

der Margarinsäure $C_{16}H_{31}\Theta \cdot \Theta H$ und der Oelsäure $C_{18}H_{33}\Theta \cdot \Theta H$ enthält.

Nach dieser Formel erklärt es sich, wie das Lecithin eine Base, eine Säure und ein Fett sein kann. Ob auch hier der saure Theil durch den basischen gebunden ist (was unter Austreten von H_2O geschehen müfste), ist zur Zeit nicht zu bestimmen.

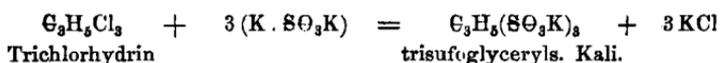
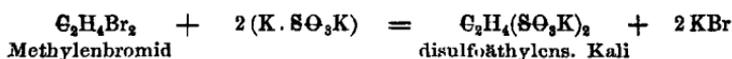
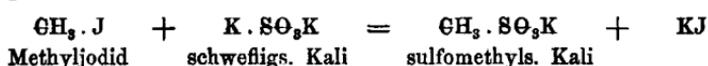
Das verbreitete Vorkommen des Lecithins in dem Thierorganismus, namentlich in Begleitung von Fetten, wie im Gehirn, dem Eidotter, der Galle läfst eine grofse Bedeutung desselben für den Lebensprocefs und eine nahe Beziehung desselben zur Fettbildung vermuthen.

Ueber eine neue Bildungsweise und die Constitution der Sulfosäuren;

von *Demselben*.

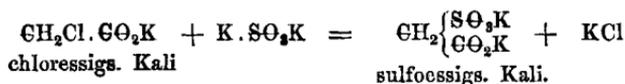
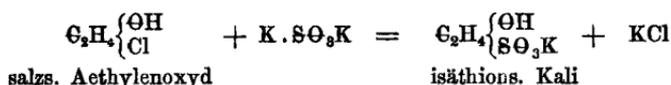
Man kennt zwei allgemeine Bildungsweisen der Sulfosäuren: nämlich die Oxydation der Sulphydrate der Alkoholradicale und die Behandlung organischer Körper (Kohlenwasserstoffe, Säuren und Alkohole) mit Schwefelsäure (wasserfreier oder concentrirter Säure). Es ist längst bekannt, dafs diese Sulfosäuren beim Erhitzen mit Kalihydrat schwefligsaures Kali liefern, und ich vermuthete daher, dafs auch die umgekehrte Reaction sich ausführen lassen werde, dafs nämlich aus schwefligsauren Alkalien durch Einwirkung organischer Körper Sulfosäuren entstehen würden. Die ersten

Versuche in dieser Richtung liefs ich im Jahr 1865 durch Herrn Dr. Bender ausführen, dem es auch leicht gelang, durch Erhitzen von schwefligsaurem Kali mit Aethyljodid Sulfäthylsäure darzustellen. Etwa gleichzeitig stellte Herr Dr. Collmann aus Methyljodid die *Sulfomethylsäure* dar und beide dehnten hierauf ihre Versuche auf die zweiwerthigen Alkoholradicale, die Säureradicale, Oxychloride und andere Verbindungen aus. Die Resultate der Versuche legten sie in ihren Dissertationen *) nieder. Dr. Schäuffelen bearbeitete in meinem Laboratorium die Bildungsweisen der Sulfosäuren dreiwertiger Alkoholradicale; seine Resultate finden sich im Folgenden beschrieben. Dr. Städel untersuchte die Einwirkung schwefligsaurer Alkalien auf Aethylidenchlorid; ich selbst habe die Umsetzungen zwischen Chloroform und Jodoform und schwefligsauren Alkalien näher studirt. Im Allgemeinen zeigte sich hierbei die grösste Uebereinstimmung; die mit Kohlenstoff verbundenen Chlor-, Brom- oder Jodatome werden durch eine äquivalente Menge des Restes $\text{S}\Theta_3\text{K}$ ersetzt, wie z. B. folgende Gleichungen zeigen :



Dieselben Umsetzungen treten ein bei Oxychloriden oder den Verbindungen chlor- oder bromhaltiger Alkoholradicale mit Carboxyl ($\text{C}\Theta_2\text{H}$), wie folgende Beispiele zeigen :

*) Bender, über eine neue Bildungsweise der ätherschwefligsauren Salze, Tübingen 1866. Collmann, über eine neue Darstellungsweise der Methylthionsäure, Tübingen 1866.



Nicht immer ist indessen die Umsetzung so einfach, wie in obigen Fällen. Das Chloroform z. B. giebt sehr verschiedenartige Producte bei dem Erhitzen mit schwefligsauren Alkalien. Die gegenseitige Einwirkung findet erst in hoher Temperatur und sehr langsam statt.

Ich erhitzte Chloroform mit einer ziemlich concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali auf 180° 12 bis 24 Stunden lang, bis sämtliches Chloroform verschwunden war. Beim Oeffnen der abgekühlten Röhre entwich in nicht sehr grosser Menge ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas, offenbar Methylchlorid, und öfters schieden sich beim starken Abkühlen farblose harte Krystalle aus, die, wie die Untersuchung zeigte, aus *disulfomethylensaurem Kali* bestanden. Ihre wässrige Lösung gab nämlich mit Chlorbaryum ein in silberglänzenden Blättchen sich abscheidendes Barytsalz, dessen Eigenschaften mit dem des s. g. methionsauren Baryts vollkommen übereinstimmten. Die Bestimmung des Wasser- und Baryumgehalts stimmten denn auch mit den früher*) von mir für den methionsauren Baryt gefundenen Werthen überein.

0,564 Grm. lufttrockenes Barytsalz verloren bei 150° getrocknet 0,0590 Wasser, oder 10,46 pC.

