

Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein

von

Eugen Ludwig.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Lieben und Zeisel¹ haben gefunden, dass Methyläthylacrolein sich unter Erwärmung vollständig in Natriumbisulfitleösung auflöst und beim Abkühlen zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Ähnlich wie beim Crotonaldehyd, liess sich auch dieser Aldehyd durch Sodalösung aus seiner Bisulfitleösung nicht mehr abscheiden; dagegen schien dies zu gelingen durch Kochen mit Barytwasser.

Ferner haben Lieben und Zeisel, bei einer Reihe von Versuchen, Methyläthylacrolein zu reduciren, die in Wasser gelöste Bisulfitleösung verwendet, deren feste Bindung der einen Sulfogruppe sie damals noch nicht kannten, und haben dabei salzartige Verbindungen statt der erwarteten Alkohole erhalten.

Da diese Verbindungen nicht näher untersucht worden waren, unterzog ich mich, einer Aufforderung des Herrn Professor Lieben Folge leistend, der Aufgabe, dieselben näher zu studiren. Von den ungesättigten Aldehyden ist nur das Acrolein in Bezug auf seine Fähigkeit durch Addition mit Natriumbisulfitleösung in eine Sulfonsäure überzugehen, eingehender studirt worden. Durch die Untersuchung von Geuther,² sowie später von Müller³ hat sich

¹ Monatshefte f. Chemie 1883, S. 10.

² Annal. 114, 51.

³ Berl. Ber. 6. 145.

zeigt, dass sich Acrolein gegen Natriumbisulfit wesentlich anders verhält als die gesättigten Aldehyde. Es bindet zwei Moleküle des sauren Sulfits, von denen bloss eines — ähnlich wie das von gesättigten Aldehyden aufgenommene — unter Regenerirung der Formylgruppe leicht abspaltbar ist. Die Verbindung $C_3H_4O(HSO_3Na)_2$ geht nach Müller durch Einwirkung von Ätzbaryt ($BaCl_2 + NH_3$) in sulfonirten Propionaldehyd über was die schon Geuther bekannte Thatsache erklärt, dass es nicht gelingt, aus dem Additionsproduct von Acrolein und Natriumbisulfit den ursprünglichen Aldehyd zurück zu erhalten. Dass das Zersetzungsproduct der ursprünglichen Bisulfitverbindung durch Ätzbaryt wirklich sulfonirter Propionaldehyd sein muss, hat Müller einerseits durch Überführung desselben in sulfonirte Propionsäure, anderseits in sulfonirten Propylalkohol nachgewiesen. Nach Müller ist die aus Acrolein erhältliche sulfonirte Propionsäure identisch mit der von Buckton und Hofman¹ aus Propionitril mit rauchender Schwefelsäure dargestellten, welche von Kurbatoff² als α -Sulfonpropionsäure erkannt wurde.

Vor etwa zwei Jahren hat indess Rosenthal³ gezeigt, dass die Müller'sche Sulfonsäure mit der β -Sulfonpropionsäure identisch ist.

Zu der Zeit als die Rosenthal'sche Abhandlung erschien, war im hiesigen Laboratorium von Zeisel und Alič eine Untersuchung über die aus dem Crotonaldehyd entstehenden Sulfonsäure nahezu beendet worden, die indess noch nicht publicirt worden ist. Darum und weil ich im Verfolg des mir gestellten Problems im Einverständnisse mit den Genannten mich neuer von ihnen aufgefundener Methoden bedient habe; möchte ich hier kurz das wesentlichste Ergebniss dieser Arbeit voranstellen.

Zeisel und Alič haben gefunden, dass Crotonaldehyd in wässriger Lösung sehr energisch Schwefeldioxyd aufnimmt, und dass sich in der Flüssigkeit nach dem Wegkochen der überschüssigen schwefligen Säure eine saure Verbindung vorfindet,

¹ Annalen 100, 151.

² Annalen 173, 5.

³ Annalen 233, 15.

deren Baryumsalz die Zusammensetzung $(C_4H_7SO_4)_2Ba$ besitzt, und welche durch Oxydation vermittelt Brom und Wasser in sulfonirte Buttersäure, durch nascirenden Wasserstoff in sulfonirten Buthylalkohol übergang. Die erhaltene Sulfonsäure wurde als β sulfonirte Buttersäure erkannt.

Darstellung des Methyläthylacrolein.

