

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.



München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1874.

In Commission bei G. Franz.

Herr Erlenmeyer spricht:

„Ueber verschiedene Arbeiten in seinem
Laboratorium“.

Ich habe im Jahre 1867 Untersuchungen über die Analogie der sauren schwefligsauren Salze mit den ameisensauren Salzen und über die Constitution des Taurins begonnen ¹⁾, deren Resultate von Zeit zu Zeit theils von mir selbst, theils von Schülern meines Laboratoriums veröffentlicht wurden ²⁾. Es sind nun in der letzten Zeit besonders von Max Müller ³⁾ Notizen über Arbeiten veröffentlicht worden, welche in das Gebiet meiner Untersuchungen derart hineinreichen, dass ich mich genöthigt sehe, einige vorläufige Mittheilungen zu machen, um wenigstens für einen Theil unserer Arbeiten die Priorität zu behalten.

Da die von mir noch in Heidelberg angestellten Versuche, nach Strecker's Methode künstliches Taurin darzustellen ein negatives Resultat ergeben hatten, so veranlasste ich Herrn Friedrich Carl derartige Versuche in grösserem Massstab und unter verschiedenen Bedingungen zu wiederholen. Es gelang aber niemals auch nur Spuren von Taurin zu gewinnen. Ich reiste desshalb in den Osterferien 1871 nach Würzburg, um mit Strecker über diese misslungenen Versuche zu sprechen.

1) Verh. des naturh.-med. Vereins Heidelberg IV. 146 u. 162.

2) Zeitschr. Chem. 1868. 842. Ann. 148. 125 daselbst. 158. 260 und 170. 828.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 1031 u. 1441.

Strecker sagte mir, dass er selbst mindesten noch 20 mal versucht habe, durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak wie früher Taurin darzustellen, aber er habe es nie wieder erhalten. Er gab mir damals die Erlaubniss, bei Gelegenheit der Veröffentlichung unserer Versuche diese Aeusserung von ihm zu publiciren.

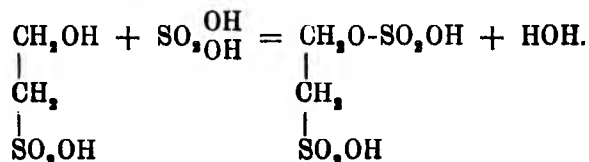
Ich hielt es nun für möglich, dass das isäthionsaure Ammoniak, welches Strecker bei seinem ersten Versuch verwendet und welches ihm, wie er mir sagte, Taurin mit allen Eigenschaften des natürlichen geliefert hatte, noch äthionsaures Ammoniak enthalten habe, das vielleicht in Taurin verwandelt werden könne. Herr Carl beschäftigte sich deshalb mit der Darstellung von Aethionsäure nach der Methode von Magnus. Mittlerweile wurden aber mit einem leichter zugänglichen Material Versuche angestellt, um vorerst zu entscheiden, ob überhaupt das mit Kohlenstoff verbundene Radical $-\text{O}-\text{SO}_2\text{ONH}_4$ durch NH_2 ersetzbar sei.

Aethylschwefelsaures Kali wurde mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 120° erhitzt. Die Reaction verlief in der That nach der Gleichung:



und man kann sogar sagen, dass sich diese Reaction sehr gut zur Darstellung von Aethylamin eignet. Es lässt sich eben so gut aethylschwefelsaurer Baryt verwenden.

Da sich die Darstellung von Aethionsäure nach Magnus als sehr umständlich und unsicher erwies, so veranlasste ich Herrn Carl zu versuchen, ob sich nicht durch Wechselwirkung von Isäthionsäure und Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



Aethionsäure darstellen lasse. Es wurde isäthionsaurer Baryt mit der nöthigen Menge Schwefelsäure, um die Isäthionsäure frei zu machen und obige Reaction zu vollziehen zusammen gerieben, mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das neuerdings gewonnene Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft mit Wasser angerührt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, wieder eingedampft und diese Operationen so oft wiederholt, bis sich kein schwefelsaurer Baryt mehr abschied. Aus der Gesamtmenge des letzteren ergab sich, dass etwa $\frac{1}{6}$ der angewendeten Isäthionsäure nicht in Aethionsäure übergeführt worden war. Ich hoffe, dass es bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure gelingen wird, die Isäthionsäure vollständig in Aethionsäure zu verwandeln.

