

ÜBER
DINITROAETHYLSÄURE

UND DIE

PRODUCTE DER OXYDATION

DER

AETHYLSULFINSÄURE DURCH SALPETERSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT VON

SYLVESTER ZUCKSCHWERDT

AUS SEESEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND PAPIER VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1874.

Dem Herrn Professor Dr. **Wislicenus**, auf dessen Veran-
lassung ich die vorliegenden Arbeiten unternommen und mit
dessen gütiger Unterstützung ich dieselben ausführte, sage ich
hierfür meinen aufrichtigsten Dank.

I.

Ueber die Constitution der Dinitroäthylsäure.

Die Constitution der merkwürdigen Verbindungen, welche Frankland¹⁾ durch Einwirkung von Stickoxydgas auf Zinkäthyl und Zinkmethyl gewann und Dinitroäthylsäure und Dinitromethylsäure nannte, ist bisher nicht genügend aufgeklärt worden.

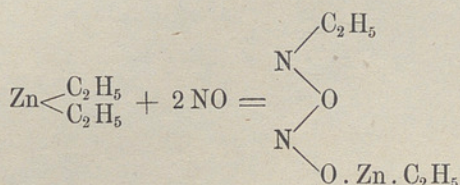
Frankland hoffte durch Zersetzung der dinitroäthylsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Frage zu erhalten. Statt der vermutheten Aethylstickstoff- und Aethylstickoxydverbindungen (protoethide of nitrogen or ethoprotooxide of nitrogen) entstand ein Gasgemenge, welches nur Aethylen, Stickoxydul, Stickoxyd und freien Stickstoff enthielt.

Seither scheinen neue Versuche zur Aufklärung der Natur dieser Säuren nicht gemacht worden zu sein, und daher empfahl mir Herr Professor Dr. Wislicenus die Frage von Neuem in Angriff zu nehmen.

Nach dem ganzen Verhalten des krystallinischen Salzes, welches bei der Absorption von Stickoxydgas durch Zinkäthyl

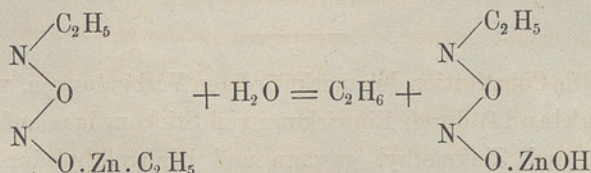
¹⁾ Annalen der Chemie und Pharm. 99, 342.

entsteht, kann der Process kaum anders, als nach der Gleichung

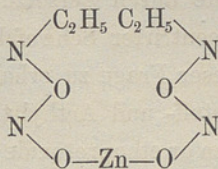


verlaufend gedacht werden.

Das zunächst entstehende dinitroäthylsaure Salz des einwerthigen Radicales Zinkmonäthyl wird durch Wasser in Aethan und basisches Zinkdinitroäthylat zersetzt

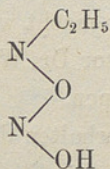


und das letztere durch Kohlensäuregas unter Abscheidung von Zinkcarbonat in das neutrale Salz

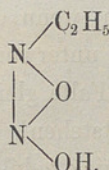


übergeführt.

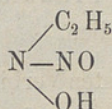
Der freien Dinitroäthylsäure würde die Constitutionsformel



zukommen. Es sind indessen auch die Stickstoffatome wohl noch mit einander verbunden

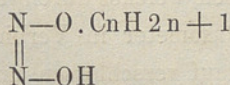


Die von Frankland als wahrscheinlichste gegebene Formel, in Atomsymbole übersetzt, ist:



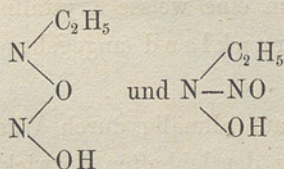
und läuft betreffs der Art der Bindung des Alkoholradicales auf dasselbe hinaus. Sie erklärt indessen die saure Natur der Verbindung weniger gut, als die oben gegebene, in welcher die Hydroxylgruppe an das noch weiteren Sauerstoff enthaltende und nicht an das mit dem Aethyl verbundene Stickstoffatom angelagert ist.

Die Möglichkeit, das Alkoholradical sei zunächst mit dem Sauerstoff vereinigt, etwa wie in dem Schema



liegt zwar ferner, ist aber doch von vornherein nicht ganz ausgeschlossen.

Wenn sich nun auch zwischen den Formeln



eine Entscheidung noch kaum wird treffen lassen, so kann doch jedenfalls die Frage, ob die Aethylgruppe direct oder erst durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden ist, zur Er-

ledigung gebracht werden, wenn die Säure der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs unterworfen wird. Es ist zu erwarten, dass im ersteren Falle gleiche Molekule von Aethylamin und Ammoniak entstehen, im letzteren aber neben Aethylalkohol nur Ammoniak gebildet wird.

Ehe ich zur Beschreibung der betreffenden Versuche schreite, habe ich eine die Frankland'schen Beobachtungen ergänzende Notiz mitzutheilen.

