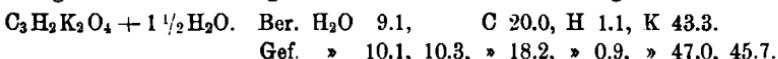


0.0276 g Sbst. verloren bei 110° 0.0028 g H<sub>2</sub>O und gaben dann 0.0249 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1248 g Sbst.: 0.0831 g CO<sub>2</sub>, 0.0104 g H<sub>2</sub>O. — 0.0857 g Sbst.: 0.0874 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.0369 g Sbst. verloren bei 100° 0.0038 g H<sub>2</sub>O.



Das Salz gibt starke Reaction auf Oxalsäure, sodass es entweder ein mit erheblichen Mengen Oxalat verunreinigtes Malonat, oder ein Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Salz ist. Erwägt man, dass das malonsaure Kalium 1 oder 2 H<sub>2</sub>O enthält, das oxalsaure Salz 1 H<sub>2</sub>O und das bernsteinsaure Salz 2 H<sub>2</sub>O, also ein Gemisch äquimolecularer Mengen auf drei Atome Kohlenstoff 1½ H<sub>2</sub>O, so würden die Analysen sowohl für ein solches Gemenge, als für mit oxalsaurem Salz verunreinigtes malonsaures Salz sprechen.

Sobald die Constitution der Isohydrochelidonsäure mit Sicherheit aufgeklärt sein wird, lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit daraus der Aufbau des Pilocarpins selbst ableiten, da jetzt genügend Erfahrungen hinsichtlich des Abbaus der Base vorliegen. Durch den Umstand, dass der zweite von uns an der Fortsetzung der Untersuchung verhindert ist, sind wir genötigt, die bisherigen Ergebnisse trotz der nicht abgeschlossenen Form mitzutheilen.

Berlin, März 1901.

#### 114. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber das Hydrat des Sulfurylchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Giesst man Sulfurylchlorid in eiskaltes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein schön krystallisiertes Hydrat, welches auffallender Weise noch nicht bekannt zu sein scheint. Carrara und Zopellari<sup>1)</sup> haben die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Sulfurylchlorid in Wasser löst, dabei aber die Bildung des Hydrates übersehen, weil sie nur bei Temperaturen von + 10° und + 30° arbeiteten. Diese Autoren wollten durch die Geschwindigkeit, mit der die Lösung eintritt, auch die Geschwindigkeit der Zersetzung des Sulfurylchlorids in Salzsäure und Schwefelsäure bestimmen. Sie haben dabei aber

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 24, I, 364 [1894].

ebenfalls übersehen, dass das Sulfurylchlorid sich anfangs unverändert in Wasser löst und sich erst allmählich mit demselben umsetzt.

Zur Darstellung des Hydrates giesst man am besten erst wenig Sulfurylchlorid auf Eis und fügt mehr hinzu, wenn sich die Krystalle gebildet haben. Das Hydrat hat ein campherähnliches Aussehen, ist in Wasser von  $0^{\circ}$  nur wenig löslich und hält sich in kleinen Quantitäten unter eiskaltem Wasser Stunden lang unverändert. Lässt man das Gemenge des Hydrates mit Wasser sich erwärmen, so scheidet sich ein Oel ab, welches unverändertes Sulfurylchlorid zu sein scheint, da das Hydrat sich beim Abkühlen von neuem bildet. Auf Thon gebracht, verflüchtigen sich die Krystalle auch bei niedriger Temperatur ziemlich rasch. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei Zimmertemperatur.

Zur Ermittelung, ob die Krystalle unverändertes Sulfurylchlorid enthalten, wurde in einer mit Eiswasser mehrmals gewaschenen Probe das Verhältniss von Chlor und Schwefelsäure bestimmt. Die Krystalle wurden mit Wasser übergossen und in einem verschlossenen Gefäß so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Sulfurylchlorid verschwunden war. Dann wurden Chlorwasserstoff und Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Gleiche Quantitäten der Flüssigkeit gaben: 0.5382 g Baryumsulfat und 0.6641 g Chlorsilber. Dies entspricht einem Verhältniss von  $S:Cl = 1:2.003$ , das Hydrat enthält daher unverändertes Sulfurylchlorid.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Krystalle nach dem Absaugen auf Thon gewogen und dann in obiger Weise auf den Gehalt an Chlorwasserstoff und Schwefelsäure geprüft.

2.28 g Sbst. wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 500 ccm verdünnt und in je 100 ccm Schwefelsäure und Chlor bestimmt. Es wurde das Verhältniss gefunden:  $SO_2:Cl:H_2O = 1:2.024:15.857$ .

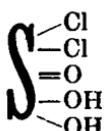
Bakhuis Roozeboom<sup>1)</sup> hat die Zusammensetzung des Hydrates des Schwefeldioxyds zu  $SO_3 + 7H_2O$  gefunden, während Schönfeld<sup>2)</sup> dem Hydrat die Formel  $SO_3 + 15H_2O$  zugeschrieben hatte. Die Uebereinstimmung der Zahlen des Letzteren mit den unsrigen ist auffallend, wir wollen indessen darauf kein besonderes Gewicht legen, weil wir nicht beabsichtigen, uns mit der Frage nach dem Wassergehalte des Hydrates des Sulfurylchlorids eingehender zu beschäftigen und die Beantwortung derselben einem physikalischen Chemiker überlassen möchten.

Die Bildung des Hydrates ist insofern von Interesse, als sie wohl geeignet scheint, auf chemischem Wege die Frage zu beantworten, ob derartige Hydrate Hydrate der Anhydride oder der

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 3, 56.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 95, 22.

Säuren sind. Wenn das Sulfurylchlorid bei der Bildung des Hydrates Wasser chemisch bindet, so muss ein Körper von der Formel



entstehen, der sich mit Wasser sofort unter Bildung von Schwefelsäure umsetzen müsste, wie es bekanntlich die ganz analog constituirte Chlorsulfonsäure thut, die mit Wasser explosionsartig reagirt:



Wir sind aber im Stande, noch einen weiteren Beweis dem beizufügen, da es gelingt, das Hydrat des Sulfurylchlorids in Gegenwart von Mononatriumcarbonat zu erzeugen, wenn man Sulfurylchlorid in eine Eisstücke enthaltende Lösung dieses Salzes einträgt. Allerdings ist die Beständigkeit des Hydrates unter diesen Umständen nur eine geringe, aber die Krystalle bilden sich doch wenigstens und halten sich eine kurze Zeit.

Da hiernach das Hydrat des Sulfurylchlorids kein chemisch gebundenes Wasser enthält, so wird man dasselbe auch von den analogen Hydraten des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds annehmen müssen.

### 115. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Aethylhydroperoxyd.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

In der Mittheilung über das Diäthylperoxyd<sup>1)</sup> haben wir schon angegeben, dass bei der Einwirkung von Aethylsulfat auf eine alkalische Hydroperoxydlösung neben Diäthylperoxyd ein Körper entsteht, dem wir vermutungsweise die Formel eines einfach äthylirten Hydroperoxydes zugeschrieben haben. Diese Ansicht hat sich bei der weiteren Untersuchung bestätigt, und wir sind im Stande eine eingehendere Beschreibung des Aethylhydroperoxydes zu geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3387 [1900].