Der nach Lieben und Zeisel dargestellte Propionaldehyd wurde mittelst Natronlauge¹ condensirt. Die nach diesem Verfahren erhaltene Ausbeute betrug circa 45% des angewendeten Propionaldehyds.

Einwirkung von Natriumbisulfit auf Methyläthylacrolein.

Ich habe vorerst versucht, die von Lieben und Zeisel erwähnte Natriumbisulfitverbindung des Methyläthylacrolein zu isoliren. Die Eigenschaften der Verbindung haben mir indess nicht gestattet, dieselbe in analysirbarer Form zu bringen. Ich beobachtete zwar beim Zusammenbringen von 14g Methyläthylacrolein mit 77g Natriumbisulfitlösung von der Dichte 1.38 ganz ähnliche Erscheinungen wie sie von Lieben und Zeisel angegeben werden: Lösung des Aldehydes unter freiwilliger Erwärmung und Erstarrung des Gemisches zu einem Krystallbrei nach dem Abkühlen.

Die erhaltene Verbindung war indess in Wasser ausserordentlich löslich und überdies, wie es scheint, sehr zersetzlich. Sie wurde an der Pumpe von der Mutterlauge getrennt und auf einer Thonplatte über Schwefelsäure getrocknet. Als ich die Substanz zum Zweck der Analyse weiter zu trocknen versuchte, war sie über Schwefelsäure im Vacuum selbst nach Verlauf von mehreren Wochen nicht auf constantes Gewicht zu bringen. Dabei war fortwährend Geruch nach Schwefeldioxyd und Methyläthylacrolein wahrzunehmen.

Da sich mir in der von Zeisel und Alič aufgefundenen Methode der directen Addition von schwefliger Säure zu ungesättigten Aldehyden ein bequemerer Weg der Untersuchung der

¹ Näheres über diese Darstellung des Methyläthylacroleins findet sich in der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit von Hoppe: „Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylacrolein.“

sulfonirten Abkömmlinge des Methyläthylacrolein bot, habe ich diese Natriumbisulfitverbindung nicht weiter studirt.

Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein bei 80° C.

Je 10g Aldehyd wurden mit circa 30cm³ Wasser in Glasröhren gebracht, bei 0° C. mit Schwefeldioxyd gesättigt, die Röhren zugeschmolzen und auf 80° C. erhitzt. Nach vier Stunden war der ölige Aldehyd verschwunden und die homogene Flüssigkeit schwach bräunlich gefärbt. Der Röhreninhalt wurde in der Kälte mit Baryumcarbonat versetzt. Die von überschüssigem Baryumcarbonat und entstandenem Baryumsulfit abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Destillation im Vacuum bei 30° C. eingeeengt.

Diese Lösung schied, so oft ich sie auch filtrirte, sowohl beim Stehen in der Kälte, als auch beim Destilliren im Vacuum fortwährend eine kleine Menge eines Niederschlages aus, der sich als Baryumsulfit zu erkennen gab.

Beim Eindampfen der so concentrirten Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure schieden sich reichliche Mengen einer weissen krystallinischen Baryumverbindung aus. 10g Methyläthylacrolein gaben drei aufeinanderfolgende Krystallisationen von je 6g. Jede einzelne Fraction wurde durch wiederholtes Pressen zwischen Filtrirpapier von der daran haftenden Mutterlauge befreit. In der Reibschale zerrieben, stellte es ein rein weisses Pulver dar, welches im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet zu den Analysen verwendet wurde.

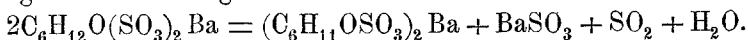
Wie schon oben erwähnt, war die Mutterlauge immer etwas trübe von Baryumsulfit, welches auch in dem analysirten Salze vorhanden war und seiner Menge nach bestimmt werden musste. Das Salz wurde in Wasser gelöst, rasch filtrirt und der Rückstand ausgewaschen, das Filter verascht, mit Schwefelsäure abgeraucht und als Baryumsulfat gewogen.

1·0493g Salz gaben 0·0175 BaSO₄, welches auf Baryumsulfit umgerechnet 1·58% des Salzes ausmacht. Die Analysen stimmen bei Berücksichtigung des Gehaltes an Baryumsulfit für die Formel des oxyhexandisulfonsauren Baryums C₆H₁₂O(SO₃)₂ Ba + 2H₂O.