Zur Darstellung des ersten Verbindungsproductes zwischen Zinkäthyl und Stickoxydgas stand mir ein Druckapparat, wie Frankland ihn benutzte, nicht zu Gebote. Ich musste mich daher auf den, längere Zeit beanspruchenden, Weg der Absorption unter geringer Druckerhöhung, wie sie mit Hülfe eines gewöhnlichen Gasometers hervorgebracht werden kann, beschränken.

Etwa 80 Gramm mit trockenem Aether vermischten Zinkäthyls wurden in ein mit wasserfreiem Stickoxydgase angefülltes Kölbchen gegeben, welches durch verschiedene Trockenapparate mit dem Gasometer in Verbindung stand. Das Kölbchen wurde hierauf verschlossen und sich selbst überlassen. Nach Verlauf von drei Wochen erhielt sich der noch im Gasometer vorhandene Gasrest in unveränderter Quantität, die Absorption war also beendet und der Inhalt des Kölbchens in der That in eine weisse Krystallmasse verwandelt, welche die von Frankland angegebenen Eigenschaften besass.

Sie wurde hierauf allmählig durch Wasser zersetzt und — nach Beendigung der lebhaften Entwicklung von Aethan — die milchige Lösung mit Kohlensäure vollständig ausgefällt. Nach kurzem Sieden wurde filtrirt und die klare Flüssigkeit zunächst auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup

und später bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure eingedampft.

Anstatt der von Frankland erhaltenen strahlig kristallinen Masse, gewann ich auf diesem Wege grosse, farblose, schön ausgebildete, kurze und dicke prismatische Krystalle, welche dem rhombischen System angehören und hauptsächlich Combinationen des Prismas mit der brachydiagonalen Längsfläche und zahlreichen Pyramidenflächen darstellen. Die Grösse des stumpfen Prismenkanthenwinkels ist nach Messungen, welche Herr Professor Dr. Sandberger die Güte hatte auszuführen $= 119^\circ$, der Winkel $\infty \dot{P} : \infty \ddot{P} \infty = 121,5$. Die übrigen Kanthenwinkel liessen sich nicht genau bestimmen, da die Pyramidenflächen nicht genügend spiegelnd erhalten wurden.

Dieses Salz besass einen etwas grösseren Gehalt an Krystallwasser, als der von Frankland ermittelten Formel entspricht:

- I. 0,5855 Grm. verloren bei 100° 0,0417 Grm. an Gewicht.
- II. 1,2134 Grm. zeigten eine Gewichtsabnahme von 0,0831 Grm.
- III. 0,1855 Grm., mit Salpetersäure zersetzt, zur Trockne gebracht und geglüht, hinterliessen 0,0580 Grm. Zn O.
- IV. In gleicher Weise behandelt, wurden aus 0,4806 Grm. 0,1498 Grm. Zn O erhalten.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

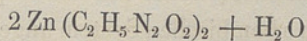
Dieselbe verlangt: Gefunden wurden:

	I.	II.	III.	IV.
Zn 24,90 Proc.	—	—	25,07	25,01
H ₂ O 6,89 „	7,12	6,93	—	—

Das völlig entwässerte, amorphe, gummiartig erstarrende Salz zeigte einen der Formel $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2$ entsprechenden

Zinkgehalt. Es gaben nämlich 0,5648 Grm. desselben 0,1875 Grm. Zn O oder 26,63 Proc. Zink, während obige Formel 26,76 Proc. Metall verlangt.

Das Frankland'sche Salz dagegen enthält nach der Formel



3,57 Proc. Krystallwasser und 25,81 Proc. Zink.

Die Differenz im Krystallwassergehalte und der Krystallisation erklärt sich sehr einfach dadurch, dass Frankland die Lösung des Salzes bei Wasserbadhitze soweit eindampfte, dass dasselbe während des Erkaltsens erstarrte, während mein Präparat aus der bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lösung sehr allmählig auskrystallisirt war. In allen sonstigen Beziehungen besass es genau die von Frankland beschriebenen Eigenschaften.

Ein Versuch zeigte sofort, dass die Säure des Zinksalzes durch nascirenden Wasserstoff Ammoniak in grossen Mengen entwickelte.

Zur Ausführung der Reduction wurden gewogene Mengen des gut krystallisirten Zinksalzes in Wasser, das erste Mal mit Natriumamalgam, bei der zweiten Probe dagegen mit einem Gemenge von Eisenpulver, Zinkpulver und Kalilauge, in einem Apparate zersetzt, wie er zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure in Form von Ammoniak verwandt wird. Die bei vorsichtig geleiteter Destillation übergehenden Gase und Dämpfe wurden in vorgelegter reiner, verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nach vollständiger Beendigung der Zersetzung wurde die Salzsäure auf gewogener Schale im Wasserbade verjagt, der krystallinische Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Hierauf wurde er mit einem Gemisch von absolutem Alkohol mit etwas Aether so lange ausgezogen, als noch etwas in Lösung

ging. Der Rückstand wurde darauf gewogen; in wenig Wasser gelöst und durch Platinchlorid in Platinsalmiak verwandelt. Die mit diesem vorgenommenen Gewichtsbestimmungen zeigten, dass der Rückstand wirklich nur aus Salmiak bestand.

