkohol ist das Barytsalz vollkommen unlöslich; in heissem Wasser ist es verhältnissmässig leicht löslich. Eine genaue Bestimmung der Löslichkeit ergab:

- I. 33.976 Grm. einer bei 17.5° C. gesättigten Lösung hinterliessen 0.8095 Grm. Salz.
 II. 9.275 Grm. der bei 100° gesättigten Lösung liessen beim Verdampfen 0.448 Grm. Salz im Rückstande.

Es braucht daher 1 Theil Salz 40.97 Theile Wasser von 17.5° oder 19.704 Grm. Wasser von 100° zur Lösung.

Verdünnte Salz- oder Salpetersäure nehmen das Salz sehr leicht auf; neutralisirt man diese Lösung, so fällt es wieder unverändert aus. Trocken erhitzt, bleibt das chloressigsulfonsaure Baryum unverändert bis 240°; erst darüber beginnt gleichzeitig mit dem Entweichen des Krystallwassers eine langsame Zersetzung; noch stärker erhitzt, entwickelt es lauchartig riechende Dämpfe und hinterlässt ein durch Kohle schwarz gefärbtes Gemenge von Chlor- und Schwefelmetall.

Wird das Salz in saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, die Flüssigkeit eingeengt und mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich nach Kurzem schwer lösliches essigsulfonsaures Baryum aus. (Berechnet für $C_2H_2SO_3$ Ba + H_2O 46.76, gefunden 46.52% Ba.)

Zur Darstellung der freien Chloressigsulfonsäure wurde das Barytsalz mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zerlegt, das Filtrat zur Bindung der Schwefelsäure mit etwas Bleicarbonat gekocht, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit eingedampft. Der zurückbleibende, stark saure Syrup erstarrte bei mehrtägigem Verweilen unter der Luftpumpe zu einer hygroscopischen, aus concentrisch angeordneten Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Weitere Salze der Chloressigsulfonsäure. Das Kaliumsalz, $C_2HClK_2SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Neutralisation der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz erhalten, wurde schon von Rathke beschrieben. Hervorzuheben ist das grosse Krystallisationsvermögen dieser Substanz; wenn man über etwas grössere Mengen verfügt, kann man leicht 8—10 Grm. schwere Krystalle erzielen. Einige besser ausgebildete

Krystalle hatte zu untersuchen Herr Prof. Dr. Dölt er die Freundlichkeit; er theilte mir darüber Folgendes mit:

„Habitus der Krystalle pyramidal oder domatisch; auftretende Flächen b , a , m ; zwischen a und m bei manchen noch eine kleine schmale Fläche.

Die Fläche b anscheinend rechteckig.

Die Krystalle kristallographisch nicht bestimmbar, da die Flächen wegen Rauheit im Reflexionsgoniometer keine Reflexe

gaben; mit dem Anlegegoniometer lassen sie sich wegen Streifung parallel den Combinationskanten $a : b$, $m : b$ ebenfalls nicht genau messen:

$$m : a = 92^\circ - 93^\circ$$

$$m' : a' = 94^\circ - 95^\circ$$

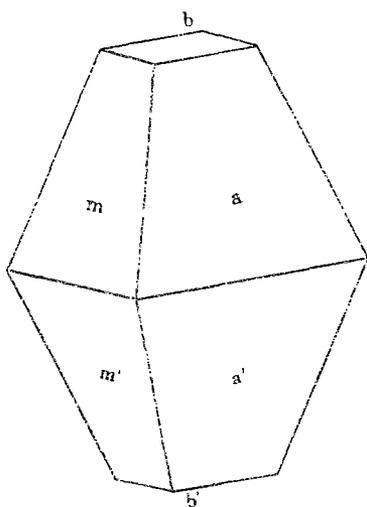
$$b : a = 108^\circ$$

$$b_1 : a' = 110^\circ$$

$$b : m = 112^\circ$$

$$b_1 : m' = 110^\circ$$

$$a : a' = 146^\circ$$



Bei dem geringen Unterschiede der Winkel $m : b$, $m' : b_1$, $a : b$, $a : b_1$ lässt sich nicht genau sagen, ob b eine Symmetrieebene ist oder nicht; falls dies der Fall wäre, könnte man den Krystall als rhombische Pyramide mit der Basis auffassen.