- I. Krystallisation 0·5219g Substanz gaben (im Bleichchromatrohr verbrannt) 0·1735g H₂O und 0·3153g CO₂.
- II. Krystallisation 0·4918g Substanz gaben 0·169g H₂O und 0·296g CO₂.
- III. Krystallisation 0·6028g Substanz gaben 0·206 H₂O und 0·3628g CO₂.
- 0·4203g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·2265g Baryumsulfat.
- 0·3652g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1977g Baryumsulfat.
- 0·5369g Substanz gaben mit NaNO₃ + Na₂CO₃ geschmolzen und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt 0·6065g BaSO₄.
- 0·4522g Substanz gaben, wie oben angegeben behandelt, 0·5095g BaSO₄.

| Berechnet für | | Gefunden | | |
|---|---------|--------------------|-------|-------|
| $C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba + 2H_2O + BaSO_3$ | | I II III | | |
| 98·42% | | (Krystallisation.) | | |
| 1·58% | | | | |
| C | 16·37 „ | 16·46 | 16·40 | 16·41 |
| H | 3·63 „ | 3·69 | 3·81 | 3·79 |
| Ba | 32·14 „ | 31·68 | 31·82 | — |
| S | 14·78 „ | 15·45 | 15·51 | — |
| O | 33·08 „ | — | — | — |
| | 100·00 | | | |

Die Unbeständigkeit des Salzes machte jeden Reinigungsversuch unmöglich. Wie vorausszusehen war, konnten keine ganz genau stimmenden Zahlen erwartet werden. Erstens wegen der nicht sehr genauen Trennung des Baryumsulfits von dem sulfonsauren Salz und zweitens, weil es mit einer geringen Menge eines monosulfonsauren Salzes verunreinigt war, welches im Sinne der folgenden Gleichung entstanden war:



Das ausgeschiedene Baryumsulfid und die später zu besprechende Überführung der Disulfonsäure in die Monosulfonsäure, lassen als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass diese Reaction in der wässerigen Lösung des oxyhexandisulfonsauren Baryums wirklich eintritt.

Das Krystallwasser konnte nicht direct bestimmt werden, wegen der Unbeständigkeit des Salzes beim Erwärmen. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Ein in der gewöhnlichen Weise mit Bleichromat beschicktes Verbrennungsrohr, wurde derart gewählt und in den Verbrennungsofen eingelegt, dass ein Theil desselben frei herausragte. Dieser Theil des Rohres in welchen das Schiffchen mit Substanz und Diffusionsstöpsel eingeführt wurde, wurde mit einem passenden Ölbad umgeben. Vorne wurden wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure angesetzt. Die Bleichromatschichte wurde zum Glühen erhitzt, während ein trockener Luftstrom das Verbrennungsrohr passirte und die Substanz mittelst des Ölbad's zwei bis drei Stunden erst auf 80°C ., dann auf 100° , 120° erhitzt wurde. Vor der jedesmaligen Erhöhung der Temperatur wurde die Substanz im Luftstrom erkalten gelassen und die Absorptionsapparate gewogen. Bei 80° und bei 100° hatten weder der Kali- noch der Chlorealciumapparat merklich an Gewicht zugenommen, bei 120° aber beide, und gleichzeitig war Verkohlung der Substanz eingetreten.

Es sei noch bemerkt, dass nach sehr langem Aufbewahren das Salz, in wenig Wasser gelöst, eine schwach saure Reaction zeigte, welche jedenfalls von der Oxydation des in geringer Menge entstandenen Baryumsalzes des sulfonirten Capronaldehydes herrührte.

Mit Natriumcarbonat gekocht, tritt eine schwache Trübung ein und ein geringer Geruch nach Methyläthylacrolein wird bemerkbar.

Durch Kochen mit Barytwasser wird die Bildung von Baryumsulfit und Methyläthylacrolein bewirkt.

In Wasser ist das Salz leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol.

Überführung der Oxyhexandisulfonsäure in sulfonirten Capronaldehyd.