Die alkoholischen Auszüge enthielten Aethylammonchlorür. Sie wurden zunächst auf ein kleines Volum eingedampft und mit einem Ueberschuss von Platinchlorid und viel Aether versetzt. Das abgeschiedene Aethylammonplatinchlorid wurde gesammelt, gewogen und durch Glühen sein Platingehalt bestimmt.

Soweit es überhaupt zu erwarten ist, beweisen die auf diesem Wege erhaltenen Resultate, dass die Dinitroäthylsäure durch nascirenden Wasserstoff in gleiche Moleküle Aethylamin und Ammoniak übergeht.

I. 0,5314 Grm. des Zinksalzes $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ gaben:

Gemisch von Salmiak und Aethylammonchlorür	0,5376 Grm.
Rückstand von Salmiak	0,2115 „
Von Aetheralkohol waren gelöst	0,3261 Grm.

Aus dem Salmiakrückstande wurde gewonnen an Platinsalmiak 0,8787 Grm., als Aethylammonplatinchlorid 1,0023 Grm., entsprechend 0,2108 Grm. Salmiak und 0,3248 Grm. Aethylammonchlorür. Letzteres hinterliess nach dem Glühen 0,3922 Grm. oder 39,13 Proc. Platin, während die Formel $(\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}_3)_2\text{PtCl}_6$ 39,36 Proc. Platin verlangt.

II. 0,4562 Grm. gaben:

Salmiakgemenge	0,4667 Grm.
In Alkohol Unlösliches	0,1848 „
Lösliches	0,2819 Grm.

Durch Ueberführung in Platinsalmiak gaben die 0,1848 Grm. Unlösliches 0,7665 Grm. Platinsalmiak $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$,

entsprechend 0,1839 Grm. Salmiak. Die Lösung dagegen 0,8649 Grm. $(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_3)_2 \text{PtCl}_6$, entsprechend 0,2803 Grm. $\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_3 \text{Cl}$. Daraus wurden durch Glühen 0,3397 Grm. Platin oder 39,28 Proc. erhalten.

Der Process verläuft demgemäss nach der Gleichung

$$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} + 7\text{H} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2.$$

Auf 100 Theile dinitroäthylsaures Zink

	berechnet sich:	wurde gefunden:	
		I.	II.
$\text{N H}_4 \text{Cl}$	40,99	39,80	40,51
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Cl}$	62,45	61,37	61,79
oder			
$(\text{N H}_4)_2 \text{Pt Cl}_6$	171,3	165,4	167,5
$(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_3)_2 \text{PtCl}_6$	192,7	188,6	189,6.

Damit ist aber auch bewiesen, dass das Alkoholradical in directer Verbindung mit dem Stickstoff steht.

II.

Ueber die Producte der Oxydation der Aethylsulphinsäure durch Salpetersäure.

Nachdem Frankland ¹⁾ durch Einwirkung von Stickoxydgas auf Zinkmethyl und Zinkäthyl die Dinitromethyl- und Dinitroäthylsäure entdeckt hatte, wurden in seinem Laboratorium durch Hobson ²⁾ Versuche angestellt, um, analog diesen stickstoffhaltigen Säuren, durch Anwendung einer Sauerstoffverbindung des Schwefels eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren zu erhalten. Er liess deshalb trocknes Schwefligsäuregas auf Zinkmethyl und Zinkäthyl einwirken und bekam als Product der dabei stattfindenden heftigen Reaction die Zinksalze schwefelhaltiger, von ihm Methylotrithion- und Aethylotrithionsäure genannter Säuren, welche er sich entstanden dachte durch Substitution von einem „Atom“ Aethyl an Stelle eines „Atoms“ Sauerstoff in drei „Atomen“ schwefliger Säure und deren Zusammensetzung er demnach durch die Formel $\text{HO S}_3 \begin{pmatrix} \text{C}_4\text{H}_5 \\ \text{O}_5 \end{pmatrix}^3$ oder, nach

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 99, 342.

²⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 102, 73.

³⁾ Alte, sogenannte Aequivalentsymbole.

Atomsymbolen, $\text{H}_2\text{S}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_6$ ausdrückte. Jedoch nur die Aethylotrithionsäure wurde von ihm näher untersucht, sowie auch die Salze und der Aethyläther derselben dargestellt, deren Zusammensetzungen durch zahlreiche, mit der von ihm für die Säure aufgestellten Formel übereinstimmende Analysen ermittelt wurden.

Durch eine spätere Arbeit von Wischin¹⁾ wurde jedoch die Existenz dieser Säure zweifelhaft gemacht.

