

Verfügung gestellt haben: der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, L. Casella & Co., Kalle & Co., Kern & Sandoz, Landschoff & Meyer, Meister, Lucius & Brüning und Tillmanns, E. ter Meer & Co.

Genf, 7. April 1892.

200. E. Ludwig: Einwirkung von Schwefelsäure auf Methyläthylacrolein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Gymnasiums Pitești.]

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschlusse an meine Untersuchung »Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein«¹⁾ habe ich nun die Einwirkung der Schwefelsäure zum Gegenstande meiner Versuche gemacht.

Wie vorauszusehen war, ist die Einwirkung der Schwefelsäure wegen der symmetrischen Constitution ganz verschieden von der oben erwähnten.

Methyläthylacrolein in Wasser suspendirt und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird vollständig verharzt, ohne wasserlösliche Producte zu geben.

Wird dagegen unter Eiskühlung Methyläthylacrolein bei Gegenwart von Alkohol und Schwefelsäure zusammengebracht, so erhält man nebst etwas harzigen Producten auch erhebliche Mengen einer Hexenylschwefelsäure.

Ich glaube berechtigt zu sein, anzunehmen, dass der Hexenylschwefelsäure die Bildung eines Acetals vorausgeht, weil die Reaction nur bei Gegenwart von Alkohol zu Stande kommt.

Nach verschiedenen Versuchen wurde folgendes Verfahren am vortheilhaftesten befunden:

Einem Gemenge von 20 g Alkohol und 30 g Schwefelsäure wurden unter Eiskühlung 5 g Methyläthylacrolein tropfenweise zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel und schied auf Wasserzusatz eine erhebliche Menge eines röthlichbraunen Harzes aus. Die vom Harze befreite Lösung, mit Calciumcarbonat versetzt, vom gebildeten schwefelsauren und vom überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltrirt, am Wasserbade eingedampft, schied 16 g eines sehr leicht löslichen Kalksalzes aus, welches über Schwefelsäure im Vacuum gut krystallisirte.

¹⁾ Monatsh. für Chemie IX. 658.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde durch Umkrystallisiren und wiederholtes Lösen in Alkohol vom beigemengten schwefelsaurem Kalk befreit und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.243 g Substanz mit Schwefelsäure abgeraucht gaben 0.1152 g schwefelsauren Kalk.

0.1152 g gaben 0.092 g schwefelsauren Kalk.

0.1947 g gaben nach Pearson 0.381 Baryumsulfat.

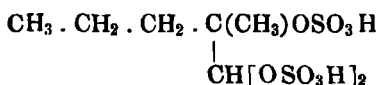
Ber. für $(C_8H_{11}O_{12}S_3)_2Ca_3$		Gefunden	
Ca	13.92	13.94	13.90 pCt.
S	22.27	22.33	— „

Das Baryumsalz, durch Einwirkung von Aetzbaryt auf das wässrige Reactionsproduct von Methyläthylacrolein, Schwefelsäure und Alkohol dargestellt, ist ebenfalls sehr leicht löslich und krystallinisch zu erhalten.

0.6758 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.4084 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_8H_{11}O_{12}S_3)_2Ba_3$		Gefunden	
Ba	35.64	35.53	pCt.

Die Constitution dieser Salze dürfte wahrscheinlich einer Säure folgender Structurformel entsprechen:



Um dieselbe näher kennen zu lernen, habe ich Versuche angestellt, das Verhalten gegen ätzende Alkalien zu beobachten. Ich habe nun ermittelt, dass weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° durch Aetzkali Schwefelsäure abgespalten werden kann, wohl aber bei höherer Temperatur und zwar wird durch trockene Destillation mit Aetzkalk unter geringer Verkohlung eine alkoholische Flüssigkeit abgeschieden und zugleich schwefelsaurer Kalk gebildet.

Die weitere Untersuchung dieser Flüssigkeit sowie des erhaltenen Harzes, wegen Mangel an Material unterbrochen, habe ich bereits begonnen und werde nächstens Näheres darüber mittheilen.

Pitesci, im April 1892.