Schon die oben erwähnte Beobachtung, dass oxyhexandisulfonsaures Baryum bei gewöhnlicher Temperatur Baryumsulfit ausscheidet, legte den Gedanken nahe, dass Oxyhexandisulfonsäure durch Abspaltung von H_2SO_3 in sulfonirten Capronaldehyd

überzugehen vermag. Dies geschah auch wirklich in vollständiger Weise, wenn das rohe, noch überschüssige schweflige Säure enthaltende Product — wie man es durch Erhitzen von Methyläthylacrolein mit wässriger schwefliger Säure erhält — mit gleichem Volum Wasser verdünnt und bei gewöhnlichem Druck so lange der Destillation unterworfen worden war, bis drei Vierteltheile der Flüssigkeit übergegangen waren. Der schwach bräunlich gefärbte Rückstand roch in der Wärme nach Schwefeldioxyd, in der Kälte war jedoch dieser Geruch nicht wahrnehmbar. Er wurde mit Wasser verdünnt, mit Ätzbaryt vorsichtig in der Kälte neutralisirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Es wurde so ein schwach gefärbter gummiartiger Rückstand erhalten, welcher zerrieben, im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

0·4571g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·2048g Baryumsulfat.

| | Berechnet für | Gefunden |
|--------------|---|--|
| | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ | $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OSO}_3)_2\text{Ba}$ |
| Ba | 34·47 | 27·67 |
| | | 26·34 |

Die Bestimmung zeigte, dass hier wesentlich das Baryumsalz des sulfonirten Capronaldehydes vorlag. Aller Wahrscheinlichkeit nach war jedoch das Salz mit saurem sulfoncapronsaurem Baryum verunreinigt, was den etwas zu niedrig gefundenen Baryumgehalt erklärt. Die Gegenwart dieser Verunreinigung schliesse ich daraus, dass das ursprüngliche neutrale Salz während des Eintrocknens eine sehr deutliche saure Reaction annahm.

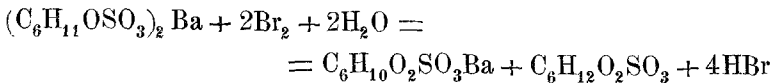
Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein bei gewöhnlicher Temperatur.

Methyläthylacrolein vereinigt sich zwar bei Gegenwart von Wasser mit Schwefeldioxyd, indessen bei weitem weniger energisch als Crotonaldehyd. Wenn man den Aldehyd mit bei 0° C. gesättigter schwefliger Säure zusammenbringt, so bleibt er vorerst auch bei kräftigem Schütteln ungelöst und es tritt keine Erwärmung ein.

Gleichwohl habe ich feststellen können, dass schon bei Zimmertemperatur eine Vereinigung stattfindet, denn im Verlauf von mehreren Tagen wurde die Mischung, in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, vollkommen homogen und enthielt, nachdem sie durch Hinzufügen von überschüssigem Baryumcarbonat neutralisirt und gleichzeitig von der freien schwefligen Säure befreit worden war, das Baryumsalz des sulfonirten Capronaldehyds, welches ich zwar nicht analysirt habe, das sich aber durch sein Verhalten genügend sicher erkennen liess. Es hatte die Lösung nämlich, obwohl sie durch längere Berührung mit Baryumcarbonat vollkommen neutral geworden war, die Eigenschaft beim Stehen an der Luft allmählig intensiv saure Reaction anzunehmen. Weiter wurde constatirt, dass die Lösung ohne erhebliche Bildung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter Einwirkung des Lichtes Brom aufnahm und sulfoncapronsäures Baryum neben freier Sulfoncapronsäure und Bromwasserstoff entstehen liess.

Endlich wurde festgestellt, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von Methyläthylacrolein in wässriger schwefliger Säure — nach Entfernung des Überschusses der letzteren durch Destillation im Vacuum — bei der Behandlung mit Natriumamalgam Wasserstoff unter Bildung von sulfonirten Hexylalkohol aufnahm, worüber weiter unten noch eingehender gesprochen werden wird.

Die Thatsachen berechtigen zur Annahme, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Methyläthylacrolein anlagert, und dadurch dieses in sulfonirten Capronaldehyd umwandelt. Es wird dann vollkommen begreiflich, dass das Baryumsalz eines solchen sulfonirten Capronaldehyds durch freiwillige Oxydation an der Luft sauer werden kann, dass es durch Brom im Sinne der folgenden Gleichung verändert werden muss:



und dass endlich aus einem solchen sulfonirten Aldehyd durch Wasserstoff-Aufnahme sulfonirter Hexylalkohol entsteht.

Ich lasse nun die Beschreibung des Verlaufes der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Baryumsalzes des sulfonirten Capronaldehydes folgen.