Derselbe liess nämlich zunächst Schwefelsäure auf Zinkäthyl einwirken, um auf diese Weise zur Synthese der Aethylschwefelsäure (Aethylsulfonsäure) zu gelangen, bei welcher Reaction jedoch nicht diese, sondern die von ihm zuerst dargestellte äthylschweflige Säure (Aethylsulfinsäure) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO} \cdot \text{OH}$ entstand. Um den Vorgang zu erklären, nahm er an, dass die Einwirkung des Zinkäthyls zuerst in einer Reduction der Schwefelsäure zu schwefliger Säure bestehe und durch diese dann eine andere Menge Zinkäthyl in äthylsulfinsaures Zink übergeführt werde. War die Annahme richtig, so musste auch erwartet werden, dass Aethylsulfinsäure durch Behandlung von Zinkäthyl mit Schwefligsäuregas erhalten werden könne, welche Annahme dann allerdings in directem Widerspruche mit den von Hobson gemachten Versuchen stände. Durch Wiederholung dieser Versuche gelang es Wischin die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht zu bestätigen und darzuthun, dass bei der Einwirkung von Schwefligsäuregas auf Zinkäthyl nur Aethylsulfinsäure und nicht die von Hobson beschriebene Aethylotrithionsäure entstehe.

Durch die grosse Ungleichheit der, einmal von Hobson und dann von Wischin bei derselben Reaction erhaltenen

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm. 139, 364.

Resultate, wurde ich veranlasst eine Wiederholung der Arbeit anzustellen.

Mit Aether verdünntes Zinkäthyl wurde demnach in der von Hobson angegebenen Weise so lange mit Schwefligsäuregas behandelt, bis keine Absorption mehr stattfand. Der Aether wurde darauf verdunstet, die hinterbleibende zähe Masse mit Wasser gekocht, die entstandene Lösung abfiltrirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

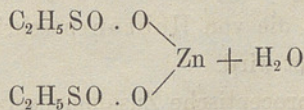
I. 0,3285 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2189 Grm. CO_2 und 0,1376 Grm. H_2O , entsprechend 18,17 Proc. Kohlenstoff und 4,65 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3720 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, lieferten durch Fällung mit Chlorbarium 0,6496 Grm. schwefelsaures Barium, entsprechend 23,98 Proc. Schwefel.

III. 0,8010 Grm. gaben durch Fällung mit kohlensaurem Natrium 0,2380 Grm. ZnO = 23,83 Proc. Zink.

IV. In gleicher Weise behandelt wurden aus 0,4930 Grm. 0,1470 Grm. ZnO erhalten = 23,93 Proc. Zink.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel des äthylsulfinsauren Zinkes



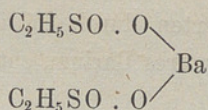
überein.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	48	17,83	18,17	—	—	—
Zn	65	24,16	—	—	23,83	23,93
H ₁₂	12	4,46	4,65	—	—	—
S ₂	64	23,77	—	23,98	—	—
O ₅	80	29,72	—	—	—	—
	269	100,00				

Die Analyse des durch Behandeln des Zinksalzes mit Barytwasser und nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhaltenen bei 100° getrockneten Bariums Salzes, ergab beim Glühen desselben mit Schwefelsäure nachstehende Zahlen:

0,5500 Grm. lieferten 0,3958 schwefelsaures Barium
= 42,31 Proc. Barium.

Die Formel



verlangt 42,41 Proc. Ba.

Das von Wischin noch dargestellte Silbersalz, sowie das Kupfersalz wurden nicht weiter analysirt, da durch die oben angeführten Belege die Richtigkeit der Angaben Wischin's völlig dargethan und somit bewiesen ist, dass bei der Einwirkung von Schwefligsäuregas auf Zinkäthyl nur Aethylsulfin-säure und nicht die von Hobson beschriebene Aethylotri-thionsäure gebildet wird.

Da nun die procentische Zusammensetzung der Aethylo-trithionsäure eine grosse Differenz mit der, der Aethylsulfin-säure zukommenden, zeigt, da ferner Hobson seine Angaben durch zahlreiche, auf die von ihm aufgestellte Formel passende Analysen belegt hat, so könnte man annehmen, dass die

Säure dennoch, vielleicht unter gewissen, von ihm nicht näher angegebenen Bedingungen, entstehe.

Es wäre z. B. möglich, dass bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Schwefligsäuregas durch Addition eines Molekules desselben zu zwei Molekulan der zuerst entstandenen Aethylsulfinsäure die Aethylotrithionsäure gebildet würde. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche blieben jedoch resultatlos, da weder Aethylsulfinsäure noch das Zinksalz derselben durch Behandlung mit Schwefligsäuregas irgendwie verändert wurden.

Am Schlusse seiner Arbeit über äthylschweflige Säure oder Aethylsulfinsäure erwähnt Wischin, dass er bei der Oxydation der freien Säure mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, ausser dabei entstehender Aethylsulfonsäure, eine sich in Oeltropfen ausscheidende, in Wasser unlösliche Substanz erhalten habe, welche beim Erkalten zu wohlausgebildeten Krystallen erstarrte, an deren Untersuchung er jedoch durch Mangel an Material verhindert worden sei.