Die optische Untersuchung ergab, dass zweiachsige Krystalle vorliegen; da aber wegen Bröcklichkeit und Löslichkeit des Materiales keine Schlitze herstellbar waren, so musste die Untersuchung an den sehr dicken Krystallen vorgenommen werden.

Die erste Bissectrix steht senkrecht zu b ; die Auslöschungsrichtungen bilden mit den Kanten $b : m$ und $b : a$ Winkel, welche von 45° nicht sehr verschieden sind. Würde dieser Winkel wirklich 45° betragen, so wäre das Krystallsystem als rhombisch und die Flächen a und m als zusammengehörig zu betrachten sein und eine Pyramide mit der Basis vorliegen. Der Achsenwinkel ist nicht sehr gross. Aus der Symmetrie der Interferenzbilder lässt sich wegen Verschwommenheit das Krystallsystem nicht bestimmen. Die Winkel der Auslöschungsrichtungen auf a und m mit den Combinationskanten bm und ab sind nahezu 0° , daher das Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch oder monoklin sein dürfte; nachdem sich aber Platten senkrecht zu b nicht herstellen liessen, so lässt sich nicht angeben, ob b eine Symmetrieebene ist, daher sicher nur die Zweiachsigkeit constatirt werden konnte.“

Eine Analyse des Salzes wurde bereits von Rathke mitgetheilt, ich habe damit vollständig übereinstimmende Werthe erhalten.

0.387 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° 0.0385 Grm. Wasser und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.245 Grm. Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	9.73	9.95 ⁰ / ₀
K	28.16	28.42

Das Ammoniumsulfat, $C_2H(NH_4)_2ClSO_5$, durch Umsetzung mittelst Ammoniumsulfat aus dem Barytsalz erhalten, bildet farblose harte Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0·2855 Grm. Substanz gaben 0·6185 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 0·0501 Grm. Ammonium.

	Berechnet	Gefunden
NH ₄	17·27	17·54 ⁰ / ₀

Das Bleisalz wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat und Eindampfen zunächst als Syrup erhalten, der beim Stehen über Schwefelsäure zu wawellitförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen erstarrte.

Das Silbersalz, $\text{CHClAg}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, kann durch Neutralisation der freien Säure mit Silbercarbonat oder durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Silbernitrat in kleinen prismatischen Krystallen erhalten werden. Da es beim Erwärmen in wässriger Lösung theilweise Zersetzung erleidet, so muss das Einengen unter der Luftpumpe vorgenommen werden. Trocken verliert es bei 100° nur sein Krystallwasser, ohne sich weiter zu verändern.

- I. 0·466 Grm. gaben bei 90—100° 0·011 Grm. Wasser ab und lieferten nach dem Fällen mit Salzsäure 0·3305 Grm. Chlorsilber + 0·004 Grm. Silber, entsprechend 0·25277 Grm. Ag.
- II. 0·395 Grm ergaben 0·276 Grm. Chlorsilber und 0·0078 Grm. Silber, entsprechend 0·21555 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Ag	54·34 ⁰ / ₀	54·24	54·57 ⁰ / ₀
H ₂ O	2·26	2·36	—

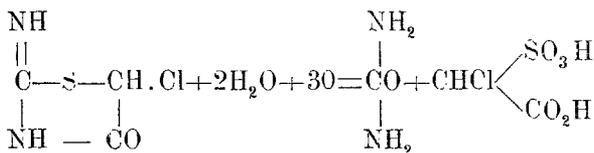
Ausser den beiden angeführten Bildungsweisen der Chloressigsulfonsäure entsteht dieser Körper auch bei der Oxydation von Sulphydantoin mittelst chlorsaurem Kalium und Salzsäure neben der von mir früher untersuchten Carbamidessigsulfonsäure.¹ Ich habe bei der Beschreibung dieses Körpers auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche mit der Darstellung desselben ver-