10 g Methyläthylacrolein wurden in 40 cm³ Wasser vertheilt, Schwefeldioxyd unter Eiskühlung eingeleitet und, als nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur das Öl verschwunden war, mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Filtrat mit 35 g Brom versetzt, das sind mehr als vier Atome Brom für je ein Molekül des Aldehydes.

Diese Brommenge ist doppelt so gross als die oben angeführte Oxydationsgleichung verlangen würde, und war auch nur in der Meinung hinzugefügt worden, dass ich es hier mit der mir schon damals bekannten Oxyhexandisulfonsäure zu thun hatte. Gerade der weitere Verlauf der Bromeinwirkung belehrte mich, dass hier die Monosulfonsäure vorliegen müsse. Es blieb auch bei mehrtägigem Stehen ein grosser Theil des Broms unangegriffen und es schied sich nur ein äusserst geringer Theil des Baryums als Baryumsulfat ab, während oxyhexandisulfonsaures Baryum in wässriger Lösung durch Brom ganz glatt in freie Sulfoncapronsäure, Bromwasserstoff und Baryumsulfat übergeführt wird.

Der Überschuss des Broms wurde durch Einleiten von CO₂ in die erwärmte Flüssigkeit beseitigt, von der geringen Menge Baryumsulfat abfiltrirt, die saure Lösung im Vacuum bis zur Syrupconsistenz eindestillirt und dieser bräunliche Rückstand, in welchem noch Bromwasserstoff nachzuweisen war, mit viel Alkohol gemischt, wobei ein in Alkohol schwer lösliches Baryumsalz zurückblieb.

Beim Verdampfen des Alkohols im Filtrat trat Verkohlung ein, was auch die freie Sulfoncapronsäure — selbst bei Abwesenheit von Bromwasserstoff — beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösung im Vacuum zeigt, wovon ich mich schon vorher gelegentlich einmal überzeugt hatte.

Das durch Alkohol ausgeschiedene Baryumsalz enthielt noch Brombaryum; es wurde daher mit Silberoxyd geschüttelt, das Filtrat von Bromsilber mit CO₂ von Ätzbaryt befreit, durch Schwefelwasserstoff entsilbert und bis zur Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft. Es schied eine in Schüppchen krystallisirende Substanz aus, deren Zusammensetzung, deren Aussehen

und Löslichkeit sofort die Identität mit sulfoncapronsaurem Baryum erkennen liessen.

0·3517 g Substanz gaben mit Kaliumdichromat im Schiffchen gemischt, wie alle folgende Verbrennungen in einem mit Bleichromat beschickten Rohr ausgeführt, 0·2754 g CO₂ und 0·104 g H₂O.

0·2595 g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1795 g Baryumsulfat.

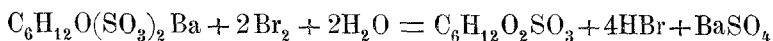
0·179 g Substanz gaben 0·1235 g Baryumsulfat.

| | Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₂ SO ₃ Ba | Gefunden | | |
|--------------|---|----------|-------|-------|
| C | 21·75 | — | 21·35 | — |
| H | 3·02 | — | 3·28 | — |
| Ba | 41·39 | 40·68 | — | 40·58 |
| S | 9·67 | | | |
| O | 24·17 | | | |
| | 100·00 | | | |

Die erhaltenen Zahlen lassen, da das Product nicht umkrystallisirt worden war, allerdings an Schärfe etwas zu wünschen übrig, genügen aber doch für die Annahme, dass sulfoncapronsaures Baryum vorliegt.

Oxydation der Oxyhenandisulfonsäure zur Sulfoncapronsäure.

Ein Theil disulfonsauren Baryums in 20 Theile Wasser gelöst wird mit etwas mehr als vier Atomgewichten Brom für ein Molekürgewicht des Salzes versetzt, dann zwei Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt und durch Erwärmen die Einwirkung beendigt, schliesslich das überschüssig vorhandene Brom durch in der Wärme eingeleitete Kohlensäure entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit reagirte stark sauer, enthielt aber weder Schwefelsäure, noch Baryum in Lösung, sondern das ganze Baryum wurde quantitativ als Sulfat ausgeschieden im Sinne der folgenden Gleichung:



