

410. Friedrich Carl: Ueber die Veränderungen des isäthion sauren Ammoniums bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 10. August.)

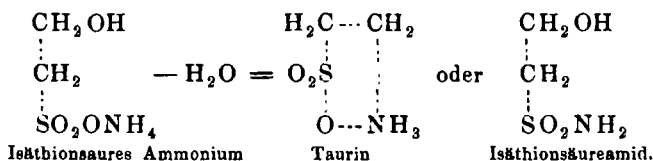
Wird isäthionsaures Ammonium im Luftbade erhitzt, so schmilzt dasselbe bei 130° und stellt dann eine syrupförmige, klare Flüssigkeit dar, welche bei weiterem Erhitzen keine wahrnehmbare Veränderung zeigt, selbst wenn die Temperatur auf 200° gestiegen ist.

Bei 210° jedoch beginnt die Masse zu schäumen und Ammoniak entweicht neben Wasser; aber erst bei 230° bis 240° tritt tiefer gehende Zersetzung ein, es entwickeln sich saure Dämpfe und Verkohlung erfolgt. Es entsteht nun die Frage: Wie hat sich das austretende Wasser gebildet?

Denkt man sich nur ein Molekül des Salzes in Reaction getreten, so gestatten unsere heutigen Anschauungen der chemischen Vorgänge nur zwei Erklärungsweisen.

Entweder vereinigt sich das vorhandene Hydroxyl mit einem Atom Wasserstoff des Ammoniums oder das entweichende Wasser entnimmt seinen Sauerstoff der Sulfoxyl- und seinen Wasserstoff der Ammoniumgruppe.

Im ersten Falle müsste Taurin, im zweiten Isäthionsäureamid entstanden sein.



Der erste Fall tritt nicht ein. Es geht dies aus zahlreichen Versuchen hervor, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Erlenmeyer schon in früheren Jahren ausgeführt habe (Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in München 3. I. 1874) und deren ausführliche Beschreibung an einem anderen Orte erfolgen soll.

Für den letzteren Fall hat sich Seyberth (siehe diese Berichte VII, 391) ausgesprochen, ohne jedoch ausreichende Belege für diese Annahme beizubringen. Im Verlaufe meiner Untersuchung haben sich Gründe gegen die Annahme eines Amids ergeben, mit deren Veröffentlichung ich nicht länger zögern möchte, da Seyberth's Isäthionsäureamid bereits Aufnahme in Kolbe's ausführlichem Lehrbuche der organischen Chemie gefunden hat.

Isäthionsaures Ammonium wurde in der eingangs erwähnten Weise 7 Stunden lang einer Temperatur von 210 bis 220° ausgesetzt. Das Salz hatte unter starkem Schäumen eine braune Farbe angenommen, war nach dem Erkalten über Schwefelsäure fest und hatte

12 pCt. an Gewicht verloren. Es löste sich in kochendem Alkohol von 93 pCt. bis auf Spuren von Kohle vollständig und beim Erkalten dieser Lösungen schieden sich Krystalle aus, welche, mit absolutem Alkohol gereinigt, perlmutterglänzende Blättchen darstellen.

Es ist dies unstreitig derselbe Körper, welchen Seyberth in der oben citirten Abhandlung beschreibt, wenn auch der von ihm angegebene Schmelzpunkt ($190-193^{\circ}$) nicht ganz mit dem von mir gefundenen ($196-198^{\circ}$) übereinstimmt. Möglich, dass dem Seyberth'schen Präparate noch ein Salz anhaftete, von dem weiter unten die Rede sein wird. Hierdurch dürften auch die Differenzen in unseren beiderseitigen Elementaranalysen ihre Erklärung finden.

Hr. Professor Hausbofer, welcher die Güte hatte, von sämtlichen Salzen die Form der Krystalle, soweit es deren Grösse erlaubte, zu bestimmen, beschreibt diese perlgänzenden Blättchen als feinschuppige Aggregate, aus mikroskopischen, optisch zweiaxigen Tafeln zusammengesetzt. Ihr Schmelzpunkt liegt wie gesagt, bei $196-198^{\circ}$, sie lösen sich sehr leicht in Wasser und in dieser Lösung entwickelt Kalilauge schon in der Kälte sofort Ammoniak, Platinchlorid erzeugt augenblicklich einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

Diese Reactionen entsprechen wenig dem Character eines Amids und auch die Elementaranalysen vermögen nicht, die Annahme einer solchen Verbindung zu stützen. Ich füge die gewonnenen analytischen Belege gleich hier ein, stelle sie der Uebersicht halber mit Seyberth's Resultaten zusammen und bemerke nur noch, dass die analysirten Salze von drei verschiedenen Darstellungen stammen. Die erste Analyse bezieht sich auf ein Salz, bei dessen Bildung die Temperatur von 220° nicht überschritten wurde, bei Darstellung der letzten zwei Salze war das isäthionsaure Ammonium auf 240° erhitzt worden.

	Seyberth's Resultate		Berechnet auf Amid C ₂ H ₇ NSO ₃	von mir gefunden			Berechnet auf C ₄ H ₁₆ S ₂ N ₂ O ₇
C	18.85	18.79	19.20	18.3	—	18.1	17.91
H	5.60	5.50	5.60	6.4	—	6.2	5.97
N	11.53	—	11.20	10.3	10.2	10.1	10.44
S	25.93	—	25.60	24.2	24.18	23.9	23.88.

Sollte diese Verbindung aber dennoch zu den Amiden zu zählen sein, so müsste sie beim Kochen mit Barytwasser wieder isäthionsauren Baryt liefern. Der Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall ist. Das gewonnene Barytsalz unterscheidet sich schon in seinem Aeusseren von dem der Isäthionsäure.