¹ Monatshefte für Chemie, I, 446.

bunden sind, und es ist mir erst nach Aufopferung von viel Material gelungen, günstige Versuchsbedingungen auszumitteln. Die Mutterlaugen solcher Darstellungen, sowie die Flüssigkeiten, die bei verunglückten Oxydationen erhalten worden sind, wurden zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft und die restirende Salzmasse mit Alkohol ausgezogen, wodurch eine organische Säure in Lösung ging, während Chlorkalium und Kaliumsulfat im Rückstande verblieben. Das aus der Säure erhaltene Barytsalz bildete ein krystallinisches Pulver oder locker zusammenhängende, in kaltem Wasser schwer lösliche Krusten. Ich hielt dasselbe für das Barytsalz der Essigsulfonsäure, die sich als Spaltungsproduct der Carbamidessigsulfonsäure vermuthen liess. Erst später entdeckte ich den Chlorgehalt der Substanz und überzeugte mich durch die Analyse, dass das erhaltene Salz chloressigsulfonsaurer Baryt war.

Es handelte sich nun um eine Erklärung für diesen unerwarteten Befund. Anfangs dachte ich die Bildung der Chloressigsulfonsäure auf eine secundäre Reaction zurückführen zu sollen, indem primär gebildete Essigsulfonsäure durch das Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure chlorirt werden konnte. Speciell zur Begründung dieser Ansicht ausgeführte Versuche überzeugten mich jedoch bald von der Unrichtigkeit dieser Erklärung. Die Essigsulfonsäure geht weder beim Behandeln in wässriger Lösung mit Chlor oder chlorsaurem Kalium und Salzsäure, noch beim Erhitzen mit der entsprechenden Menge von chlorsaurem Baryt und Salzsäure im Rohr in Chloressigsulfonsäure über; in letzterem Falle verschwindet zwar das Chlor, doch werden neben unverändertem Barytsalz, wie es scheint, weiter gechlorte Producte gebildet (vielleicht entsteht hiebei nach Analogie der Bromeinwirkung Dichlormethansulfonsäure).

Es bleibt sonach als einzig denkbare Hypothese für die Bildung der Chloressigsulfonsäure bei der Oxydation des Sulfhydantoïns mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure die Annahme übrig, dass unter Umständen das Sulfhydantoïn durch das Chlor zunächst substituirt und in Monochlorsulfhydantoïn verwandelt wird, und dieses durch weitere Einwirkung der oxydirenden Mischung oxydirt und zugleich gespalten wird:



Weitere Versuche hatten den Zweck, in der Chloressigsulfonsäure das Chlor durch den Ammoniakrest zu ersetzen, um zu einer Amidoessigsulfonsäure zu gelangen. Hiezu wurde chlor-essigsulfonsaures Ammon mit überschüssigem wässerigen Ammoniak im Rohr erhitzt; bei 100° fand kaum eine Einwirkung statt, in der Flüssigkeit liessen sich nur Spuren von Salzsäure nachweisen. Deshalb wurden später die Röhren auf 140—160° erhitzt; der Inhalt gab jetzt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure starke Chlorreaction. Er wurde zur Verjagung des Ammons eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei reichlich schweflige Säure entwich, alsdann durch Kochen mit Barythydrat die Barytsalze der vorhandenen Säuren dargestellt und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt. Dabei zeigte sich, dass neben einem unangegriffenen Antheil von Chloressigsulfonsäure nur Essigsulfonsäure gebildet worden war (das Barytsalz hatte 46·96% Ba, berechnet für essigsulfonsaures Salz 46·76%).

Stickstoffhaltige Producte konnten nicht erhalten werden. Nicht besser waren die Resultate, als die wässerige Ammonlösung durch eine alkoholische ersetzt wurde; auch das Silbersalz reagirte nicht in dem gewünschten Sinne, indem dabei in höherer Temperatur wohl Einwirkung, aber unter theilweiser Reduction und Abscheidung von metallischem Silber erfolgte. Vielleicht lässt sich eine Amidoessigsulfonsäure durch directe Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Glycocoll darstellen.