Zur Darstellung der Isäthionsäure bediene ich mich einer einfachen Vorrichtung, welche es möglich macht, die nöthige Menge Alkoholdampf in kürzester Zeit mit dem Schwefelsäureanhydrid in Berührung zu bringen. Dieselbe wird in einer ausführlicheren Abhandlung beschrieben werden. Herr Carl hat so eine grössere Menge Isäthionsäure dargestellt, um ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, ihre Salze und Ester genauer zu studiren und wenn möglich daraus die der Acrylsäure entsprechende Vinylsulfonsäure darzustellen. — Max Müller hat sowohl durch Einwirkung von Normalpropylalkohol auf Schwefelsäureanhydrid als auch durch Erhitzen einer Lösung von saurem schwefligsauren Kali mit Allylalkohol eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_5SO_4$ bekommen, deren sämtliche Salze aus der wässrigen Lösung nicht in Krystallen zu erhalten sind. Wir haben früher, wie ich Ann. 158 260 mitgetheilt habe, durch Einwirkung von saurem schwefligsauren Natron auf Propylenoxyd eine Säure von derselben Zusammensetzung dargestellt, deren Natronsalz durch Alkohol krystallinisch gefällt wird und aus Wasser umkrystallisirt werden kann, und deren

Barytsalz aus wässriger Lösung in $\frac{1}{2}$ centimetergrossen, wohl ausgebildeten Krystallen anschiesst. Hiernach scheint unsere Säure von der von Max Müller verschieden zu sein.

Herr Carl ist damit beschäftigt zu ermitteln, ob sich durch Reaction von Pseudopropylalkohol auf Schwefelsäureanhydrid dieselbe Säure, wie aus Propylenoxyd oder eine isomere Säure bildet.

Die Untersuchung der Salze einer weiteren Säure von der angegebenen Zusammensetzung aus Aceton und sauren schwefligsauren Salzen, welche Limpricht zuerst dargestellt hat, ist auf meine Veranlassung von Herrn Moss ausgeführt worden. Derselbe hat auch die Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Methylchloracetol studirt und gefunden, dass hierbei Aceton zurückgebildet wird.

Zur Fortsetzung meiner Studien über die Verbindungen, welche doppelt gebundenen Kohlenstoff enthalten, hat Herr Miller durch Einwirkung von Styrol einerseits, von Zimmtalkohol andererseits auf saures schwefligsaures Natron oder Ammoniak Sulfosalze erhalten, mit deren Untersuchung er noch beschäftigt ist. Er hat auch die Addition von sauren schwefligsauren Salzen zu Styracin versucht. Hier scheint aber nicht der Ester als solcher in Verbindung zu treten; denn es hatte sich eine erhebliche Menge Zimmtsäure gebildet.

Dagegen vereinigt sich das Styracin in ätherischer Lösung sehr leicht mit Brom zu der krystallisirten Verbindung $C_{12} H_{16} O_2 Br_2$, die bei 151° schmilzt, in Aether schwer, in Alkohl leichter, in Wasser nicht löslich ist. Ob dieses Bromür die beiden Atome Brom an dem Alkohol- oder dem Säureradical des Styracins gebunden enthält, ist noch zu ermitteln. Immerhin ist es bemerkenswerth, dass nicht an beiden Stellen Brom addirt wird.

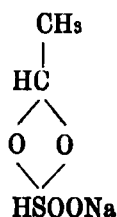
Herr Kayser hat auf Allylalkohol saures schwefligsaures Natron einwirken lassen, da aber Max Müller, der dieselbe Reaction ausführte mit deren Untersuchung schon weiter

vorangeschritten ist, so wird dieselbe hier nicht weiter verfolgt werden. Ich selbst bin mit der Untersuchung des Verhaltens der Olene der Fettalkohole zu sauren schwefligsauren Salzen beschäftigt. Herr Wassermann, dem ich die Vollendung der Untersuchung des Eugenols übertragen habe, hat es vergeblich versucht, diesen Körper mit saurem schwefligsauren Natron zu verbinden.