Um die Zusammensetzung und, wenn möglich, die Constitution dieses Oxydationsproductes zu ermitteln, stellte ich vorerst eine grössere Menge desselben dar. Da jedoch die von Wischin angegebene Bereitungsweise mit Verlust an Zeit und Material verbunden ist, weil dazu erst die Darstellung der freien Säure nothwendig, versuchte ich direct das rohe Zinksalz zu verwenden. Es wurde daher die bei der Einwirkung von trockenem Schwefligsäuregas auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl entstandene, fadenziehende Masse, nach völliger Verdunstung des Aethers, mit wenig Wasser behandelt, und mit einem grossen Ueberschusse Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht vermischt, in einem Kolben gelinde erwärmt. Nach Verlauf einiger Minuten trat plötzlich eine heftige Reaction unter Bildung salpetriger Dämpfe und Ab-

scheidung einer öligen, bald krystallinisch erstarrenden Masse, ein. Die Reaction konnte jedesmal nur mit geringen Mengen vorgenommen werden, da anderenfalls ein Herausschleudern der Flüssigkeit aus dem Kolben stattfand. Die krystallinische Masse wurde von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Salpetersäure wieder zur Oxydation einer neuen Menge des Zinksalzes benutzt werden kann, getrennt, zerrieben, mit Wasser abgewaschen, dann nochmals zur Entfernung etwa eingeschlossener Verunreinigungen mit wenig Wasser bis zum Schmelzen erwärmt, nach dem Erkalten zerrieben, auf einem Filter gesammelt und erst mit Wasser, schliesslich mit wenig Alkohol abgespült. Der Krystallbrei wurde aus siedendem Alkohol von 96 Proc. zweimal umkrystallisirt und die Substanz so vollkommen rein erhalten.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Körper bildet beim ruhigen Krystallisiren aus seiner nicht zu gesättigten alkoholischen Lösung grosse, farblose, tafelförmige Krystalle, welche leicht in siedendem, schwerer in kaltem Alkohol oder Aether löslich sind. Wasser löst sie in der Kälte sehr wenig, etwas leichter beim Erhitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei $81,5^{\circ}$ C. und selbst wiederholtes Umkrystallisiren der Substanz aus verschiedenen Lösungsmitteln brachte keine Veränderung desselben hervor. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, stärker erhitzt verkohlt sie und verbrennt unter Ausstossung schwefligsaurer Dämpfe.

Da ein Stickstoffgehalt zuerst nicht vermuthet wurde, so unterblieb bei der ersten Verbrennung mit chromsaurem Blei die Rücksichtnahme auf einen solchen und es füllten sich nicht nur das Verbrennungsröhr, sondern auch die Absorptionsapparate während der Dauer der Oxydation mit rothen Dämpfen. Darauf wurde ein Stickstoffgehalt leicht constatirt,

indem sowohl beim Glühen mit Natronkalk, als auch beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak auftrat.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung dieses neuen Körpers wurde derselbe nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure analysirt und folgende Resultate erhalten:

I. 0,4964 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,4295 Grm. Kohlensäure und 0,2313 Grm. Wasser, entsprechend 23,59 Proc. Kohlenstoff und 5,18 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2611 Grm. ebenso behandelt lieferten 0,2215 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser = 23,14 Proc. C und 5,01 Proc. H.

III. 0,6408 Grm. gaben 0,5434 Grm. Kohlensäure und 0,2130 Grm. Wasser = 23,13 Proc. C und 5,01 Proc. H.

IV. 0,2177 Grm. mit kohlensaurem Natrium und chloresurem Kalium geglüht gaben, nach dem Ausfällen mit Chlorbarium, 0,4959 Grm. schwefelsaures Barium, entsprechend 31,23 Proc. Schwefel.

V. 0,2499 lieferten in gleicher Weise 0,5720 Grm. schwefelsaures Barium = 31,43 Proc. Schwefel.

VI. 0,4247 Grm. gaben 0,9618 Grm. schwefelsaures Barium = 31,10 Proc. Schwefel.

VII. 0,5377 lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer 18,5 cbcm Stickstoff bei 12° C. und 761 mm Barometerstand, entsprechend 0,02283 Grm. und 4,24 Proc. Stickstoff.

VIII. 0,3820 Grm. in gleicher Weise behandelt lieferten 10,0 cbcm Stickstoff bei 11° C. und 761 mm Barometerstand = 0,016705 Grm. oder 4,36 Proc. Stickstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_6H_{15}S_3O_7N$.

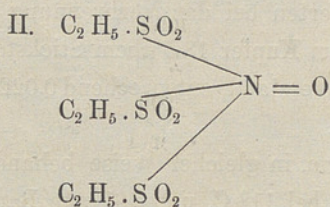
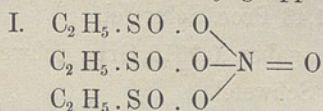
Berechnet.

C ₆	72	23,30
H ₁₅	15	4,85
S ₃	96	31,07
N	14	4,53
O ₇	112	36,25
	309	100,00

Gefunden.