Dibrommethansulfonsäure. $\text{CHBr}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Behufs Darstellung einer Bromessigsulfonsäure wurde auch die Einwirkung von Brom auf Essigsulfonsäure studirt. Die letztere war nach der Methode von Hemillian¹ aus Chlor-essigsäure und Ammoniumsulfat gewonnen und wurde in Form

¹ Annal. Chem. Pharm. 168. 145.

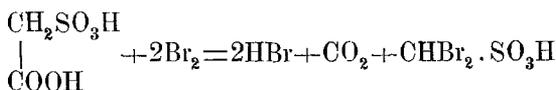
ihres Barytsalzes mit einem Molekül Brom und etwas Wasser im Rohr auf 120—130° erhitzt. Nach einigen Stunden waren die Bromdämpfe verschwunden; das Rohr öffnete sich unter starkem Druck, in dem Ströme von Kohlensäure entwichen. Der Rohrinhalt wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und zur möglichsten Entfernung der Bromwasserstoffsäure zuerst am Wasserbade eingedampft und dann über Kalk in das Vacuum gestellt. Nach dem Aufnehmen in Wasser, Neutralisiren mit Barythydrat und Einengen schied sich zunächst unveränderter essigsulfonsaurer Baryt ab, während in den Mutterlauge neben etwas Brombaryum ein leicht lösliches Barytsalz verblieb, das durch vorsichtige Krystallisation leicht rein in dünnen, fettglänzenden Blättchen erhalten werden konnte. Das auch in Alkohol leicht lösliche Salz war krystallwasserfrei.

Die Analyse lieferte für das Barytsalz einer Dibrommethansulfonsäure stimmende Zahlen.

- I. 0.422 Grm. gaben, im Bajonnetrohr mit Bleichromat und Kaliumchromat bei vorgelegtem Silberasbest verbrannt 0.0565 Grm. Kohlensäure und 0.020 Grm. Wasser, entsprechend 0.01541 Grm. C und 0.002 Grm. H.
- II. 0.309 Grm. gaben 0.111 Baryumsulfat = 0.06528 Grm. Baryum.
- III. 0.2335 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.167 Grm. Baryumsulfat = 0.02296 Grm. Schwefel, und 0.2575 Grm. Bromsilber nebst 0.0102 Grm. Silber, entsprechend 0.11713 Grm. Brom.

	Berechnet für		Gefunden		
	$(\text{CHBr}_2\text{SO}_3)_2\text{Ba}$		I	II	III
C_2	24	3.73	3.65	—	—
H_2	2	0.31	0.53	—	—
Br_4	320	49.77	—	—	50.16
S_2	64	9.95	—	—	9.83
O_6	96	14.93	—	—	—
Ba. . . .	137	21.31	—	21.13	—
Mol. =	643	100.00			

Es wirkten also unter den gegebenen Bedingungen auf ein Molekül der Essigsulfonsäure nicht ein, sondern zwei Moleküle Brom ein, indem unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure aus der Carboxylgruppe gemäss der Gleichung:



Dibrommethansulfonsäure entstand, während die Hälfte der verwendeten Essigsulfonsäure unangegriffen zurückgewonnen ward.

Auch die kürzlich von mir beschriebene β -Propionsulfonsäure¹ wurde in Form ihres Barytsalzes mit der einem Moleküle entsprechenden Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 120 bis 130° erhitzt. Auch hier herrschte infolge der entstandenen Kohlensäure starker Druck in der Röhre; der farblos gewordene Rohrinhalt wurde direct zur Verjagung der Bromwasserstoffsäure eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und heiss mit Alkohol versetzt. Dadurch krystallisirten nach einiger Zeit flache, meist zu Drusen vereinigte Prismen aus, die im Exsiccator undurchsichtig und porzellanartig wurden, indem sie Krystallwasser verloren.