Herr Dr. Schäuffelen sucht die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen sich Anethol mit saurem schwefligsauren Salz vereinigt.

Herr Dr. Bunte hat versucht aus dem Sulfaldehyd durch Oxydation mit Salpetersäure eine Sulfonsäure von der Zusammensetzung $C_2H_4SO_4$ darzustellen, um dieselbe mit der Aethylaldehydschwefligsäure zu vergleichen. Er erhielt jedoch als Oxydationsproducte: Schwefelsäure, Essigsäure und wenig Oxalsäure. Als Gegenversuch soll die Oxydation von Aethensulfür mit Salpetersäure wiederholt werden, um zu sehen ob Isäthionsäure entsteht.

Ich will hier noch bemerken, dass die Aldehydschwefligsauren Salze möglicher, wenn auch nicht wahrscheinlicher Weise eine analoge Constitution haben könnten, wie die Polymeren der Aldehyde, da man die sauren schwefligsauren Salze ebenfalls als Aldehyde auffassen kann, z. B.



Zum Schluss will ich mittheilen, dass ich noch eine weitere Versuchsreihe in Angriff genommen habe, nämlich die vergleichende Untersuchung des Verhaltens verschiedener Oxydationsmittel gegen organische Substanzen. Ich habe

zunächst durch die Herren Sigel und Belli die Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Säuren prüfen lassen. Es zeigte sich, dass sowohl Bernsteinsäure als Oxalsäure durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht bei 120 bis 130° im zugeschmolzenen Rohr zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Reine Gährungscaprönsäure liefert neben Bernsteinsäure und Essigsäure, Kohlensäure und Wasser, welche letzteren vielleicht nur die Zersetzungsproducte von anfangs gebildeter Bernsteinsäure sind. Es entsteht bei dieser Reaction keine Spur von Oxalsäure. Essigsäure, die ich in Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure überführen zu können glaubte, war unter den angegebenen Bedingungen nach mehrtägigem Erhitzen nicht angegriffen worden.

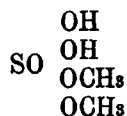
Ueber die Darstellung des Methyläthers.

Da der Methyläther in neuerer Zeit ganz besonders von Prof. Linde für die Fabrikation von Eis in Vorschlag gebracht worden ist, veranlasste ich Herrn Kriechbaumer die zweckmässigste Darstellungsmethode dieses Aethers zu ermitteln. Ohne auf die verschiedenen zu diesem Zweck angestellten Versuche, welche an einem andern Orte beschrieben werden sollen, näher einzugehen, will ich hier nur das Endresultat mittheilen.

Man erhitzt in einem Kolben mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer eine Mischung aus 1,3 Theilen Methylalkohol und 2 Theilen Schwefelsäure am Rückflusskühler auf 140°. Das sich schon bei 110° regelmässig entwickelnde Gas wird durch Natronlauge von schwefliger Säure gereinigt und in Schwefelsäure eingeleitet, die von kaltem Wasser umgeben ist.

1 Vol. Schwefelsäure absorbirt 600 Vol. Methyläther (entsprechend einem Verhältniss von 1 Mol Gew. Schwefelsäure zu 1 Mol Gew. Methyläther). Diese Lösung lässt sich
[1874, 1. Math.-phys. Cl.]

beliebig lange aufbewahren. Wenn Methyläther in die Eismaschine eingeführt werden soll, so hat man nur nöthig 1 Gew. Th. der Lösung in 1 Gew. Th. Wasser eintröpfeln zu lassen und das in regelmässiger Entwicklung frei werdende Methyläthergas in den zu seiner Aufnahme bestimmten Behälter zu leiten. (Es werden ungefähr 92% des in Schwefelsäure gelösten Aethers in Freiheit gesetzt.) Auf diese Weise ist es möglich, den Methyläther in einer Fabrik darstellen zu lassen und in Schwefelsäure gelöst, beziehungsweise als Verbindung



überall hin zu transportiren, ähnlich wie man das gasförmige Chlor in dem Chlorkalk transportabel gemacht hat.