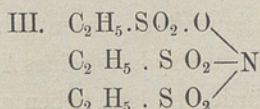
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel.
C ₆	23,59	23,14	23,13	—	—	—	—	—	23,29
H ₁₄	5,18	5,01	5,01	—	—	—	—	—	5,07
S ₃	—	—	—	31,23	31,43	31,10	—	—	31,25
N	—	—	—	—	—	—	4,24	4,34	4,29
O ₇	—	—	—	—	—	—	—	—	36,10

Die Constitution dieser Verbindung lässt sich zunächst so auffassen, dass in derselben entweder die Gruppen (C₂H₄SO . O —)₃ durch die Sauerstoffatome oder die Sulfonsäurereste (C₂H₅SO₂)₃ durch die drei freien Valenzen der Schwefelatome mit einer Stickoxydgruppe verbunden sind.



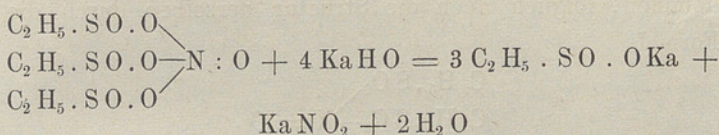
Nach der ersten Formel wäre der Körper das Anhydrid zwischen drei Molekulanethylsulfinsäure und einem Molekul dreibasisch wirkender Salpetersäure, nach der zweiten dagegen Trisulfonäthyl-Stickoxyd.

Auch der Formel

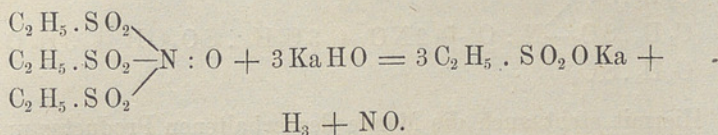


entsprechende Bindungsverhältnisse sind denkbar, erscheinen aber etwas weniger plausibel.

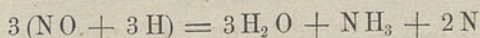
Bei Annahme der ersten Formel müsste durch Behandlung der Verbindung mit Alkalien oder alkalischen Erden äthylsulfonsaures Salz neben salpetrigsaurem Kalium entstehen:



Wäre dagegen die Stickoxydgruppe mit drei Äthylsulfonsäureradicalen nach der Formel II. vereinigt, so müsste durch Einwirkung der Alkalien zunächst äthylsulfonsaures Salz gebildet werden, indem gleichzeitig drei Atome Wasserstoff mit dem Reste NO in Reaction träten.



Es könnte dadurch möglicherweise Hydroxylamin entstehen, jedoch erscheint eine Umsetzung in Wasser Ammoniak und Stickstoff, etwa nach dem Verhältnisse

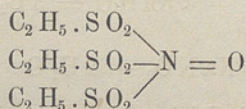


wahrscheinlicher.

Die dritte Formel würde zu ähnlichen Resultaten führen, nur könnte nach ihr die Bildung von $\text{NH}_2(\text{OH})$ eher erwartet werden.

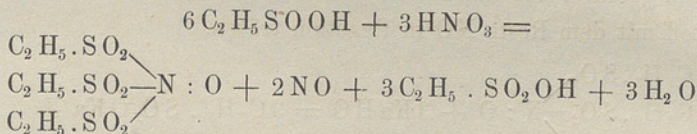
Es wäre aber auch denkbar, dass der nicht im Aethylsulfonsäureradical stehende Sauerstoff, namentlich jener der Stickoxydgruppe in Formel II. zur Oxydation eines Aethylsulfonsäureradicales verwendet würde, wo dann neben einem Oxydationsproducte der Aethylgruppe Schwefelsäure entstehen müsste.

Im Folgenden werde ich die verschiedenen mit der Verbindung vorgenommenen Zersetzungen anführen und zu beweisen suchen, dass die erhaltenen Producte der letzteren Annahme entsprechen und dass in dem Körper eine Stickoxydgruppe verbunden mit drei Aethylsulfonsäureresten angenommen, folglich auch die Structur derselben durch die Formel



ausgedrückt werden muss.

Der Vorgang bei der Bildung der Verbindung lässt sich alsdann durch folgende Gleichung erklären:



Hiermit steht auch die Menge des erhaltenen Productes ungefähr im Einklange, welche etwa 35 Proc. vom angewandten Zinkäthyl betrug, während die Theorie 41 Proc. verlangt.

Einwirkung von Kalilauge. Wird die reine Verbindung mit kalter, concentrirter Kalilauge übergossen, so findet erst nach Verlauf einiger Stunden völlige Auflösung und Zersetzung derselben unter Entwicklung von Ammoniak statt. Bei Zusatz von alkoholischer, sowie durch Kochen mit wässriger Kalilauge tritt sofortige Zersetzung ein.

Eine gewogene Menge gab mit Kalilauge gekocht nur etwa den vierten Theil der Stickstoffmenge als Ammoniak.

Die durch Kochen mit Kalilauge erhaltene Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern und Zusatz von Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Barium, welche Reaction dafür spricht, dass der Sauerstoff der Stickoxydgruppe zur Oxydation eines Aethylsulfonsäurerestes verwendet wird.

