Säuren ganz andere Eigenschaften haben als die Alkylschwefelsäuren, und dafs sie sehr unbeständige Körper seien, dazu bedürfte es meines Erachtens kaum noch des Experiments.

Dieses Experiment würde in der Erzeugung von Salzen einer wirklichen ätherschweifigen Säure zu bestehen haben. Ein solches Salz ist in dem mit dem äthylschwefelsauren Kali isomeren ätherschweiflgsaurem Kali jetzt von Dr. Warlitz (s. d. folgende Abhandlung) dargestellt. Derselbe hat bestätigt, was vorauszusehen war, dafs die ätherschweiflige Säure eine sehr unbeständige Säure ist, und ganz andere Eigenschaften hat, wie die isomere sehr stabile Aethylschwefelsäure. Damit ist die Hypothese, dafs die Alkylschwefelsäuren ätherschweiflige Säuren seien, welche wirklich nie einen andern Halt gehabt hat, als die bequeme Formulirung, auch noch dieses Scheins von Begründung beraubt.

XLVII. Ueber die der Aethylschwefelsäure isomere ätherschweiflige Säure;

von Dr. R. Warlitz.

Obgleich die kürzlich von Endemann*) veröffentlichten Versuche, welche die Darstellung der mit der Aethylschwefelsäure isomeren ätherschweifigen Säure bezweckten, nicht zu dem erstrebten Resultate geführt haben, so hielt Professor Kolbe die Frage damit noch nicht für erledigt, und veranlafste mich zur Anstellung neuer Versuche in jener Richtung, welche in der That den erwarteten günstigen Erfolg gehabt haben. Endemann hat gefunden, dafs das schweflgsaure Aethyloxyd bei anhaltendem Erhitzen mit wässriger

*) Diese Annalen CXL, 333.

Kalilauge das Kalisalz derselben Aethylschwefelsäure giebt, welche durch Oxydation von Zweifach-Schwefeläthyl oder Mercaptan mit Salpetersäure entsteht.

Die naheliegende Vermuthung, dafs das isomere ätherschwefligsaure Kali die Eigenschaft haben möge, durch metamere Umsetzung seiner Bestandtheile in äthylschwefelsaures Kali überzugehen, veranlafste mich. zu versuchen, ob vielleicht unter Vermeidung der Wärme bei der Reaction selbst wie auch beim Eindunsten der Flüssigkeit, das ätherschwefligsaure Kali Bestand habe.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von schwefligsaurem Aethyloxyd befolgte ich Anfangs die von Endemann gegebene Vorschrift. Derselbe giebt an. die beste Ausbeute erhalten zu haben bei Anwendung von überschüssigem Alkohol und von bei 24° C. mit Chlorgas gesättigtem Chlorschwefel, und beruft sich dabei auf Versuche, welche Herr Ziegler auf seine Veranlassung in dieser Richtung angestellt habe.

Ich fand sehr bald, dafs die von Endemann für günstig ausgegebenen Bedingungen gerade die allerungünstigsten sind, da ich bei genauer Befolgung seiner Vorschrift entweder nur eine sehr geringe Ausbeute oder gar kein schwefligsaures Aethyloxyd erhielt. Endemann hat sich bei Abfassung seiner Abhandlung entschieden geirrt. Denn Dr. Ziegler, von welchem ich mir nähere Auskunft erbat, hat mir Folgendes darüber mitgetheilt :

„Bei der Darstellung von schwefligsaurem Aethyloxyd erhielt ich unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwendung von gewöhnlichem Chlorschwefel die gröfste Ausbeute an jenem Aether, etwas weniger mit reinem Halb-Chlorschwefel, noch weniger bei Anwendung eines solchen, der bei etwa 20° C. mit Chlor gesättigt war; bei 0° C. gesättigter Chlorschwefel liefert eine nur ganz geringe Menge davon.“