Das erhaltene Barytsalz war frei von gebundenem Brom und reagirte stark sauer. Danach konnte hier ein saures Barytsalz der β -Propionsulfonsäure vorliegen, was auch die Analyse bestätigte.

I. 0.227 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.118 Grm. Baryumsulfat = 0.06939 Grm. Baryum.

II. 0.257 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0.134 Grm. Baryumsulfat = 0.0788 Grm. Baryum.

Die Formel des sauren β -propionsulfonsauren Baryum ($\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_5$)₂Ba verlangt:

	Gefunden	
	I.	II.
Ba	30.57	30.66%
30.93%		

Im krystallisirten Zustande enthält das Salz drei Moleküle Wasser, wie folgende Zahlen ausweisen:

¹ Monatshefte für Chemie, VI, 837.

I. 0·254 Grm. verloren bei 105° 0·027 Grm. Wasser.

II. 0·1965 Grm. verloren 0·0215 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	10·86%	10·63	10·94

Durch Neutralisation der Lösung dieses Salzes mit Barytwasser und Einengen konnte leicht das früher (l. c.) beschriebene neutrale Barytsalz der β -Propionsulfonsäure erhalten werden.

Das Auftreten des sauren Salzes erklärt sich durch die Einwirkung der bei der Substitution frei gewordenen Bromwasserstoffsäure auf nicht in die Reaction eingetretenes propionsulfonsaures Baryum.

In der Mutterlauge der Alkoholfällung verblieben leicht lösliche bromreichere Substitutionsproducte (Dibromäthansulfonsäure?), auf deren Isolirung ich verzichtet habe, da ja der Gang des Processes gezeigt hatte, dass auf diese Weise keine Brompropionsulfonsäure darstellbar ist.

Chlorbrommethansulfonsäure.¹ CHClBr·SO₃H.

Die Bildung des Barytsalzes dieser Säure wurde beobachtet, als chloressigsulfonsaurer Baryt mit ungefähr einem Moleküle Brom in gleicher Weise, wie in den vorigen Versuchen mitgetheilt, behandelt wurde. Das Barytsalz krystallisirte in sehr hübschen, glasglänzenden, dünnen Tafeln von rhomboidalem Umrisse, die meist zu lockeren Drusen zusammengelagert und in kaltem Wasser leicht löslich waren.

Analysen:

I. 0·281 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·117 Grm. Baryumsulfat = 0·06881 Grm. Baryum.

II. 0·329 Grm. gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·271 Grm. Baryumsulfat = 0·03726 Grm. Schwefel.

¹ In der Meinung essigsulfonsaures Salz unter den Händen zu haben, habe ich auf das aus den Mutterlangen der Carbamidessigsulfonsäure stammende Barytsalz Brom einwirken gelassen und so obige Säure erhalten; erst die Analysen des erhaltenen Productes machten mich auf meinen Irrthum aufmerksam und liessen mich in dem vermeintlichen essigsulfonsauren Salze das Salz der Chloressigsulfonsäure erkennen.

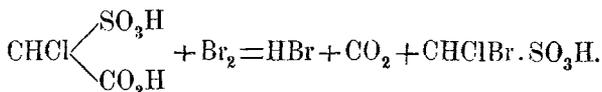
- III. 0·316 Grm. gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter nach Piria-Schiff 0·365 Grm. eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber nebst 0·007 Grm. Silber, die im molecularen Verhältnisse getheilt 0·0403 Grm. Chlor und 0·0904 Grm. Brom entsprechen.
- IV. 0·242 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0·012 Grm. Wasser = 0·0013 Grm Wasserstoff (Kohlenstoffbestimmung verunglückt).
- V. 0·583 Grm. gaben 0·095 Grm. Kohlensäure und 0·0315 Grm. Wasser, entsprechend 0·0259 Grm. C und 0·0035 Grm. H.

