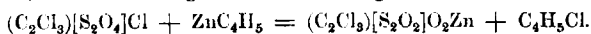


Auch in entsprechender Weise, wie Strecker durch Behandlung der Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure die *Methionsäure* (Methylendisulfonsäure) erhielt \*), wird es vielleicht gelingen, aus der Aepfelsäure oder Weinsäure zu Trisulfonsäuren zu gelangen. Ich beabsichtige diese Versuche demnächst fortzusetzen und werde später die Resultate derselben veröffentlichen.

## LXII. Ueber Amylendisulfinsäure;

von Dr. Franz Ilse.

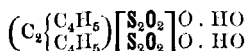
Schwefligsaurer Chlorkohlenstoff und Zinkäthyl wirken äußerst heftig auf einander ein; ich vermuthete, dafs sich dabei der schwefligsaure Chlorkohlenstoff gerade wie das Chlorid der Phenylschwefelsäure gegen Zinkäthyl verhalten würde, im Sinne folgender Gleichung:



Diese Vermuthung fand ich auch so weit bestätigt, als wirklich das äufere Chloratom durch Zink ersetzt wird; doch verläuft die weitergehende Einwirkung nicht so, wie ich

\*) Diese Annalen CXVIII, 290.

voraussetzte. Anstatt daß die mit dem Kohlenstoff verbundenen 3 At. Chlor, resp. 1 oder 2 derselben, einfach durch  $C_4H_5$  ersetzt werden, bildet sich eine zweibasische Säure von folgender Zusammensetzung :

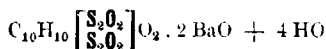


Ich komme später auf die Bildungsweise dieser Säure zurück und beschreibe hier zunächst ihre Darstellung.

Eine Lösung von schwefligsaurem Chlorkohlenstoff in 3 Theilen alkoholfreiem Aether wird zum vollständigen Trocknen des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs einige Stunden lang über neutralem Chlorcalcium stehen gelassen und dann vorsichtig abgegossen. Sodann wird unter guter Abkühlung Zinkäthyl tropfenweise zugesetzt. Die Reaction ist so heftig, daß der Aether massenhaft verdunstet. Diese Heftigkeit der Reaction dauert fast so lange, bis 4 Atome Zinkäthyl auf 1 Atom schwefligsauren Chlorkohlenstoff verbraucht sind. Erst gegen Ende mäßigt sie sich, und man hört mit dem Zusatz auf, wenn keine Einwirkung mehr zu bemerken ist. Doch darf man das Gefäß nicht sofort aus dem Eiswasser herausnehmen, weil sonst die Flüssigkeit leicht so heftig ins Sieden geräth, daß sie überschäumt. Dieß rührt wahrscheinlich von dem im Aether aufgelösten Chloräthyl, vielleicht auch zugleich von den anderen Gasen her, die sich bei der Reaction bilden und bei etwas erhöhter Temperatur sich verflüchtigen. Es resultirt eine fast ganz klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark reizendem, an Campher erinnerndem Geruch. Sie wird zunächst einige Stunden lang mit aufsteigendem Kühler im Wasserbade erhitzt und dann der Aether abgedampft. Der übergegangene Aether enthält nur eine ganz kleine Menge Schwefeläthyl, welches durch secundäre Zersetzung entstanden sein mag. Die zurückbleibende dickflüssige Lösung wird in viel Wasser gegossen,

um das überschüssige Zinkäthyl zu zerstören. Die wässrige Lösung enthält neben Chlorzink auch das Zinksalz der neu entstandenen Säure. Sie wird filtrirt. mit Barythydrat versetzt, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgeschieden und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Das hierbei entstandene Silbersalz ist löslich, aber selbst in verdünnter Lösung sehr unbeständig, so dafs es sich beim längeren Stehen, besonders aber beim Erwärmen, durch ausgeschiedenes Silber trübt. An dieser Unbeständigkeit des Silbersalzes scheiterten alle Versuche, es krystallisirt zu erhalten, weshalb ich daraus das Barytsalz und aus diesem die anderen weiter unten besprochenen Salze darstellte.