„Vorstehende Angaben habe ich seiner Zeit Herrn En-

demann mitgetheilt, in dessen bezüglichher Abhandlung jedoch fehlerhaft Notiz davon genommen ist.“

Ich habe obige Angaben von Dr. Ziegler vollkommen bestätigt gefunden. Zur Bereitung des Halb-Chlorschwefels brachte ich gewöhnlichen Stangenschwefel in eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte und leitete einen Strom von gewaschenem und getrocknetem Chlorgas darüber, wobei ich die Retorte so stark erhitze, daß der gebildete Chlorschwefel überdestillirte. Dieses Product habe ich unmittelbar zur Darstellung von schwefligsaurem Aethyloxyd verwandt. 500 Grm. desselben wurden in einer tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem und mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbundenem Halse, auf etwa 60° C. erhitzt, und darauf mit 180 Grm. ganz absolutem Alkohol in der Weise versetzt, daß derselbe durch eine in den Tubulus eingesetzte Trichterröhre mit Hahn langsam eintropfte. Die gleichmäßige Reaction wurde durch fortgesetztes gelindes Erhitzen und häufiges Bewegen der Flüssigkeit unterstützt.

Mit dem Zusatz der letzten Antheile des Alkohols hört die in einem gewissen Stadium der Reaction reichliche Abscheidung von Schwefel fast ganz auf und die Flüssigkeit besitzt dann nur noch einen sehr schwachen Geruch nach Chlorschwefel. Der Retorteninhalt wird nun noch eine Stunde lang auf einer Temperatur von etwa 60° C. erhalten und sodann destillirt. Was unter 150° C. übergeht, besteht hauptsächlich aus Chlorwasserstoff und Chloräthyl enthaltendem Alkohol. Bei 150° C. fängt die Flüssigkeit an sich zu bräunen, und das nun Uebergehende ist von etwas Chlorschwefel schwach gelblich gefärbter Schwefligsäureäther. In der Retorte bleibt Schwefel zurück.

Um aus dem letzten Destillat den Rest von Chlorschwefel zu entfernen, wird dasselbe am Besten mit etwas absolutem Alkohol versetzt, das Gemisch längere Zeit bei gewöhnlicher

Temperatur sich überlassen und fractionirt destillirt. Nach mehrmaligen Rectificationen des Products erhielt ich aus obigen Mengen, nämlich aus 280 Grm. Alkohol und 500 Grm. Halb-Chlorschwefel, 120 Grm. ganz reinen Schwefligsäure-äther.

Um diesen Aether in ätherschweflige Säure zu verwandeln, fügte ich einer abgewogenen Menge desselben nach und nach, so dafs die Flüssigkeit immer alkalisch blieb, etwas mehr als die äquivalente Menge ganz reinen, in der fünffachen Menge Wasser gelösten Kali's hinzu. Das die Mischung enthaltende Gefäfs wurde Anfangs mit Eiswasser abgekühlt und später bei gewöhnlicher Temperatur häufig geschüttelt. Wenn nach einigen Tagen die Anfangs oben aufschwimmende Schicht von Schwefligsäureäther verschwunden ist*), wird die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt und dann im luftleeren Raume zur Trockne gebracht.

Den trockenen Rückstand habe ich zunächst mit neunzigprocentigem warmem Alkohol ausgezogen, darauf die klar filtrirte alkoholische Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht, und das hinterbleibende Salz zur vollkommenen Reinigung nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

*) Es ist bemerkenswerth, dafs das schwefligsaure Aethyloxyd, welches durch Wasser oder wässrige Kalilauge schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur so leicht zersetzt wird, in Berührung mit Ammoniak verhältnismäfsig sehr beständig ist. Alkoholische Ammoniaklösung wirkt, wie schon Carius beobachtet hat, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht darauf ein. Erst beim Erhitzen auf 100° C. in einer verschlossenen Röhre verschwindet der Aether unter Bildung von schwefligsaurem Ammoniak. Durch wässrige Ammoniaklösung erleidet er auch bei 100° C. keine merkbare Veränderung, wird aber davon bei 140° C. zerlegt. — Mit ätherischer Ammoniakflüssigkeit verträgt der Aether eine Temperatur von 150° C., ohne davon verändert zu werden.