Zur Entfernung der gebildeten Bromwasserstoffsäure wurde die Lösung mit Bleicarbonat behandelt vom Bromblei und überschüssigen Bleicarbonat abfiltrirt durch Schwefelwasserstoff das Bleisalz der Sulfoacrylsäure zerlegt, mit Silberoxyd die letzten Spuren Bromwasserstoff entfernt und schliesslich durch Schwefelwasserstoff entsilbert. Nach dem Abfiltriren von Silbersulfid im Vacuum eingedampft, blieb ein Syrup zurück, welcher zuerst farblos war, sich aber bei längerem Aufbewahren bräunte. Als ein Theil dieses Syrups im Schiffchen behufs Analyse im Vacuum getrocknet wurde, färbte er sich dunkelbraun und — wie vorauszusehen war — gab die Verbrennung keine stimmenden Zahlen. Aus dem Rest der freien Säure wurde mit Calcium- und mit Baryumcarbonat das Calcium- und das Baryumsalz dargestellt. Das Calciumsalz, welches in Schuppen krystallisirt, ist bei 100° getrocknet zur Analyse verwendet worden. Die Zusammensetzung des Salzes wurde der Formel $C_6H_{10}O_2(SO_3)Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsprechend gefunden.

0·2347 g Substanz gaben (mit Kaliumdichromat im Schiffchen gemischt) 0·1049 g H_2O und 0·2358 g CO_2 .

| | Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ | Gefunden |
|-------------|--|----------|
| C | 27·58 | 27·40 |
| H | 4·98 | 4·96 |

Das Baryumsalz krystallisirt in hexagonalen Tafeln. In Wasser löst es sich nicht sehr leicht, daher konnte es durch Umkrystallisiren bald vollkommen rein erhalten werden. Die wässrige Lösung gibt mit Alkohol einen voluminösen weissen Niederschlag.

Das bei 100° C. getrocknete Salz führte zur Formel $C_6H_{10}O_2SO_3Ba$.

- I. 0·3721 g Substanz gaben (mit Kaliumdichromat verbrannt) 0·1028 g H_2O und 0·2925 g CO_2 .
- II. 0·3088 g Substanz gaben 0·086 g H_2O und 0·2432 g CO_2 .
- III. 0·1971 g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1382 g Baryumsulfat.

IV. 0·2054g Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. erhitzt. 0·1444g Baryumsulfat.

| | Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ba$ | Gefunden | | | |
|--------------|---------------------------------------|----------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | IV |
| C | 21·75 | 21·43 | 21·47 | — | — |
| H | 3·02 | 3·06 | 3·09 | — | — |
| Ba | 41·39 | — | — | 41·22 | 41·33 |
| S | 9·67 | — | — | — | 9·65 |
| O | 24·17 | — | — | — | — |
| | 100·00 | | | | |

Durch Wechselwirkung von Silbersulfat auf das Baryumsalz wurde das sulfoncapronsäure Silber erhalten, welches in Blättchen krystallisiert. Die Analysen stimmten mit der Formel $C_6H_{10}O_2SO_3Ag_2$ überein.

I. 0·1876g Substanz verbrauchten 8·4 cm^3 einer Rhodan-ammoniumlösung à 0·01175 Silber.

II. 0·309g Substanz gaben 0·0665g H_2O und 0·1983g CO_2 .

| | Berechnet für $C_6H_{10}O_2SO_3Ag_2$ | Gefunden | |
|--------------|---|----------|-------|
| | | I | II |
| C | 17·56 | — | 17·50 |
| H | 2·43 | — | 2·39 |
| Ag | 52·68 | 52·61 | — |
| S | 7·81 | | |
| O | 19·52 | | |
| | 100·00 | | |

Überführung des sulfonirten Capronaldehydes und der Oxyhexandisulfonsäure in sulfonirten Hexylalkohol durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Oxyhexandisulfonsäure, aus 10g Methyläthylacrolein dargestellt, wurde, nachdem sie von der freien schwefligen Säure durch Destillation im Vacuum befreit war, mit der dreifachen theoretischen Menge vierprocentigen Natriumamalgam versetzt, während die Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen Schwefel-

säure schwach sauer erhalten wurde. Nach beendeter Reaction, Entfernen des Quecksilbers und genauer Neutralisirung wurde die Flüssigkeit zur Hälfte destillirt. Aus dem Destillate wurde durch eine Reihe von Destillationen eine kleine Menge eines darin gelösten Öles ausgeschieden, welches dem Geruche nach Hexylalkohol sein konnte. Zu einer Analyse war zu wenig Substanz vorhanden.

