Ueber den Chlorschwefelsäureäther; von *Th. v. Purgold* *).

Vor einer Reihe von Jahren hat Kuhlmann **) beobachtet, daß, wenn man Chlorwasserstoffätherdampf zu wasserfreier Schwefelsäure leitet, eine an der Luft rauchende, bei der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit gebildet wird. Diese Flüssigkeit gab ihm bei Behandlung mit Wasser ein Oel von durchdringendem, an den des Chlorkohlensäureäthers erinnerndem Geruch, welches er nicht weiter untersuchte. Ich habe auf Wurtz' Vorschlag in dessen Laboratorium diesen Gegenstand wieder aufgenommen, und theile hier die Resultate meiner Untersuchung mit.

Läßt man Chlorwasserstoffäther zu wasserfreier Schwefelsäure bei 0° treten, so verflüssigt sich die letztere allmählig und man kann sich davon überzeugen, daß die resultirende Flüssigkeit noch eine erhebliche Menge der beiden, zur Einwirkung auf einander gebrachten Körper enthält. Erhitzt man dieses Gemische auf 100°, so bräunt es sich und entwickelt es schweflige Säure. Gießt man es aber tropfenweise in Wasser von 0°, so erhält man eine untere Schichte eines Oels, welches nach dem Waschen und Entwässern mittelst Chlorcalciums schon durch diese Behandlung von dem Theil der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffäthers befreit ist, welche nicht auf einander eingewirkt hatten. Dieses Oel zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, etwas oberhalb 100°. Im leeren Raume geht es fast vollständig zwischen 70 und 110° über; in dem Kolben bleibt eine geringe Menge eines öligen gefärbten Rückstandes.

*) Compt. rend. LXVII, 451.

**) Diese Annalen XXXIII, 108.

Der größte Theil geht zwischen 70 und 90° über. Nach mehreren Rectificationen wird eine Flüssigkeit erhalten, welche im leeren Raume bei 80 bis 82° siedet. Dieselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche ziemlich gut zu der Formel $C_2H_5ClSO_3$ stimmen :

	berechnet	gefunden
C	16,60	16,78
H	3,46	3,58
Cl	24,56	24,08
O	22,14	20,89.

Dieser Körper resultirt also aus der Addition des Chlorwasserstoffäthers zu der wasserfreien Schwefelsäure. Da der Körper sich bei jeder Destillation theilweise zersetzt, wobei sich etwas Chlorwasserstoffsäure entwickelt und der Rückstand reicher an freier Schwefelsäure wird (wovon ich mich überzeugt habe), so erklären sich die kleinen Abweichungen meiner Analyse leicht.

Die Substanz, deren Analyse so eben mitgetheilt wurde, ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, sehr stark riechendes und die Augen heftig reizendes Oel. Das specif. Gewicht ist bei 0° = 1,3790, bei 27° = 1,3556, bei 61° = 1,3240. Der Ausdehnungscoefficient ist zwischen 0 und 27° = 0,0006393, zwischen 27 und 61° = 0,0007155. Diese Coefficienten sind also sehr hohe.

Kaltes Wasser zeigt auf diese Flüssigkeit fast keine lösende Wirkung; dieselbe löst sich in heißem Wasser unter schwacher Zersetzung. Wird sie in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser auf 100° erhitzt, so giebt sie gewöhnlichen Aether, etwas Chlorwasserstoffäther und Chlorwasserstoffsäure, während die ganze Menge des Schwefels zu Schwefelsäure wird. Mit Alkohol giebt sie die gleiche Reaction, aber die Chlorwasserstoffsäure bildet wieder Aethylchlorür. Mit essigsaurem Natron in concentrirter wässriger Lösung giebt sie essigsaures Aethyl, schwefelsaures Natron

und freie Essigsäure. Diese Reactionen lassen zwischen den isomeren Formeln wählen :

Der erste dieser Körper, welchen Kolbe dargestellt hat, besitzt ganz andere Eigenschaften, als die von mir untersuchte Substanz. Er ist krystallisirbar, farblos, wird durch Wasser, selbst im zugeschmolzenen Rohre bei 100° , nicht zersetzt. Der zweite jener Körper ist noch nicht bekannt, aber er könnte mit Wasser nur die mit grosser Stabilität begabte Isäthionsäure geben. Die Vermuthung, dass die fragliche Substanz der dritte Körper sei, wird hingegen sehr genau durch die oben angegebenen Reactionen bestätigt, für welche ich hier die Gleichungen folgen lasse :

Die Substanz ist somit Chlorschwefelsäureäther, welchen man auch als Sulfovinychlorür bezeichnen könnte. Die Lösungen der fixen und der kohlensauren Alkalien wirken in der Kälte nur sehr langsam auf den Chlorschwefelsäureäther ein. Bei dem Erhitzen geht die Reaction lebhafter vor sich, aber sie giebt kaum Spuren eines Salzes einer organischen Säure, da der grösste Theil zu schwefelsaurem und salzsau-rem Alkali wird. Alkoholische Lösungen wirken in demselben Sinne, aber energischer.

Man sieht, dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf diesen Körper eine mit dem Taurin isomere Verbindung entstehen kann; wässriges Ammoniak wirkt lebhaft auf ihn ein und giebt eine krystallinische organische Verbindung. Ich beabsichtige, auf diese verschiedenen Reactionen zurückzukommen.

Schmilzt man flüssigen Chlorwasserstoffäther mit einem grossen Ueberschusse von wasserfreier Schwefelsäure in ein Glasrohr ein, läßt das Ganze auf die gewöhnliche Temperatur kommen und mischt dann durch Schütteln, so findet lebhafteste Wärmeentwicklung statt und die beiden Schichten verschwinden unter Bildung einer gelblichen Flüssigkeit. Giefst man nun den Inhalt des Rohres in Wasser, so löst er sich vollständig; man sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, behandelt mit kohlensaurem Kali und dampft ein. Das trockene Kalisalz löst sich in siedendem Alkohol unter Zurücklassung von Chlorkalium, und krystallisirt bei dem Erkalten in hübschen weissen Nadeln, welche bei der Analyse 27,24 pC. K ergaben; die Formel $C_2H_5(OH)\begin{pmatrix} SO_2O \\ SO_2O \end{pmatrix}$ würde 27,76 pC. K verlangen. — Die Verbindung, welche dieses Salz entstehen läßt, scheint auch ein secundäres Product der Bildung des Chlorschwefelsäureäthers zu sein; behandelt man nämlich die von der Darstellung dieses Körpers herrührende Waschflüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und dann mit kohlensaurem Kali in der eben angegebenen Weise, so erhält man eine geringe Menge eines Kalisalzes, welches mit dem vorhergehenden identisch zu sein scheint. Man erklärt sich leicht die Bildung dieses neuen Körpers durch die Gleichung :

dieser Körper giebt bei seiner Zersetzung durch Wasser die Säure der vorhergehenden Salze. Ich beabsichtige, die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen sich die vorhergehenden Derivate mit 1, 2 und vielleicht 3 Mol. Schwefelsäure bilden.