Da bei der Zersetzung des Schwefligsäureäthers durch wässrige Kalilauge auch in der Kälte immer viel schwefligsaures Kali entsteht, so ist die Ausbeute an ätherschwefligsaurem Kali verhältnißmäßig gering.

Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,505 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,297 Kohlensäure und 0,157 Wasser.

0,595 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,350 schwefelsaures Kali.

0,186 Grm. gaben 0,290 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen passen eben so gut auf die Zusammensetzung des ätherschwefligsauren Kali's $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \left| \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{KO} \end{smallmatrix} \right| \text{S}_2\text{O}_4$, wie auf die des isomeren äthylschwefelsauren Kali's : $\text{KO} (\text{C}_4\text{H}_5) [\text{S}_2\text{O}_4] \text{O}$.

	Berechnet		Gefunden
C ₄	24	16,22	16,04
H ₅	5	3,38	3,45
K	39	26,35	26,33
S ₂	32	21,62	21,39
O ₆	48	32,43	—
	148	100,00.	

Das analysirte Salz hat folgende Eigenschaften : es ist in Wasser und heissem neunzigprocentigem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol auch bei Siedhitze ziemlich schwer löslich, und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in zarten weichen atlasglänzenden Schüppchen ab. Frisch bereitet ist es vollkommen geruchlos, aber nach einiger Zeit fängt es an, den Geruch nach Schwefeläthyl zu verbreiten, und die wässrige Lösung enthält dann schwefelsaures Salz.

Endemann (a. a. O., S. 344) giebt an, gefunden zu haben, dafs das äthylschwefelsaure Kali, dessen Säure aus Zweifach-Schwefeläthyl durch Oxydation mit Salpetersäure

gewonnen war, beim Aufbewahren nach einiger Zeit ebenfalls den Geruch nach Schwefeläthyl verbreite und dann auf Schwefelsäure reagire. Mir scheint auch hier ein Irrthum obzuwalten. Veranlaßt durch die grofse innere Unwahrscheinlichkeit dieses Verhaltens habe ich aus äthylschwefelsaurem Baryt, der schon vor mehreren Jahren dargestellt war und sich vollkommen klar in Wasser löste, das Kalisalz durch Fällen mit kohlensaurem Kali und Ausziehen des zur Trockne verdampften Salzes mit heifsem Alkohol bereitet. Dasselbe zeigte indessen selbst nach monatelangem Aufbewahren nicht den mindesten Geruch nach Schwefeläthyl, noch auch eine Schwefelsäurereaction.

Wahrscheinlich hat E n d e m a n n das aus Schwefligsäureäther mit Kalilauge gewonnene Salz durch ein Versehen mit jenem äthylschwefelsauren Salz verwechselt. Immerhin bleibt seine Beobachtung, dafs jenes Salz beim Stehen den Geruch nach Schwefeläthyl ausgiebt und dann Schwefelsäure enthält, in so fern richtig, als eben diese für die ätherschweflige Säure charakteristische Reaction beweist, dafs auch in dem durch Erhitzen von schwefligsaurem Aethyloxyd mit wässriger Kalilauge erhaltenen Product ätherschwefligsaures Kali vorhanden war.

Beim Erhitzen in einem Röhrchen zersetzt sich und verkohlt das ätherschwefligsaure Kali viel leichter als das isomere äthylschwefelsaure Salz, unter Ausgabe eigenthümlich riechender Dämpfe von flüchtigen organischen Schwefelverbindungen, verschieden von denen, welche das äthylschwefelsaure Kali ausgiebt.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf eine Temperatur erhitzt, wo das äthylschwefelsaure Kali ganz unverändert bleibt, trübt es sich unter Ausscheidung kleiner, unter dem Mikroskop deutlich erkennbarer Oeltropfen und unter Ver-

bereitung eines widrigen Mercaptangeruchs. Jodsäurestärkepapier wird von den Dämpfen gebläut.