Nach sehr häufigem Umkrystallisiren des Barytsalzes gab dasselbe mit der Formel



übereinstimmende Analysen, welche hier folgen.

- I. 1. 0,3367 Grm. Substanz gaben 0,2117 BaOSO<sub>3</sub>, entsprechend 0,12468 Ba oder 37,00 pC. Ba; berechnet 36,53 pC.
2. 0,2379 Grm. Substanz gaben 0,0817 HO, entsprechend 0,0091 H, und 0,1346 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,0367 C, oder 3,82 pC. H und 15,43 pC. C; berechnet 3,78 pC. H und 16,17 pC. C.
3. 0,3651 Grm. Substanz gaben 0,4610 BaOSO<sub>3</sub>, entsprechend 0,06245 Grm. S oder 17,28 pC. S; berechnet 17,25 pC. S.
- II. 1. 0,3127 Grm. Substanz gaben 0,1955 BaOSO<sub>3</sub>, entsprechend 0,1150 Ba oder 36,80 pC. Ba; berechnet 36,93 pC.
2. 0,2970 Grm. Substanz gaben 0,1055 HO, entsprechend 0,01172 H, und 0,1724 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,04702 C, oder 3,94 pC. H und 15,83 pC. C.; berechnet 3,78 pC. H und 16,17 pC. C.
3. 0,3152 Grm. Substanz gaben 0,3927 BaOSO<sub>3</sub>, entsprechend 0,05396 S oder 17,12 pC. S; berechnet 17,25 pC. S.

Das *Barytsalz* ist in Wasser leicht löslich, und zwar in 3 bis 4 Theilen kochendem und 6 bis 8 Theilen kaltem, in 99procentigem Alkohol so gut wie unlöslich, in 90 grädigem schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden weissen Schuppen mit 4 Atom Krystallwasser, welche sämt-

lich bei 100° C. fortgehen; doch zersetzt es sich dabei partiell unter Ausgabe von schwefelhaltigen stinkenden Producten.

Eine directe Wasserbestimmung ist deshalb nicht auszuführen.

Das *Kalisalz* ist in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser sehr leicht löslich und zerfließt langsam an der Luft. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen kleinen Nadeln mit 4 Atomen Krystallwasser. Die angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen :

1. 0,2840 Grm. Substanz gaben 0,1152 H<sub>2</sub>O, entsprechend 0,0128 H, und 0,2030 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,05537 C, oder 4,51 pC. H und 19,50 pC. C; berechnet 4,49 pC. H und 19,24 pC. C.
2. 0,2054 Grm. Substanz gaben 0,1161 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entsprechend 0,05205 K oder 25,34 pC. K; berechnet 25,00 pC. K.

Das *Zinksalz* ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden gelblichweißen Schüppchen. In Wasser ist es leicht löslich, es krystallisirt daraus in glänzendweißen, ziemlich großen Blättchen mit 8 Atomen Krystallwasser. Die Analyse gab folgende Zahlen :

1. 0,1783 Grm. Substanz gaben 0,0960 HO, entsprechend 0,01066 H, und 0,1170 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,0319 C, oder 5,98 pC. H und 17,89 pC. C; berechnet 5,37 pC. H und 17,90 pC. C.
2. 0,2146 Grm. Substanz gaben 0,3038 BaOSO<sub>3</sub>, entsprechend 0,04172 S oder 19,44 pC. S; berechnet 19,09 pC. S.
3. 0,3900 Grm. Substanz gaben 0,0972 ZnO, entsprechend 0,07816 Zn oder 20,01 pC. Zn; berechnet 19,45 pC. Zn.