Salpetrige Säure war in der Lösung nicht nachzuweisen, mithin auch die Möglichkeit, als weiteres Zersetzungsproduct aethylsulfonsaures Salz zu erhalten, ausgeschlossen, dahingegen wahrscheinlich, dass aethylsulfonsaures Salz gebildet sei. Um letzteres zu constatiren, wurden etwa 5 Grm. der Substanz mit Kalilauge gekocht, die alkalische Lösung bis zur Sättigung mit Kohlensäure behandelt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, und der bei 100° getrocknete Rückstand wiederholt mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Erkalten war die alkoholische Lösung vollständig von feinen atlasglänzenden Schüppchen erfüllt, die von der Mutterlauge befreit, getrocknet und in wenig Wasser gelöst wurden, um etwa noch unzersetzte Mengen der ursprünglichen Substanz davon zu trennen. Die wässrige Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen gereinigt und das so erhaltene Salz, welches sich bei der Prüfung stickstofffrei erwies, nach dem Trocknen bei 100° C. der Analyse unterworfen.

0,4219 Grm. mit Schwefelsäure geglüht gaben 0,2532 Grm. schwefelsaures Kalium, entsprechend 26,65 Proc. Kalium.

0,4661 ebenso behandelt gaben 0,2734 Grm. schwefelsaures Kalium = 26,49 Proc. Kalium.

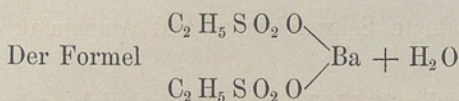
Diese Zahlen entsprechen der Formel des äthylsulfonsauren Kalium $C_2H_5SO_2OK$, welche 26,35 Proc. Kalium ver-

langt. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass das bei der Reaction gebildete Salz äthylsulfonsaures Kalium ist, mit welchem es auch in Hinsicht auf die Krystallform übereinstimmt.

Einwirkung von Bariumhydrat. Beim Erhitzen der Verbindung mit Barytwasser findet im Wesentlichen, jedoch langsamer, derselbe Vorgang statt, wie bei Behandlung mit Kalilauge, indem unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von schwefelsaurem Barium, äthylsulfonsaures Barium entsteht. Da das Bariumsalz der Aethylsulfonsäure zu den am besten untersuchten derselben gehört und zugleich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit, sowie durch charakteristische Krystallform ausgezeichnet ist, wurde eine grössere Menge der Verbindung mit Barytwasser gekocht, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, die Lösung zum Sieden erhitzt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren und kohlensauren Barium durch Filtration getrennt und zur Krystallisation verdampft. Obschon die ausgeschiedenen, grossen, tafelförmigen, rhombischen Krystalle keinen Zweifel über ihre Identität mit äthylsulfonsaurem Barium zulassen, wurde das Salz dennoch nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt und dadurch die Uebereinstimmung der Zusammensetzung dargethan.

0,5899 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,0282 Grm. Wasser und gaben mit Schwefelsäure gegläht 0,3696 Grm. schwefelsaures Barium, entsprechend 4,78 Proc. Wasser und 36,84 Proc. Barium.

0,4773 Grm. in gleicher Weise behandelt verloren 0,0226 Grm. Wasser und lieferten 0,2984 Grm. schwefelsaures Barium = 4,73 Proc. Wasser und 36,79 Proc. Barium.

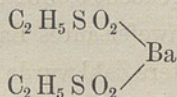


entspricht ein Gehalt von 4,83 Proc. Wasser und 36,72 Proc. Barium.

Einwirkung von Salzsäure. Wird die Verbindung mit rauchender Salzsäure gekocht, so bleibt sie ohne merkliche Veränderung. Im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden bis auf 180° damit erhitzt, tritt Zersetzung ein. Beim Oeffnen des Rohres wurde ein Druck nicht wahrgenommen. Die entstandene farblose Flüssigkeit hinterliess, nach vollständigem Verdunsten der Salzsäure im Wasserbade, eine stark sauer reagirende syrupartige Flüssigkeit, aus welcher, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Platinchlorid ein Niederschlag von Platinsalmiak und durch Barytlösung schwefelsaures Barium gefällt wurde. Die Flüssigkeit mit Barytwasser gekocht, gab, nach dem Ausfällen des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure und Verdampfen der filtrirten Lösung, grosse, rhombische Tafeln, welche durch die Bariumbestimmung als äthylsulfonsaures Barium erkannt wurden.

0,2569 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1698 Grm. schwefelsaures Barium = 38,84 Proc. Barium.

Die Formel



verlangt 38,67 Proc. Barium.

Um zu erfahren, in welchen Mengenverhältnissen Salmiak und Schwefelsäure entstehen, wurden gewogene Mengen in oben beschriebener Weise mit Salzsäure behandelt und in

dem Reactionsproducte Schwefelsäure und Ammoniak bestimmt.

1,0531 Grm. gaben 0,6707 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 4,01 Proc. Stickstoff.

1,2542 Grm. gaben 0,1103 Grm. schwefelsaures Barium = 3,70 Proc. Schwefelsäure (H_2SO_4).

Die gefundene Menge Stickstoff entspricht annähernd dem berechneten Gehalte (4,53 Proc.), während Schwefelsäure in relativ kleiner Menge gebildet wird.

