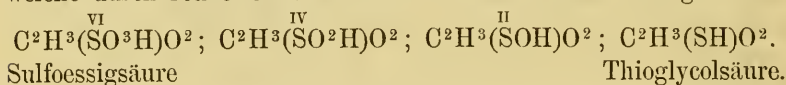


Ueber
ein neues Derivat der Sulfoessigsäure,
die Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure.

Von
Dr. G. Laube.

Nach den Versuchen von R. Siemens¹⁾ erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Natriumsulfoacetat neben Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid eine bei 130°—135° im leeren Raum destillirende Flüssigkeit, welche das Chlorid einer Monochlorsulfoessigsäure darstellt. Dasselbe geht mit Zinn und Salzsäure in Thioglycolsäure über. Bei dieser letzteren Einwirkung wird also nicht bloss das substituirte Chlor gegen Wasserstoff ausgewechselt, sondern es wird auch der Sauerstoff der Sulfoengruppe mit herausgenommen. Zwischen der Sulfoessigsäure und der Thioglycolsäure liegen nun noch zwei Zwischenglieder, welche durch reducirende Mittel zu erhalten vielleicht möglich ist:



Ob eines dieser Zwischenglieder oder alle beide sich durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Sulfoessigsäure erzeugen liessen, das zu erfahren war der Zweck der nächstfolgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Geuther unternommen habe.

Von reinem sulfoessigsäuren Baryt, dessen Wassergehalt zu 6,2 Proc. (ber. 6,1 Proc.) und dessen Baryumgehalt zu 49,6 Proc. und 49,7 Proc. (ber. 49,8 Proc.) gefunden worden war, wurden 100 Grm. mit 98 Grm. reiner krystallisirter Soda in wässriger Lösung bis zur vollständigen Umsetzung gekocht. Nach dem Abfil-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, 659.

triren des gebildeten Baryumcarbonats wurde die Lösung etwas concentrirt und mit 400 Grm. frischbereiteten 4proc. Natriumamalgams in der Kälte behandelt, eine Menge, gerade ausreichend, um der in 100 Grm. Baryumsalz enthaltenen Sulfoessigsäure 1 Mgt Sauerstoff entziehen zu können. Nachdem sich nach einigen Tagen das Amalgam zersetzt hatte, wurde die filtrirte Flüssigkeit mit 137 Grm. destillirter Schwefelsäure versetzt, um hierdurch das Natrium des Salzes sowohl, als auch das des Amalgams in saures Sulfat zu verwandeln. Die Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer Kochflasche mit abs. Alkohol übergossen, mehrere Tage lang digerirt, so lange nämlich bis das erst mehr zusammengebackene Salz völlig zerfallen war. Hiernach wurde filtrirt, das Filtrat durch Destillation im Wasserbade von seinem Alkohol befreit und der saure oelartige Rückstand nach dem Vermischen mit Wasser durch reines Baryumcarbonat neutralisirt. Das vom überschüssigen Baryumcarbonat und etwas vorhandenen Baryumsulfat getrennte Filtrat enthielt viel Baryum in Lösung und wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei wurde eine geringe Zersetzbarkeit des Salzes unter Abscheidung von Baryumsulfat beobachtet, wesshalb die concentrirte Lösung über Schwefelsäure in der Kälte zum Krystallisiren gebracht wurde.

Die bis zum letzten Tropfen dieselben Krystalle liefernde Lösung gab eine beträchtliche Menge von Baryumsalz, das in schönen grossen farblosen monoklinen Tafeln erschien, die etwa in der gleichen Menge kalten Wassers löslich waren. Von Alkohol wird es nur wenig gelöst. Im Glasrohr erhitzt schmilzt es, bläht sich dann auf und entwickelt aetherisch riechende Dämpfe, zuletzt tritt Verkohlung ein unter Entwicklung von schwefliger Säure. Der kohlige Rückstand enthält Baryumsulfat, Baryumsulfid und Baryumsulfid.

Das vollkommen lufttrockne Salz verliert über Schwefelsäure sehr wenig an Gewicht und verändert sein Ansehen nicht, so dass dieser Verlust nur auf Rechnung von hygroscopischem Wasser zu setzen ist.