Diese Reactionen beweisen, dafs durch Zerlegung von schwefligsaurem Aethyloxyd mit wässeriger kalter Kalilauge ein Salz entsteht, welches mit dem äthylschwefelsauren Kali isomer aber nicht identisch ist, und dessen grofse Unbeständigkeit sowie seine Bildungsweise (ganz analog der des ätherschwefelsauren und ätheroxalsauren Kali's aus schwefelsaurem resp. oxalsaurem Aethyloxyd) es höchst wahrscheinlich machen, dafs es das wahre, dem ätherschwefelsauren Kali analog constituirte ätherschwefligsaure Salz ist.

Dafs dasselbe in ähnlicher Verbindungsweise wie das ätherschwefelsaure Kali Aethyloxyd als solches wirklich enthält, geht unzweideutig noch daraus hervor, dafs es innig mit trockenem Cyankalium gemengt, beim Erhitzen den charakteristischen intensiven Geruch des rohen Cyanäthyls verbreitet. Aethylschwefelsaures Kali giebt bei gleicher Behandlung mit Cyankalium kein Cyanäthyl.

Jenes Cyanäthyl hätte möglicherweise von einem Gehalt des ätherschwefligsauren Kali's an ätherschwefelsaurem Salze herrühren können. Um zu prüfen, ob letzteres etwa beigemengt sei, habe ich die wässerige Lösung jenes Salzes mit Salzsäure gekocht und darauf mit Chlorbaryum versetzt. Wäre ätherschwefelsaures Kali zugegen gewesen, so würde, wovon ich mich noch durch einen besonderen Gegenversuch überzeugt habe, ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstanden sein, was jedoch nicht geschah. Bei der geringen Menge, welche mir von dem ätherschwefligsauren Kali für diese Versuche zu Gebote stand, liefs sich durch den Geruch nicht deutlich erkennen, ob beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure schweflige Säure frei wird.

Schliesslich sei noch bemerkt, dafs, als ich versuchte, die wässerige Lösung des ätherschwefligsauren Kali's im

Wasserbade einzudampfen, der nach dem völligen Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bleibende Rückstand beim Erwärmen zwar noch den Geruch nach Schwefeläthyl ausgab, aber bei Weitem nicht so stark, wie das von vorn herein durch Abdampfen im Vacuum erhaltene Salz, woraus zu schliessen ist, entweder dafs das ätherschwefligsaure Kali beim Verdampfen an der Luft Sauerstoff aufgenommen und sich theilweise in ätherschwefelsaures Salz verwandelt hat, oder dafs es in der Wärme eine metamere Umsetzung unter Bildung von äthylschwefelsaurem Kali erfährt. Hierüber werden fernere neue Versuche entscheiden müssen.

Wie auch dieselben ausfallen mögen, so erachte ich es durch obige Versuche für hinlänglich erwiesen, dafs neben der beständigen Aethylschwefelsäure eine zweite isomere Säure existirt, welche aus schwefligsaurem Aethyloxyd und Kalilauge unter ganz ähnlichen Verhältnissen entsteht, wie andere Aethersäuren, und welche, eben so leicht veränderlich wie diese letzteren, als die wirkliche ätherschweflige Säure anzusprechen ist.

Untersuchungen über das Benzylchlorür; von Ch. Lauth und E. Grimaux *).

Das, durch Destillation des Toluens in einem Chlorstrom erhaltene gechlorte Toluen C_7H_7Cl ist, wie diefs Cannizzaro erkannt hat, mit dem Chlorwasserstoffsäureäther des Benzylalkohols identisch. Wir haben diese Verbindung leichter

*) Compt. rend. LXIII, 918.