Für chlorbrommethansulfonsaures Baryum



	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₂	24	4·32	—	—	—	—	4·44
H ₂	2	0·36	—	—	—	0·55	0·60
Cl ₂	71	12·82	—	—	12·75	—	—
Br ₂	160	28·88	—	—	28·61	—	—
S ₂	64	11·55	—	11·33	—	—	—
O ₆	96	17·33	—	—	—	—	—
Ba	137	24·33	24·49	—	—	—	—
Mol. = 554							

Es verläuft demnach die Einwirkung des Broms auf die Chloressigsulfonsäure in, den früheren Beobachtungen bei der Essigsulfonsäure, ganz entsprechender Weise, indem durch den Eintritt des zweiten Halogenatom gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird:



Chlormethandisulfonsäure.

Es erübrigt noch, jener Barytsalze Erwähnung zu thun, welche, wie oben bemerkt, als Nebenproducte bei der Darstellung der Chloressigsulfonsäure entstehen und sich in der Mutterlauge des chloressigsulfonsauren Barytes anhäufen.

Diese Mutterlaugen, stark concentrirt, erstarrten beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die schon bei oberflächlicher Betrachtung zweierlei Formen erkennen liessen. Die einen Krystalle (*A*) bildeten grössere zu Drusen vereinigte Blättchen, welche in einem Brei feinsten, sphärisch angeordneter Nadeln (*B*) eingebettet waren. Da die letzteren Krystalle im Wasser leichter löslich waren, konnte nach einigen Krystallisationen leicht vollständige Trennung bewerkstelligt werden.

Die Krystalle *A* bildeten danach rhombische Blättchen oder dünne Prismen, die gewöhnlich zu morgensternförmigen Drusen zusammengelagert waren; sie waren in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich, leicht dagegen in heissem.

Sie waren chlorhältig, doch schwefelfrei und liessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure den charakteristischen Geruch von Chloressigsäure erkennen. Wirklich zeigte die Analyse, dass chloressigsaurer Baryt vorlag.

0.5575 Grm. verloren beim Erhitzen auf 100° 0.030 Grm. Wasser und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.3785 Grm. Baryumsulfat = 0.22258 Grm. Baryum.

	Berechnet für $(C_2H_2ClO_2)_2Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	40.06	39.92%
H ₂ O	5.26	5.38

Dieses Salz wurde von Reinh. Hoffmann¹ untersucht, aber dessen Formel wahrscheinlich infolge eines Druckfehlers fälschlich zu $(C_2H_2ClO_2)_2Ba + 2H_2O$ angegeben,² da die von Hoffmann mitgetheilte Barytbestimmung (gef. 39.99, ber. 40.06% Ba) nicht zu dieser, sondern zu der oben gebrachten Zusammensetzung stimmt.

Ich habe übrigens zum Vergleiche aus Chloressigsäure das Barytsalz direct dargestellt und es in allen Stücken mit dem oben erhaltenen übereinstimmend gefunden.

¹ Annal. Chem. Pharm. 102, 10.

² Diese Angabe ist auch in Beilstein's Handbuch, 1. Aufl., p. 259 übergegangen, aber in der 2. Aufl., p. 444, bereits richtig gestellt.

0·3915 Grm. verloren bei 100° 0·021 Grm. Wasser und gaben 0·268 Grm. Baryumsulfat = 0·15761 Grm. Baryum.

	Gefunden	Berechnet
Ba	40·25	40·06 ⁰ / ₀
H ₂ O	5·36	5·26

Das zweite, leichter lösliche Barytsalz (*B*) krystallisirte in äusserst dünnen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die besonders schön auftraten, wenn die heisse wässrige Lösung mit Alkohol gemischt und erkalten gelassen wurde. Dabei erstarrte der ganze Inhalt des Becherglases zu kugeligen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Gebilden von oft beträchtlicher Grösse. Abgesaugt und mit etwas starkem Alkohol gewaschen, stellte das Salz einen lockeren Krystallfilz dar, der in seinem Aussehen lebhaft an Caffèin erinnerte.

Das Salz enthielt Chlor und Schwefel und gab sein Krystallwasser zum Theil schon beim Liegen an trockener Luft ab, wesshalb es schwer hielt, ein constantes Anfangsgewicht zu erhalten.