Die Analysen, welche mit über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknetem wohl krystallisirtem Salze ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

- I. a. 0,5645 Grm. Salz lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat 0,333 Grm. Kohlensäure und 0,1572 Grm. Wasser, entspr. 16,1 Proc. Kohlenstoff und 3,1 Proc. Wasserstoff.

b. 0,2365 Grm. Salz in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt ergaben 0,125 Grm. SO^4Ba^2 entspr. 31,1 Proc. Baryum.

c. 0,2265 Grm. Salz mit reiner Soda und Kaliumchlorat zusammengeschmolzen ergaben nach dem Behandeln der Schmelze mit Salzsäure und Zusatz von überschüssigem Baryumchlorid

0,242 Grm. SO^4Ba^2 entsprechend 14,6 Proc. Schwefel.

II. a. 0,3765 Grm. Salz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleichromat verbrannt: 0,2195 Grm. Kohlensäure und 0,1130 Grm. Wasser, entsprechend 15,9 Proc. Kohlenstoff und 3,3 Proc. Wasserstoff.

b. 0,212 Grm. Salz in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure gefällt ergaben 0,112 Grm. SO^4Ba^2 entspr. 31,1 Proc. Baryum.

c. 0,414 Grm. Salz, wie oben mit reiner Soda und Kaliumchlorat geschmolzen, etc. ergaben 0,440 Grm. SO^4Ba^2 entsprechend 14,6 Proc. Schwefel.

Aus diesen Resultaten ergibt sich für das Salz die Formel:

$\text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^5\text{Ba}$ oder richtiger: $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{S}^2\text{O}^{10}\text{Ba}^2 = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{S}^2\text{O}^9\text{Ba}^2 + \text{OH}^2$, d. i. = $\text{C}^2\text{H}^2(\text{SO}^3\text{Ba})\text{BaO}^2 + \text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^5)^2 + \text{OH}^2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	ber.	gef.	
		I	II
C^6 =	16,1	16,1	15,9
H^{14} =	3,1	3,1	3,3
Ba^2 =	30,7	31,1	31,1
S^2 =	14,3	14,6	14,6
O^{10} =	35,8	—	—
	100,0		

Sieht man von dem einen Mischungsgewicht Krystallwasser, welches ohne Zersetzung des Salzes nicht ausgetrieben werden kann, ab, so bleibt wie oben schon angedeutet, eine Zusammensetzung für dasselbe übrig, welche es als aus gleichen Mischungsgewichten von neutralem Baryumsulfoacetat und neutralem Aethylsulfat bestehend, erscheinen lässt. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass das Verhalten seiner wässrigen Lösung in der Siedhitze dieser Auffassungsweise entspricht. Als Ganzes betrachtet erscheint es also als das Salz einer zweibasischen: Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure.

Das Baryum in dieser Verbindung lässt sich leicht durch an-

dere Metalle auswechseln und so können andere Salze der Säure erzeugt werden. Die im Folgenden beschriebenen zeichnen sich durch eine grössere Löslichkeit in Wasser und durch eine leichtere Zersetzbarkeit ihrer wässrigen Lösung aus, als das Baryumsalz, wesshalb sie nicht in dem zur Analyse ganz passenden Zustand erhalten werden konnten.

Das Natriumsalz wurde durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit Natriumcarbonat erhalten. Es ist ziemlich beständig; seine Lösungen lassen sich auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ohne Zersetzung eindampfen. Längere Zeit im Luftbade auf 100° erhitzt, zersetzt es sich. In Wasser ist es ausserordentlich löslich, auch in Alkohol löst es sich leicht. Im Vacuum scheint es sein Krystallwasser zu verlieren. Das so getrocknete Salz ergab einen Natriumgehalt, wonach demselben die Formel: $C^6H^{12}Na^2S^2O^9$ zukommt.

Das Magnesiumsalz, durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mittelst Magnesiumsulfates erhalten, lässt sich aus seiner wässrigen Lösung nur durch Abdampfen derselben in der Kälte unter der Luftpumpe erhalten. Es bildet prismatische Krystalle.

Das Zinksalz wurde auf analoge Weise wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt in Nadeln. Längere Zeit über Schwefelsäure gestellt, zersetzt es sich, denn nun gibt seine Lösung mit Baryumchlorid einen Niederschlag von Baryumsulfat.

Das Kupfersalz, auf analoge Weise dargestellt, krystallisirt in monoklinen Prismen, die sich über Schwefelsäure allmählig zersetzen.

Das Bleisalz wurde durch Zersetzen der wässrigen Lösung des Baryumsalzes mittelst überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Filtriren und Sättigen des Filtrates mit überschüssigem Bleicarbonat dargestellt. Es verhält sich wie das Zinksalz.