Der Rückstand wurde bis fast zur Trockene eingedampft und durch Lösen anfangs in verdünntem, später in absolutem Alkohol fast vollständig von Natriumsulfat befreit. Mit Chlorbaryum gab es nur eine sehr schwache Trübung.

Bei dem Eindampfen der Lösung erhielt ich 15g eines Syrups, welcher, bei 100° C getrocknet, eine amorphe, farblose sehr hygroskopische Masse darstellte.

Durch Kochen mit Barytwasser trat ein sehr schwacher Geruch nach Methyläthylacrolein auf, jedenfalls nur von einer geringen Menge nicht reducirter Substanz herrührend.

Bei einem anderen Versuche, der genau wie der oben beschriebene ausgeführt wurde, verwendete ich eine Lösung des freien sulfonirten Capronaldehyds. Die Ausbeute an trockenem Natriumsalz betrug 90 Procent der theoretischen Menge. Die Substanz war mit der des ersten Versuches identisch, wie die Analysen zeigen; nur konnte es, wie auch das erste Product, nicht ganz vollständig von Natriumsulfat befreit werden, wesshalb der Natrium- und Schwefelgehalt etwas grösser und der Kohlenstoffgehalt etwas kleiner gefunden wurde.

- I. 0·4558g Substanz aus Oxyhexandisulfonsäure dargestellt (mit $K_2Cr_2O_7$ verbrannt) gaben 0·255g H_2O und 0·568g CO_2 ,
- II. 0·5862g Substanz aus Oxyhexandisulfonsäure dargestellt gaben 0·331g H_2O und 0·7304g CO_2 .
- III. 0·2365g Substanz aus sulfonirtem Capronaldehyd dargestellt gaben 0·1305g H_2O und 0·2936g CO_2 .
- IV. 0·4853g Substanz gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·177g Natriumsulfat.
- V. 0·3264g Substanz gaben mit Salpeter und Natriumcarbonat geschmolzen, und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, 0·3803g Baryumsulfat.

| Berechnet für $C_6H_{13}O_4SNa$ | Gefunden | | | | |
|------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | IV | V |
| C 35·29 | 33·98 | 33·98 | 33·85 | — | — |
| H 6·37 | 6·21 | 6·27 | 6·13 | — | — |
| Na . . . 11·27 | — | — | — | 11·81 | — |
| S 15·69 | — | — | — | — | 15·96 |
| O 31·38 | | | | | |
| 100·00 | | | | | |

Durch Wechselwirkung konnte kein anderes weniger lösliches Salz erhalten werden.

Das Natriumsalz des sulfonirten Hexylalkohols wurde, behufs Überführung in Hexylalkohol oder vielleicht auch in den um zwei Wasserstoff ärmeren Alkohol, der durch Abspalten von $NaHSO_3$ entstehen konnte, mit der doppelten Menge Calciumoxyd gemischt, bei 100° getrocknet, dann mit der vierfachen Menge frisch geglühten Kalkes zerrieben und aus Glasröhren destillirt. Unter sehr geringer Verkohlung ging ein gelbliches Öl über, welches einen schwach brenzlichen Geruch hatte.

Dasselbe wurde, mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt — was keine merkliche Volumsabnahme der öligen Schichte bewirkte — und dann mit Potaschelösung und Wasser gewaschen. Getrocknet wurde es zuerst mit Potasche, dann durch Destillation über frisch geglühten Calciumoxyd und schliesslich über Baryumoxyd.

Nach dem Ausfractioniren wurde der corrigirte Siedepunkt bei $149\cdot6^\circ$ bis $151\cdot6^\circ C.$ gefunden. Barometerstand $751\cdot3mm$ auf $0^\circ C.$ reducirt. Fadencorrectur $3\cdot6^\circ$.

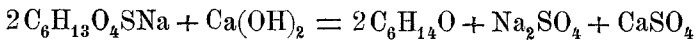
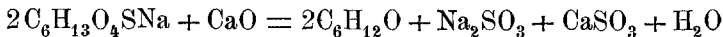
Der Siedepunkt stimmt mit jenen überein, welchen Lieben und Zeisel¹ an dem Gemenge von Hexylalkoholen, die durch Reduction von Methyläthylacrolein entstehen, beobachtet haben.

Die nachfolgende Bromaddition zeigte, dass hier wirklich ein Gemenge von Hexenyl- und Hexylalkohol vorlag.