Die Salzsäure scheint, da bei der Reaction keine anderen chlorhaltigen Zersetzungsproducte beobachtet wurden, nur die Spaltung der Verbindung in Ammoniak, Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure zu bewirken.

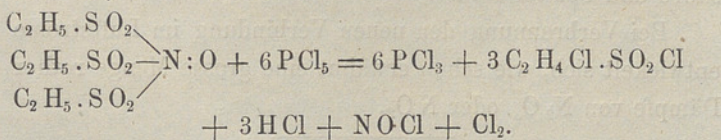
Einwirkung von Wasser unter Druck. Die Zersetzungsproducte der mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre bis auf 180° erhitzten Krystalle, erwiesen sich als dieselben, wie die bei gleicher Behandlung mit Salzsäure erhaltenen. Die Einwirkung geht jedoch viel langsamer vor sich und gewogene Mengen gaben, obgleich lange und ebenso hoch, wie mit Salzsäure erhitzt, eine relativ grössere Menge Schwefelsäure und weniger Ammoniak.

Nach der Zersetzung lieferten 0,5805 Grm. 0,1673 Grm. schwefelsaures Barium = 12,12 Proc. Schwefelsäure (H_2SO_4).

0,9106 Grm. gaben nach der Zersetzung mit Wasser mit reiner Normalnatronlauge gekocht 0,0362 Grm. Stickstoff als Ammoniak, 0,2488 Grm. schwefelsaures Barium und 0,4554 Grm. Aethylsulfonsäure. Letztere Zahl wurde durch Bestimmung der von Schwefelsäure und Aethylsulfonsäure gesättigten Menge Normalnatronlauge, nach Abzug des auf die Schwefelsäure kommenden Antheils, erhalten. Diesen Zahlen entspricht 3,98 Proc. Stickstoff, 11,48 Proc. Schwefelsäure und 50,01 Proc. Aethylsulfonsäure.

Die durch Salzsäure sowohl, als durch Wasser entstandenen Zersetzungsproducte sprechen ebenfalls für die Annahme, dass die Stickoxydgruppe mit drei Aethylsulfonsäureresten verbunden ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorür. Da die Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentachlorür anscheinend unverändert blieb, wurden einige Gramm derselben mit dem doppelten Gewichte PCl_5 im geschlossenen Rohre mehrere Stunden bis 160° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck unter heftigem Ausströmen von Salzsäuregas. Die entstandene Flüssigkeit erwies sich bei der fractionirten Destillation als grösstentheils aus Phosphortrichlorür und etwas Phosphoroxychlorid bestehend. Nach dem Abdestilliren bis zu 115° verblieb im Kölbchen eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit und es lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe vielleicht bei der Reaction gebildetes Chloräthylsulfonchlorid sei:



Die entstandene Menge war jedoch so gering, dass eine Siedepunktbestimmung nicht vorgenommen werden konnte. Es wurde daher die ölige Flüssigkeit längere Zeit mit Wasser gekocht, um etwa vorhandenes Chloräthylsulfonchlorid in Chloräthylschwefelsäure überzuführen. Die entstandene Flüssigkeit gab mit Silbercarbonat in der Kälte gesättigt ein lösliches Silbersalz, welches, im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht, kleine Krystallkrusten hinterliess. Beim Glühen derselben entstand ein Gemenge von Chlorsilber mit metallischem Silber, welches daher zur Silber-

bestimmung mit Salpetersäure befeuchtet, schwach erhitzt und durch einige Tropfen Salzsäure in Chlorsilber verwandelt und als solches gewogen wurde.

0,1495 Grm. gaben 0,0818 Grm. Chlorsilber = 41,24 Proc. Silber.

Die Formel des chloräthylschwefelsauren Silbers $(C_2H_4Cl)SO_2 \cdot O \cdot Ag$ verlangt 42,94 Proc. Silber. Der zu niedrige Silbergehalt des Salzes lässt sich dadurch erklären, dass es bei der so geringen Menge nicht möglich war, dasselbe ganz rein darzustellen.

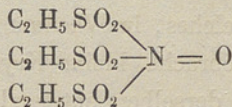
Einwirkung anderer Reagentien. Durch Quecksilberchlorid, Silberlösung und Platinchlorid entstanden in der alkoholischen Lösung keine Niederschläge.

Concentrirte Schwefelsäure lässt die Verbindung selbst beim Erwärmen unverändert.

Durch lange anhaltendes Kochen mit Salpetersäure entsteht unter Entwicklung salpetriger Dämpfe Aethylsulfonsäure und Schwefelsäure.

Bei Verbrennung der neuen Verbindung im Luftstrome entwickelt sich, wie schon erwähnt eine grosse Menge rother Dämpfe von N_2O_3 oder NO_2 .

Nach dem ganzen Verhalten der Verbindung und den durch Einwirkung der verschiedenen Reagentien erhaltenen Zersetzungsproducten ist wohl nicht zu bezweifeln, dass in derselben drei Aethylsulfonsäurereste mit einer Stickoxydgruppe verbunden sein müssen, sie deshalb als Trisulfonäthyl-Stickoxyd betrachtet werden kann und ihr demnach die Structurformel



zukommt.