Das Silbersalz wurde aus der Lösung des Bleisalzes durch Behandeln derselben mittelst Schwefelwasserstoff und Sättigen der bleifreien sauren Flüssigkeit mit Argenticarbonat erhalten. Es ist sehr unbeständig, indem sich schon seine verdünnte Lösung zersetzt.

Die Zersetzung des Baryumsalzes durch siedendes Wasser ist oben schon erwähnt worden. Um diese Zersetzung in der Wärme genau kennen zu lernen, wurde mit abgewogenen Mengen operirt.

Zunächst wurde das Salz für sich angewandt. 10 Grm.

wohlgetrocknetes Baryumsalz wurden nach dem Pulvern in einem Destillationskölbchen bis auf 120° mehrere Stunden lang erhitzt. Hierbei gingen nur einige Tropfen einer ätherisch riechenden, brennbaren Flüssigkeit über, die sich leicht als vorzüglich aus Alkohol bestehend erkennen liess. Nun wurde der trockne Rückstand mit Wasser übergossen und aus dem Oelbad bis zur Trockne destillirt. Das erhaltene Destillat, welches den Geruch des Alkohols besass, wurde nun rectificirt, zuletzt über Aetzkalk, bis alles Wasser entfernt war, und so erhalten 1,2 Grm. zwischen 78—80° Destillirenden, das alle Eigenschaften des reinen Alkohols besass. Die im Destillationskölbchen verbliebene feste Substanz wurde mit Wasser ausgekocht und das gebildete unlösliche Baryumsulfat getrocknet und gewogen. Seine Menge betrug 5 Gramme. Das davon abgelaufene saure Filtrat wurde mit Baryumcarbonat gesättigt und die erhaltene Lösung in einem gewogenen Becherglase im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die Menge des in schönen weissen Blättchen zurückbleibenden Salzes betrug 6,7 Grm.

Bei einem zweiten Versuch die Zersetzung und ihre Producte zu erforschen wurden angewandt 4,8 Grm. Salz. Es wurde auf dieselbe Weise verfahren. Das Auftreten des Alkohols wurde constatirt, indess seine Menge nicht bestimmt. Erhalten wurden 2,57 Grm. Baryumsulfat und 2,9 Grm. schliesslich beim Eindampfen zurückbleibendes lösliches Baryumsalz.

Diese Thatsachen zeigen, dass die Zersetzung des Salzes offenbar nach der Gleichung:

$$C^6H^{12}Ba^2S^2O^9 + 2OH^2 = 2C^2H^6O + SO^4Ba^2 + C^2H^3(SO^3H)O^2$$

verlaufen sein wird, dass also das nach der Neutralisation mit Baryumcarbonat nach dem Eindampfen verbliebene krystallinische Salz: Sulfoessigsaurer Baryt sein musste.

Für 10 Grm. angewandtes Baryumsalz berechnen sich nach dieser Zersetzung:

	gefunden	
Alkohol:	2,0 Grm.;	1,2 Grm.
Baryumsulfat:	5,2 „ ;	5,0 „
Baryumsulfoacetat:	6,6 „ ;	6,7 „

Für 4,8 Grm. angewandtes Baryumsalz berechnen sich:

	gefunden	
Baryumsulfat:	2,5 Grm.;	2,57 Grm.
Baryumsulfoacetat:	3,1 „ ;	2,9 „

Dass die bei der Zersetzung des Baryumsalzes der Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure durch Wasser neben Alkohol und Baryumsulfat entstehende Säure wirklich Sulfoessigsäure und zwar sehr reine Säure ist, zeigen die nachfolgenden Versuche.

Das Baryum Salz dieser Sulfoessigsäure krystallisirt in kleinen, stark lichtbrechenden monoklinen Tafeln, welche trocken Perlmutterglanz zeigen. Es erträgt eine Temperatur von 240—250°; stärker erhitzt bläht es sich auf unter Entwicklung von schwefliger Säure und Hinterlassung eines aus Kohle, Baryumsulfat, Baryumsulfit und Baryumcarbonat bestehenden Rückstandes. In Wasser ist es schwer löslich, in mit Salzsäure angesäuertem leicht.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

