Schwefligsäure-Gas zeigt) die Ursache ist. Ich muss die Entscheidung darüber bis zur Gewinnung grosser Mengen Aethylsulfonchlorid aus Mercaptan verschieben.

Ueber Oxamylsulfonsäure (Amylisäthionsäure)¹⁾;

von

F. A. Falk.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

Von der schon so lange bekannten sogenannten Isäthionsäure sind bis jetzt noch keine Homologe bekannt, obgleich doch wegen der interessanten Beziehung dieser Säure zum Taurin die Kenntniss dieser Körper wünschenswerth erscheint, und obgleich durch die von Carius ausgeführte Synthese der Isäthionsäure²⁾ der Weg zur Gewinnung solcher Säuren gegeben ist. Ich habe das der Amylgruppe angehörige Homologe dargestellt, indem ich mich dabei desselben Ausgangspunktes bediente, wie Carius bei der Synthese der Isäthionsäure, nämlich hier des Amylenchlorhydrins. Anstatt indessen dieses erst in Amylenmonosulphydrat und letzteres durch Oxydation in die Homologe der Isäthionsäure überzuführen, wie dies analog von Carius geschah, habe ich mich des kürzeren Weges bedient, der sich aus der inzwischen von Strecker³⁾ aufgefundenen einfachen Darstellungsweise solcher sogenannten Sulfonsäuren ergibt, indem ich das Amylenchlorhydrin mit concentrirter Lösung von schwefligsaurem Natrium erhitzte. Das Amylenchlorhydrin wurde nach der von Carius⁴⁾ angegebenen all-

¹⁾ Ueber vorliegende Arbeit ist von mir der Gesellschaft z. Bef. d. ges. Nat.-W. zu Marburg in der Sitzung vom 12. Mai 1870 Mittheilung gemacht worden; vergl. deren Berichte, 1870, Nr. 3. Carius.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **124**, 257.

³⁾ Zeitschr. Chem. 1868, 213.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **126**, 199.

gemeinen Methode für die Darstellung solcher Körper, nämlich durch directe Verbindung von Unterchlorigsäurehydrat mit Amylen gewonnen und durch fractionirte Destillation gereinigt.

Amylenchlorhydrin wirkt auf schwefligsaures Natrium bei Gegenwart von wenig Wasser schon bei 100° allmählich ein; um den Versuch aber leicht und sicher auszuführen, ist es besser, das Gemisch im geschlossenen Rohre auf 120° zu erhitzen, wo nach wenigen Stunden die Reaction beendet ist. Das Amylenchlorhydrin wurde mit schwefligsaurem Natrium und dessen halbem Gewichte Wasser in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 120° erhitzt, wobei also folgende Reaction eintritt:

Darauf wurde das etwa überschüssig vorhandene Amylenchlorhydrin durch Destillation von der resultirenden Flüssigkeit getrennt, letztere alsdann mit Schwefelsäure in der zur Bildung von schwefelsaurem Natrium nöthigen Menge versetzt, die in der Masse absorbirte schweflige Säure durch Erwärmen verjagt und das in der Flüssigkeit enthaltene schwefelsaure Natrium durch Behandeln mit Alkohol abgeschieden, das schwefelsaure Natrium mit Alkohol gewaschen und das Filtrat von dem Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser durch Destillation befreit. Der Rückstand wird nun durch schwefelsaures Silber von dem Chlor und das Filtrat von dem überschüssigen Silber durch Schwefelwasserstoff befreit. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt, alsdann Kohlensäure eingeleitet, erwärmt, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Da das Bariumsalz indessen schlecht krystallisirt, so stellte ich durch Ausfällen des Bariums mit schwefelsaurem Kupfer das Kupfersalz dar, filtrirte ab und dampfte zur Krystallisation ein. Bei längerem Stehen der concentrirten Lösung bildete sich eine dicke Masse von blättrigen Krystallen, welche abgepresst und durch wieder-

holtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt das reine Kupfersalz sind.

Ich schritt nun zur Darstellung der freien Säure. Ein Theil des Kupfersalzes wurde in Wasser gelöst, das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltrirt und ausgewaschen. Die so dargestellte Säurelösung enthält die Oxamylschwefelsäure rein und bildet auch bei längerem Aufbewahren in der Kälte keine Schwefelsäure. Versucht man aber die Lösung durch Abdampfen zu concentriren, so bildet sich in der Wärme sehr bald reichlich Schwefelsäure, indem zugleich ein an Amylalkohol erinnernder Geruch auftritt. Dieser leichten Zersetzbarkeit wegen, welche diese Oxamylsulfonsäure also auffallend von der Isäthionsäure unterscheidet, ist es mir auch nicht gelungen, die Säure unzersetzt wasserfrei zu erhalten. Dampft man die Lösung in gelinder Wärme und zuletzt über Schwefelsäure im luftleeren Raume ab, so erhält man eine stark mit Schwefelsäure verunreinigte syrupdicke Flüssigkeit, die keine Spur von Krystallisation zeigt.