Analysen.

- I. 0·277 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1875 Grm. Baryumsulfat = 0·11026 Grm. Baryum.
- II. 0·343 Grm. gaben 0·231 Grm. Baryumsulfat = 0·13585 Grm. Ba.
- III. 0·321 Grm. lieferten 0·4282 Grm. Baryumsulfat = 0·05887 Grm. Schwefel.
- IV. 0·295 Grm. gaben beim Glühen mit Kalk und Soda etc. 0·118 Grm. AgCl und 0·0057 Grm. Ag, entsprechend 0·03105 Grm. Chlor.
- V. 0·320 Grm. gaben 0·2145 Grm. Baryumsulfat = 0·12614 Grm. Baryum.

Diese Zahlen führen zur Formel eines chlormethan-disulfonsauren Baryum $\text{CHCl}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C	12	3·47	—	—	—	—	—
H	1	0·30	—	—	—	—	—
Cl	35·5	10·28	—	—	—	10·53	—
S ₂	64	18·52	—	—	18·34	—	—
O ₆	96	27·78	—	—	—	—	—
Ba	137	39·65	39·80	39·61	—	—	39·42
Mol. =	345·5	100·00					

Im lufttrockenen Zustande enthält das Salz noch vier Moleküle Wasser:

- I. 0·4215 Grm., wie es scheint, schon etwas verwitterter Substanz gaben bei 110° 0·070 Grm. Wasser ab.
 II. 0·3645 Grm. verloren 0·0615 Grm. Wasser.
 III. 0·396 Grm. verloren 0·068 Grm. Wasser.
 IV. 0·338 Grm. verloren 0·0575 Grm. Wasser.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	17·25%	16·61	16·87	17·26	17·01

Wird das Salz, in Salzsäure gelöst, mit Natriumamalgam behandelt und die Flüssigkeit dann heiss filtrirt, so fällt beim Erkalten methandisulfonsaures Baryum in den charakteristischen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Ein aus heisser Salzsäure umkrystallisirtes Präparat ergab:

0·290 Grm. lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·204 Grm. Baryumsulfat = 0·11997 Grm. Baryum.

	Berechnet für CH ₂ (SO ₃) ₂ Ba+H ₂ O	Gefunden
Ba	41·64	41·37%

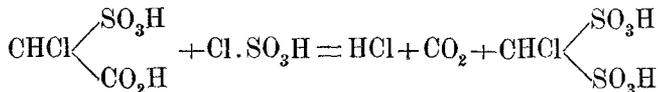
Die aus dem Barytsalz dargestellte freie Chlormethandisulfonsäure bildet einen farblosen Syrup, der bei mehrtägigem Verweilen unter der Luftpumpe zu nadelförmigen Krystallen erstarrt, welche aber so hygroskopisch sind, dass sie an der Luft nach wenigen Minuten wieder zerfließen.

Silbersalz $\text{CHCl}(\text{SO}_3\text{Ag})_2$. Dasselbe wurde aus der freien Säure durch Neutralisation mit Silbercarbonat und Einengen im Vacuum in Form blumenkohlartiger, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehender Aggregate erhalten. Beim Kochen der Lösung des Salzes, theilweise auch am Lichte tritt Schwärzung ein.

0.4515 Grm. gaben beim Fällern mit Salzsäure 0.2835 Grm. Chlorsilber und 0.0052 Grm. Silber, entsprechend 0.228595 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	50.88	50.63%

Was schliesslich die Bildung der Chlormethandisulfonsäure aus Sulfuryloxychlorid und Chloressigsäure anlangt, so bietet deren Erklärung keine Schwierigkeit, indem ein Überschuss der Chlorsulfonsäure auf bereits gebildete Chloressigsulfonsäure weiter substituierend einwirkt:



Es ergibt sich hier eine gewisse Analogie mit der Brom- einwirkung, indem auch in diesem Falle der Eintritt einer weiteren, substituierenden Gruppe nur unter gleichzeitiger Kohlen- säureabspaltung möglich erscheint.