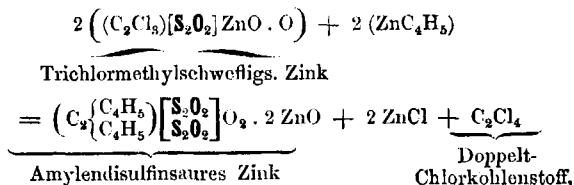
Das *Bleisalz* krystallisirt aus Wasser in prachtvollen glänzenden schneeweißen Blättchen ohne Krystallwasser, ist in Alkohol schwer löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

1. 0,1964 Grm. Substanz gaben 0,1469 PbOSO<sub>3</sub>, entsprechend 0,10036 Pb oder 51,09 pC. Pb; berechnet 51,12 pC. Pb.

2. 0,3715 Grm. Substanz gaben 0,0889 HO, entsprechend 0,00988 H, und 0,1194 CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,05438 C, oder 2,66 pC. H und 14,64 pC. C; berechnet 2,47 pC. H und 14,81 pC. C.

Aus dem Bleisalze isolirte ich leicht die freie Säure. Dieselbe bildet nach dem Eindampfen eine dickflüssige gelbliche Masse, die sich nicht zum Krystallisiren bringen liefs; sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Die Bildung jener Amylendisulfinsäure ist höchst eigenthümlich. Im ersten Stadium der Einwirkung des Zinkäthyls auf schwefligsauren Chlorkohlenstoff bildet sich höchst wahrscheinlich trichlormethylschwefligsaures Zink = (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)[S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]O ZnO und dieses wird dann weiter zersetzt, etwa nach folgender Gleichung :



welcher Chlorkohlenstoff ebenfalls durch neu hinzukommen- des Zinkäthyl zersetzt wird, und zwar nach Beilstein und Rieth (siehe diese Annalen CXXIV, 243) in Aethylen, Propylen, Chloräthyl und Chlorzink.

Um über die Art der Zersetzung einiges Licht zu erhalten, habe ich die entweichenden Gase durch Brom geleitet, wobei ich wesentlich denselben Apparat anwandte, wie Beilstein und Rieth. Die Gase werden völlig vom Brom absorbirt und es bildet sich dabei eine schwere ölige Flüssigkeit, welche analysirt folgende Zahlen gab :

- 0,2210 Grm. Substanz gaben 0,4354 AgBr, entsprechend 0,1853 Brom oder 83,84 pC. Br; Aethylenbromid verlangt 85,10 pC. Br, Propylenbromid 79,25 pC. Br.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag zwischen 128 und 195° C. Hieraus scheint mir die Annahme, daß ich es mit einem Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid zu thun hatte völlig gerechtfertigt. Leider fehlte es mir an genügenden Mengen des Productes, um durch eine erfolgreiche Rectification desselben jene Annahme zur Gewißheit machen zu können. Doch bin ich durch diese Versuche zu der Ansicht über die Art der Zersetzung des schwefligsauren Chlorkohlenstoffs durch Zinkäthyl, wie sie obige Gleichung ausdrückt, geführt worden.

Die Amylendisulfinsäure ist die erste bekannte zweibasische Säure, welche von der schwefligen Säure derivirt, und durch sie ist die durch die Theorie vorhergesehene Existenz solcher Säuren zur Thatsache geworden.

Schließlich muß ich noch eines Körpers Erwähnung thun, der sich als Nebenproduct bildet und möglicher Weise eine interessante Zusammensetzung hat. Es ist dieß ein gelblich gefärbtes Oel, schwerer als Wasser, leicht in Aether, schwer in Wasser löslich, von ungemein scharfem, an Campher erinnerndem Geruch. Dasselbe scheint unzersetzt destillirbar zu sein und enthält Schwefel; doch konnte ich wegen der geringen Menge, in der es entsteht, seine Zusammensetzung mit Sicherheit nicht feststellen.

---

### LXIII. Versuche mit Phosgen und Phosgenäther; von Dr. Th. Wilm und Dr. G. Wischin.

---

Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden der Phosgenbereitung liefern zum Theil ein unreines chlorhaltiges Product, zum Theil ein an Kohlenoxyd reiches, also verdünntes Phosgen.