Die Säure ist wie die Isäthionsäure einbasisch und wird darnach und nach ihrer Entstehungsweise die der Isäthionsäure entsprechende Constitution besitzen.

Die Salze der Säure sind krystallisirbar, alle aber sehr leicht löslich in Wasser und löslich in Alkohol. Die Lösung der Salze lässt sich in der Wärme abdampfen und kochen ohne dass Zersetzung eintritt; eine etwa 3 p.C. Salz enthaltende Lösung des Bariumsalzes wurde im Destillationsgefäße $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, wobei die rückständige zuletzt concentrirte Lösung keine Trübung erlitt; das Silbersalz aber ist sehr unbeständig, indem es schon beim längeren Stehen, rascher beim Kochen seiner Lösung metallisches Silber abscheidet. Bei stärkerem Erwärmen, das Kupfersalz schon wenig über 100° , erleiden die Salze Zersetzung unter Entwicklung übel riechender Dämpfe.

Natriumsalz, $C_5H_{10}(HO), SO_2 \cdot NaO$. — Dieses wurde in der Weise erhalten, dass man aus dem Kupfersalz durch

Einleiten von Schwefelwasserstoff Säurelösung darstellte und diese alsdann mit kohlensaurem Natrium neutralisirte. Das Salz krystallisirt über Schwefelsäure in weissen, dünnen Blättchen, die in Wasser äusserst leicht löslich sind und an der Luft leicht zerfliessen. Die Analyse dieses bei 60° getrockneten Salzes ergab:

0,4913 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5233 Grm.

Kohlensäure und 0,2392 Grm. Wasser.

0,4758 Grm. lieferten als Glührückstand 0,1915 Grm. schwefelsaures Natrium.

0,2919 Grm. lieferten ebenso 0,1174 Grm. schwefelsaures Natrium.

	Ber.		Gef.	
	für $C_5H_{11}NaSO_4$:			
C ₅	60	31,58	29,04	—
H ₁₁	11	5,79	5,41	—
Na	23	12,11	13,03	13,01
S	32	16,84	—	—
O ₄	64	33,68	—	—
	190	100,00.		

Die geringe Uebereinstimmung der Analyse mit den berechneten Werthen kann ich mir nur durch eine Verunreinigung des Natriumsalzes erklären.

Ammoniumsalz. — Um dasselbe zu erhalten, wurde aus dem Kupfersalz gewonnene Säurelösung mit Ammoniak zur alkalischen Reaction versetzt und alsdann eingedampft; es entsteht eine zähe, gelbliche Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe Masse bildet.

Calciumsalz, $(C_5H_{10}(HO), SO_2 \cdot O)_2Ca$. — Auch dieses stellte ich aus der von dem Kupfersalz gewonnenen Säurelösung dar, indem ich dieselbe mit reinem kohlensauren Calcium versetzte, von dem überschüssigen kohlensauren Calcium in der Kälte abfiltrirte und das Filtrat zur Krystallisation verdampfte. Es krystallisirt in zarten, dünnen Blättchen und ist sehr leicht in Wasser löslich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

Durch Oxydation mit Salpetersäurehydrat bei 280° im geschlossenen Rohre aus 0,4024 Grm. Substanz, 0,5056 schwefelsaures Barium, und durch Glühen an der Luft aus 0,2175 Grm. Substanz, 0,0801 schwefelsaures Calcium.

	Ber.	Gef.
für $(C_5H_{11}SO_4)_2Ca''$:		
Ca	10,70	10,82
S	17,11	17,26

Bariumsalz. — Dasselbe wird durch Neutralisiren der reinen Säurelösung mit Barythydrat, Ausfällen des überschüssigen Bariums mit Kohlensäure, Filtriren und Abdampfen erhalten; es ist in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich und krystallisirt aus der dickflüssigen, wässerigen Lösung in weissen, sehr kleinen Blättchen; bei 120 bis 125° erleidet das Salz auch bei langem Erhitzen keinerlei Veränderung, bei 130° aber zersetzt es sich sehr rasch unter Schwärzung, Entwicklung von Dämpfen und Bildung von schwefelsaurem Barium.

0,1961 Grm. des krystallisirten bei 100° getrockneten Bariumsalzes gaben durch Glühen an der Luft 0,0967 schwefelsaures Barium, entsprechend 28,98 p.C. Barium.

Die Formel $(C_5H_{11}SO_4)_2Ba''$ verlangt 29,09 p.C.

Kupfersalz, $(C_5H_{10}(HO), SO_2 \cdot O)_2Cu'' + (OH_2)_2$. — Dargestellt nach der vorher beschriebenen Methode, krystallisirt es in blassblauen, dünnen, zarten Blättchen, löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit grüner Farbe auf.