$0\cdot8235g$ Substanz addirten $0\cdot4737g$ Brom, statt $1\cdot3176g$ (für Methyläthylallylalkohol berechnet).

¹ Monatshefte f. Chemie 1883, S. 28.

Demnach scheinen bei der trockenen Destillation zwei Reactionen nebeneinander zu verlaufen:



Das präsumirte Alkoholgemenge wurde, um weitere Anhaltspunkte zur Feststellung seiner Natur zu gewinnen, nach Lieben und Zeisel in wässriger Lösung mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt, am Rückflusskühler zwölf Stunden erhitzt, und dann der vermuthete Hexylalkohol abdestillirt.

Die Menge des erhaltenen Hexylalkohols war zu klein, um mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, gewaschen, über Kalk getrocknet, ausfractionirt zu werden und den Siedepunkt zu bestimmen.

Daher stellte ich das Acetat dar. Der corrigirte Siedepunkt des mit Chlorcalcium getrockneten Productes wurde bei auf 0° reducirtem Barometerstand von 748·2mm bei 160·2° bis 163·2° C. gefunden. Fadencorrectur 3·2°.

Der Siedepunkt des von Lieben und Zeisel dargestellten Hexylacetats wurde von diesen Forschern bei 162·2° gefunden.

Die Analyse stimmte mit der Formel $C_8H_{16}O_2$ überein.

0·1815g Substanz gaben 0·1788g H_2O und 0·4418g CO_2 .

| | Berechnet für $C_8H_{16}O_2$ | Gefunden |
|-------------|---------------------------------|----------|
| C | 66·67 | 66·39 |
| H | 11·11 | 10·94 |
| O | 22·22 | — |
| | <hr/> 100·00 | |

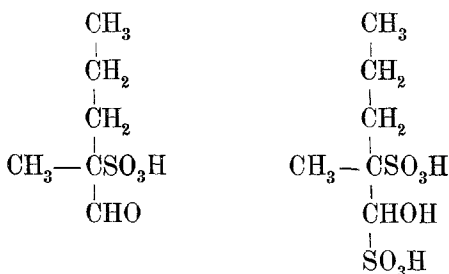
Das Hexenylglycerin wurde nach dem Entfernen des Harzes und der Bromwasserstoffsäure bis zur constanten Gewichtsabnahme im Vacuum getrocknet. Es zeigte einen süßlichen Geschmack, die Analyse entsprach der Formel $C_6H_{14}O_3$.

0·185g Substanz gaben 0·1702g H_2O und 0·3642g CO_2 .

| Berechnet für $C_6H_{14}O_3$ | Gefunden |
|---------------------------------|----------|
| C 53·73 | 53·68 |
| H 10·45 | 10·22 |
| O 35·82 | — |
| 100.00 | |

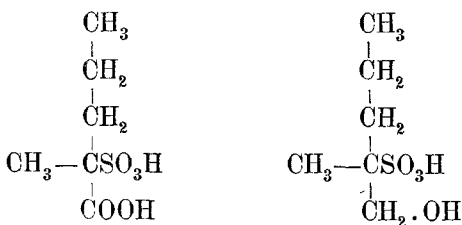
Fassen wir nochmals kurz die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen, so sehen wir, dass man durch Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein in der Wärme eine Oxyhexandisulfonsäure und bei gewöhnlicher Temperatur einen sulfonirten Capronaldehyd erhält. Die Oxyhexandisulfonsäure geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von H_2SO_3 in sulfonirten Capronaldehyd über.

Die Constitution dieser beiden Säuren dürfte durch folgende Formeln zum Ausdruck zu bringen sein:



Eine Ungewissheit besteht nur bezüglich der Stellung des Schwefligsäure-Restes, den ich aber, nach analogen Fällen zu schliessen, an das tertiäre Kohlenstoffatom gebunden annehmen möchte.

Durch Oxydation geben beide Säuren Sulfoncapronsäure und durch Reduction sulfonirten Hexylalkohol.



Bei der trockenen Destillation mit Kalk erhält man aus dem Natriumsalz des sulfonirten Hexylalkohols durch Abspalten der Sulfongruppe zugleich den gesättigten und den ungesättigten Alkohol, deren Entstehung die alkoholische Natur ihrer Mutter-substanz genügend beweisen.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel meinen wärmsten Dank auszusprechen für die erfolgreiche Unterstützung und die werthvollen Rathschläge, die sie mir im Verlaufe dieser Arbeit zu Theil werden liessen.