- I. a. Das Salz verliert sein Krystallwasser schon vollständig bei 130°, denn 0,745 Grm. desselben verloren bei dieser Temperatur 0,0455 Grm. = 6,1 Proc. Wasser und nichts weiter beim Erhitzen auf 220°.
- b. 0,6862 Grm. Salz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,1962 Grm. Kohlensäure, entspr. 7,8 Proc. Kohlenstoff und 0,0922 Grm. Wasser = 13,4 Proc. Nach Abzug von 6,1 Proc. Krystallwasser verbleiben also noch 7,3 Proc. Wasser, entspr. 0,8 Proc. Wasserstoff.
- c. 0,336 Grm. Salz in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, lieferten 0,266 Grm. Baryumsulfat, entspr. 46,5 Proc. Baryum.
- d. 0,577 Grm. Salz mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen, die Schmelze gelöst mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid versetzt lieferten 0,452 Grm. Baryumsulfat, entspr. 10,7 Proc. Schwefel.
- II. a. 0,372 Grm. Salz lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat 0,1055 Grm. Kohlensäure, entspr. 7,8 Proc. Kohlenstoff und 0,0595 Grm. Wasser entspr. 16,0 Proc. Nach Abzug von 6,1 Proc. Krystallwasser verbleiben also 9,9 Proc. Wasser, entspr. 1,1 Proc. Wasserstoff.
- b. 0,502 Grm. Salz gaben nach dem Fällen des Baryums durch Schwefelsäure 0,398 Grm. Baryumsulfat, entspr. 46,6 Proc. Baryum.
- c. 0,268 Grm. Salz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0,2045 Grm. Baryumsulfat, entspr. 10,5 Proc. Schwefel.

	ber.	gefunden	
		I.	II.
C ² =	8,2	7,8	7,8
H ² =	0,7	0,8	1,1
Ba ² =	46,8	46,5	46,6
S =	10,9	10,7	10,5
O ⁵ =	27,3	—	—
OH ² =	6,1	6,1	—
	<hr/>		
	100,0		

Daraus ergibt sich also, dass auch die Zusammensetzung dieses Baryumsalzes mit der des gewöhnlichen sulfoessigsäuren Baryts übereinstimmt. In zwei Dingen nur zeigt dasselbe ein abweichendes Verhalten von dem gewöhnlichen aus Eisessig und Schwefelsäureanhydrid dargestellten, einmal nämlich im Betreff der Temperatur, bei welcher es das Krystallwasser verliert, und sodann im Betreff seiner Löslichkeit in Wasser. Vergleichende Versuche haben gezeigt, dass das Baryumsalz derjenigen Sulfoessigsäure, welche aus Eisessig und Schwefelsäureanhydrid dargestellt wurde, erst bei 190° seinen Krystallwassergehalt vollständig verliert und nicht schon bei 130°, wie das obige Salz und dann, dass das obige Salz sich erst in 300 Th. Wassers löst, während das gewöhnliche Salz nur 210 Th. Wassers von derselben Temperatur zur Lösung bedarf.

Um zu sehen, ob dies verschiedene Verhalten der Baryumsalze in einer Verschiedenheit der Säuren, oder aber nur in einem verschiedenen Zustand der Reinheit der Salze begründet sei, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Aus der bei der Zersetzung des Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure-Baryts erhaltenen Säure wurden zunächst folgende Salze dargestellt:

1. Das Bleisalz auf die Weise, dass das Baryumsalz mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt, dann filtrirt wurde und das Filtrat mit überschüssigem Bleicarbonat behandelt ward. Aus dem Filtrat krystallisirte ein dem sulfoessigsäuren Blei gleich gestaltetes Salz, in zu Drusen vereinigten monoklinen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Dasselbe geht erst vollständig bei 150° fort, obwohl Melsen für das gewöhnliche sulfoessigsäure Blei angiebt, dass es sein Krystallwasser schon bei 130° verliere. Im Uebrigen stimmen beide Salze aber in ihren Eigenschaften überein.

2. Das Silbersalz wurde erhalten, indem die durch vollständiges Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure mit Argenticarbonat gesättigt wurde. Nach dem Eindampfen krystallisirte dasselbe in monoklinen stark perlmutterglänzenden Blättchen oder je nach der Concentration in Nadeln. Im leeren Raum verliert es gerade wie das gewöhnliche sulfoessigsäure Silber sein Krystallwasser, von dem es 4,9 Proc. oder 1 Mgt. enthält, wobei es porzellanartig undurchsichtig wird. Dasselbe geschieht im Luftbade bei 100°. Trocken erhitzt schwillt das Salz auf unter Entbindung von Essigsäuredämpfen, gerade wie es das gewöhnliche Salz thut. In Wasser ist es leichter löslich, wie das Blei- oder Baryum-Salz,