0,2053 Grm. des bei 60° getrockneten Salzes lieferten durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,1925 Grm. Kohlensäure und 0,1230 Grm. Wasser.

0,3732 Grm. lieferten ebenso 0,3445 Grm. Kohlensäure; die Wasserbestimmung ging verloren.

0,3940 Grm. lieferten 0,0658 Grm. Kupferoxyd.

0,2288 Grm. gaben im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure zersetzt 0,2270 Grm. schwefelsaures Barium.

	Ber.		Gef.	
	für $C_5H_{11}Cu'SO_4, 2aq$:			
C ₅	60	25,57	25,2	25,57
H ₁₆	15	6,39	—	6,66
Cu'	31,7	13,51	13,35	—
S	32	13,63	13,62	—
O ₆	96	40,90	—	—
	234,7	100,00.		

Bleisalz. — Dasselbe wurde dargestellt, indem ich die reine Säurelösung mit kohlensaurem Blei digerirte, heiss filtrirte und zur Krystallisation abdampfte; es krystallisirt schwer, dem Bariumsalz ähnlich.

Silbersalz. — Um das Silbersalz zu erhalten, stellte ich erst aus der aus reinem Kupfersalz gewonnenen freien Säure durch Neutralisiren mit Barythydrat das Bariumsalz dar und fällte aus diesem mit schwefelsaurem Silber das Barium aus; ich erhielt jedoch neben dem weissen, schwefelsauren Barium schon in der Kälte, schneller jedoch beim Kochen einen schwarzen Niederschlag von Silber, indem sich die Säure zersetzte.

Ich versuchte nun auf die von Strecker¹⁾ angegebene Weise aus dem Ammoniumsalz das dem Taurin homologe Amid darzustellen. Zu dem Zwecke erhitzte ich das Ammoniumsalz in einen Thermostaten allmählich die Temperatur steigernd auf 150°; sobald die Temperatur 134° erreicht hatte, begann die ganze Masse unter Entwicklung von Wasserdampfbläschen aufzuschäumen; die Dämpfe enthielten kein Ammoniakgas; bei 150° wird die Masse braun und ist flüssig. Abgekühlt erstarrt sie, zerfliesst jedoch bald an der Luft. Aus der wässrigen Lösung schied Alkohol nur eine kleine Verunreinigung aus; die davon abfiltrirte alkoholische Lösung wurde von dem Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst und über Schwefelsäure getrocknet; es krystallisirt nicht. An der Luft zieht die Masse Wasser an und bildet dann allmählich nadelförmige Krystalle. Diese wurden von der Mutterlauge befreit, umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet analysirt. Die Resultate sind:

0,1010 Grm. mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150° erhitzt, gaben 0,1718 Grm. schwefelsaures Barium = 0,02359 Schwefel = 23,36 p.C. S.

Die Formel $C_5H_{13}NSO_3$ verlangt 19,16 p.C. S.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 91, 101.

278 Carius: Ueber Isäthionsäure u. ihre Homologen.

Die sehr geringe Menge der Substanz, welche ich erhielt, gestattete mir nicht die Untersuchung derselben zu beendigen, und ich muss es also zweifelhaft lassen, ob auf diesem Wege aus dem Ammoniumsalze der Oxamylsulfonsäure das Homologe des Taurins oder, da dieses nach den Versuchen von Kolbe unwahrscheinlich ist, ein Isomeres gewonnen werden kann.

Nach einigen von mir angestellten Versuchen, an deren Beendigung ich leider unterbrochen wurde, verhält sich die Oxamylschwefelsäure gegen Phosphorsuperchlorid wie die Isäthionsäure; es ist daher höchst wahrscheinlich, dass auf demselben Wege, nach welchem Kolbe die Synthese des Taurins¹⁾ gelungen ist, auch die des Homologen von demselben, also der Amidoamylsulfonsäure, $C_5H_{10}(NH_2), SO_2.HO$, ausgeführt werden kann. Nach Mittheilung von Hrn. Prof. Carius wird im chemischen Institute zu Marburg dieser Gegenstand weiter verfolgt.

Marburg, im April 1870.

Ueber Isäthionsäure und ihre Homologen;

von

L. Carius.

Die vorhergehende Mittheilung des Hrn. Falk wurde mir bei dessen Abgange von hiesiger Universität übergeben; ich habe aber die Einsendung des Manuscriptes in der Absicht verzögert, die Resultate der Untersuchung über die Homologen der Chloräthylsulfonsäure und des Taurins, die Hr. Hartwig im hiesigen chemischen Laboratorium fortsetzte, zugleich mit zur Veröffentlichung gelangen zu lassen. Letztere Arbeiten sind zunächst durch den Krieg unterbrochen, und ich sehe mich dadurch und durch die kürzlich erschienene Publication von Hrn. Ed. Schwarz: „Ueber Homologe der Isäthionsäure“ in den

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 33.