Dasselbe stellt kugliche Aggregate dar, welche aus prismatischen Tafeln von klinoaxem Habitus bestehen. Die Auslöschungsrichtungen derselben stehen nahezu parallel und normal zur Prismenaxe, während der isäthionsaure Baryt aus sechsseitigen, sehr dünnen Tafeln und perlgänzenden Aggregaten solcher besteht. Die dünnsten Blättchen

zeigen im Polarisationsmikroskop das Polarisationsbild einer Axe, gehören demnach zum monoklinen oder triklinen System.

Wird isäthionsaures Baryt einer Temperatur von 130—150° ausgesetzt, so bleibt er unverändert in jeder Beziehung, während das betreffende Salz schon bei 130° ein Molekül Wasser verliert.

	Berechnet auf $C_4H_8S_2BaO_7$		Gefunden	
	+ H_2O	wasserfrei	wasserhaltig	wasserfrei
C	12.4	—	12.5	—
H	2.5	—	2.9	—
S	16.5	—	16.9	—
Ba	35.04	37.1	—	36.75.

Das Salz verlor bei 130° 4.7 pCt. Wasser und bei einem zweiten Versuche 4.3 pCt. Wasser.

Die Berechnung verlangt 4.65 pCt. Wasser.

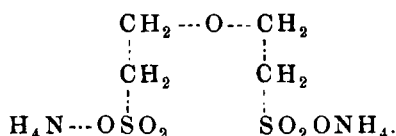
Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal bietet die Löslichkeit beider Salze in 60 pCt. Alkohol (0.8956 spec. Gew. bei 15.5° C.).

Die Versuche wurden bei 14° C. ausgeführt und ergaben, dass 100 Th. 60 pCt. Alkohols 6.075 Th. isäthionsauren Baryt lösen, während die gleiche Menge desselben Alkohols nur 0.102 Th. des neuen Barytsalzes zu lösen vermag.

Demnach benöthigen 1 Th. des neuen Barytsalzes 979.4 Th. und 1 Th. isäthionsaurer Baryt 16.4 Th. 60 pCt. Alkohols zur Lösung.

Diese Resultate drängen die Ueberzeugung auf, dass der bei 196—198° schmelzende Körper das Ammoniumsalz einer neuen Säure ist und zwar das der Diisäthionsäure, entstanden durch Vereinigung zweier Moleküle isäthionsauren Ammoniums unter Austritt eines Moleküls Wasser.

Seine Zusammensetzung wird durch nachstehende Formel ausgedrückt:

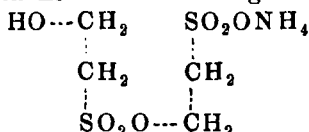


Dies ist jedoch nicht das einzige Produkt, welches bei der Einwirkung hoher Temperatur auf isäthionsaurem Ammonium entsteht. Die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchem das diisäthionsaure Ammonium auskrystallisirt ist, zeigen saure Reaction und beim Concentriren derselben erhält man kleine Mengen eines äusserst hygroskopischen Salzes, welchem nach der Analyse die empirische Formel $C_4H_{13}S_2NO_7$ zukommt.

	Berechnet	Gefunden
C	19.1	—
H	5.1	—
S	25.49	25.3
N	5.5	5.1.

Das oben erwähnte Entweichen von Ammoniak beim Erhitzen des isäthionsauren Salzes würde die Bildung eines sauren diisäthionsauren Salzes erklären. Ein saures Salz müsste sich aber leicht in das neutrale Salz überführen lassen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, denn sättigt man die Mutterlaugen mit alkoholischem Ammoniak und concentrirt sie, sei es auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure, so stellt sich nach kurzer Zeit die saure Reaction wieder ein.

Diese Eigenschaft der fraglichen Verbindung rechtfertigt die Annahme eines gebildeten Estersalzes von folgender Constitution:



Ein solches Salz muss sich natürlich beim Concentriren seiner Lösungen zersetzen und unter Wasseraufnahme in isäthionsaures Ammonium und freie Isäthionsäure zerfallen.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, auf diese Weise isäthionsaures Ammonium vom Schmpkt. 130^0 zu erhalten resp. die Reaction zu Ende zu führen.

Dieses Salz ist es wohl auch, welches dem Präparate von Seyberth noch angehaftet hat.

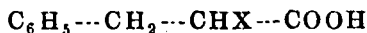
Die kleinen Mengen, in welchen es stets auftritt, seine hygroskopischen Eigenschaften und seine leichte Zersetzbarkeit erschweren die Untersuchung ungemein, jedoch hoffe ich, dass ein fortgesetztes Studium der betreffenden Vorgänge mir es ermöglicht, zu entscheiden, ob hier wirklich ein solches Estersalz vorliegt oder nicht.

Erlenmeyer's Laboratorium in München.

411. Emil Erlenmeyer: Ueber die Constitution der Phenylhalogenpropionsäuren.

(Eingegangen am 11. August.)

Den Halogenwasserstoffadditionsprodukten der Zimmtsäure ist von verschiedenen Seiten die Constitution



zugeschrieben worden. Nach meinen Erfahrungen über die Additionsprodukte der sogenannten ungesättigten Verbindungen und deren Zersetzungsprodukte spricht mehr Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass sich das Halogen in der Brom- und Jodhydrozimmtsäure nicht in der α -, sondern in der β -Stellung befindet, dass dagegen in den Phenylhalogenmilchsäuren von Glaser das Halogen die α - und das Hydroxyl die β -Stellung einnimmt.