Ein weiterer Versuch, welcher über die Identität beider Säuren Rechenschaft ablegen musste, war der, zu versuchen, ob aus dem Natriumsalz der durch Zersetzung erhaltenen Säure auf gleiche Weise dieselbe Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure wieder entstände, wie sie aus dem Natriumsalz der gewöhnlichen Sulfoessigsäure entstanden war. Zu dem Zwecke wurde dasselbe wie früher mit Natriumamalgam behandelt und genau wie früher verfahren. Es resultirte dasselbe Baryumsalz mit ganz denselben Eigenschaften, wie früher. Seine Analyse ergab: 16,2 Proc. Kohlenstoff, 3,2 Proc. Wasserstoff, 30,8 Proc. Baryum und 14,6 Proc. Schwefel.

Dieser Versuch scheint den untrüglichen Beweis zu liefern, dass die durch Zersetzung entstandene Sulfoessigsäure in der That identisch mit der auf andere Weise erhaltenen ist und dass die vorzüglich beim Baryumsalz beobachteten Verschiedenheiten auf eine verschiedene Reinheit der Salze zurückzuführen sind.

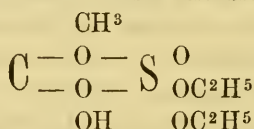
Was nun die Entstehungsweise der Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure anlangt, so leuchtet ein, dass das Natriumamalgam daran keinen Antheil hat, dass vielmehr dasselbe auf das Natriumsalz der Sulfoessigsäure ganz ohne Wirkung ist. Die Bildung der Säure kann nur stattgefunden haben da, wo die Sulfoessigsäure aus ihrem Natriumsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, nach dem Eindampfen der Masse, welche gleichzeitig saures Natriumsulfat enthielt, mit Alkohol digerirt wurde. Da waren die Bedingungen zur Bildung von Schwefelsäure-Aether gegeben. Verhielt sich diess so, so musste die neue Säure sich auch durch Zusammenreihen eines Gemisches von Natriumsulfoacetat mit überschüssigem saurem Natriumsulfat und Digestion dieses Gemenges mit absol. Alkohol erzeugen lassen, was in der That der Fall ist. Es konnte auf diese Weise das Baryumsalz mit all seinen Eigen-

schaften auch ohne Natriumamalgam erhalten werden. Der Baryumgehalt des so dargestellten Salzes wurde zu 30,8 Proc. gefunden, während sich 30,7 Proc. berechnen.

Vermeidet man die Bildung von saurem Natriumsulfat, indem man zu der mit Natriumamalgam behandelten Salzlösung nicht Schwefelsäure fügt, sondern Kohlensäure einleitet, dann zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt, so löst sich keine Spur auf, ein Zeichen, das also das Natriumsalz der neuen Säure, welches in Alkohol löslich ist, nicht gebildet sein kann.

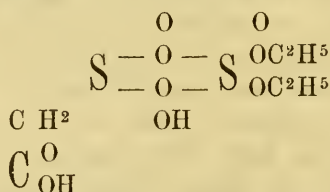
Was nun die Constitution der neuen Säure anlangt, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden, entweder ist der zur Sulfoessigsäure hinzugegangene Schwefelsäure-Aether an die Carboxyl-Gruppe oder aber an die Sulfon-Gruppe derselben gefügt.

Ist Ersteres der Fall, so muss auch bei Anwendung einer Säure ohne die Sulfongruppe, also bei Anwendung von Essigsäure für sich, d. h. wenn ihr Natriumsalz mit saurem Natriumsulfat zusammen gerieben und mit absol. Alkohol digerirt wird, eine neue analoge Säure von der Constitutionsformel:



entstehen, was aber, wie der Versuch gezeigt hat, nicht der Fall ist, indem dabei einfach nur Essigsäure in Freiheit gesetzt, resp. Essigaether gebildet wird.

Ist Letzteres aber der Fall, so werden nur die Sulfosäuren derartige neue Säuren zu bilden vermögen, wie es in der That der Fall ist. Die Constitutionsformel der neuen Säure muss also sein:



d. h. sie ist in der That eine Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure.

Schliesslich verfehle ich nicht meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Geuther für den mir auch bei dieser Untersuchung gewährten freundlichen Rath meinen besten Dank zu sagen.

Jena, November 1875.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF_6](#)

Autor(en)/Author(s): Laube G.

Artikel/Article: [Ueber ein neues Derivat der Sulfoessigsäure, die Diaethyl-Essig-Dischwefelsäure. 38-46](#)