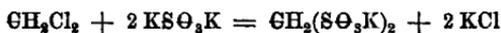
0,2620 Grm. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,1975 schwefelsauren Baryt, oder 44,43 pC. Baryum.

Der methionsaure Baryt $\text{C}\Theta\text{H}_2\text{Ba}_2\text{S}_2\Theta_8 + 2 \text{H}_2\Theta$ enthält noch 10,37 pC. Wasser und 44,05 pC. Baryum.

Die Entstehung der Disulfomethylensäure aus Chloroform erklärt sich, wie mir scheint, am Einfachsten durch die An-

*) Diese Annalen C, 199.

nahme, daß das Chloroform durch die schweflige Säure zunächst zu Methylenebichlorid CH_2Cl_2 reducirt wurde, welches sich hierauf mit dem schwefligsauren Kali nach der Gleichung



umsetzte.

Ich erhielt nicht immer diese schwerlöslichen Krystalle von disulfomethylensaurem Kali; in der Regel waren nur leicht lösliche Kalisalze entstanden. Die Lösung wurde daher zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen, wobei schwefelsaures Kali, schwefligsaures Kali und das Chlorkalium größtentheils hinterblieben. Da es übrigens nicht möglich war, das Chlorkalium von den Kalisalzen der Sulfosäuren vollständig zu trennen, verdampfte ich die alkoholische Lösung und trieb durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure die Salzsäure aus, zog den Rückstand mit Weingeist aus, welcher die freien Sulfosäuren leicht aufnahm, kochte die Lösung zur Zerstörung etwa entstandener Aetherschwefelsäure mit Wasser und neutralisirte mit kohlen-saurem Baryt. Die beim Eindampfen der Lösung sich abscheidenden Krystalle waren nicht homogen, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei Salzen, die ich nicht von einander zu trennen vermochte. Das bei 130° getrocknete Gemenge enthielt 33,2 pC. Baryum und 20,1 pC. Chlor, wozu es ein Gemenge von sulfobichlormethylsaurem Baryt mit sulfomethylsaurem Baryt oder auch mit sulfochlormethylsaurem Baryt sein könnte.

Ich versuchte die Zersetzung des Chloroforms durch neutrales schwefligsaures Natron, und erhielt ganz ähnliche Resultate, wie mit schwefligsaurem Kali. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist von Chlor-natrium befreite Natronsalz gab nach dem Trocknen bei 130° 14,66 pC. Natrium. Da nun der Natriumgehalt der hier in Betracht kommenden Salze, nämlich

von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	19,5 pC.
„ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	15,1 „
„ $\text{C}_6\text{HCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	12,3 „

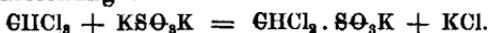
beträgt, so muß jedenfalls letzteres Salz vorhanden sein; es ist aber fraglich, ob ersteres oder das mittlere der drei Salze ihm beigemischt ist.

Indem ich den in Weingeist leichter löslichen Theil des Gemenges von dem schwerer löslichen Theil durch wiederholte Behandlung mit Weingeist trennte, erhielt ich ein Natriumsalz, worin die Chlorbestimmung 10,3 pC. Chlor ergab. Da nun das Salz

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	23,4 pC. Chlor
$\text{C}_6\text{HCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$	38,1 „ „

enthält, so muß hier jedenfalls die chlorfreie Sulfomethylsäure vorhanden gewesen sein, während es unbestimmt bleibt, ob überhaupt sulfochloromethylsaurer Natron beigemischt war. Daß ersteres Salz jedenfalls vorhanden sein mußte, ließ sich auch schon wegen der Entstehung von Methylchlorid erwarten.

Die Bildung der Sulfodichlormethylsäure erklärt sich nach folgender Gleichung :

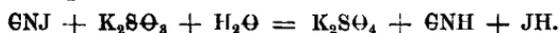


Außer den angegebenen Säuren ließ sich noch die Bildung von *Trisulfomethenylsäure* $\text{C}_6\text{H}(\text{SO}_3\text{H})_3$ erwarten; doch habe ich eine solche Säure unter den Producten nicht finden können.

Das Jodoform wird viel leichter als das Chloroform von schwefligsauren Alkalien angegriffen. Nach dem Erkalten der auf 150° erhitzten Röhre schieden sich farblose Krystalle ab, die als disulfomethylsaurer Kali sich erwiesen. Ich habe sie in das charakteristische Barytsalz verwandelt und durch die Analyse die Identität desselben mit methionsaurem Baryt nachgewiesen. Es ist bekannt, wie leicht das Jodoform durch Reductionsmittel in *Methylenjodid* $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2$ verwandelt wird.

Beim Erhitzen von Vierfach - Chlorkohlenstoff mit schwefligsauren Alkalien auf 160 bis 180° findet eine langsame Einwirkung statt. Beim Erkalten schieden sich schöne Krystalle von schwefelsaurem Kali aus (sowie etwas Schwefel). Aus der Röhre entwich beim Oeffnen ein heftiger Strom von Kohlensäure und die stark sauer reagirende Lösung enthielt nur wenig Sulfosäure. Offenbar hatte sich ein großer Theil des Chlorkohlenstoffs in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt : $\text{CCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}\cdot\text{O}_2 + 4 \text{HCl}$; ein anderer war durch die schweflige Säure reducirt worden und hatte dadurch Schwefelsäure und chlorärmere Kohlenstoffverbindungen gebildet, die sich zum Theil in Sulfosäuren umsetzten.

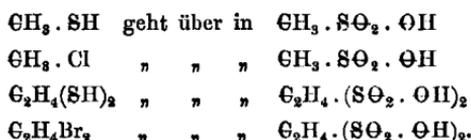
Das *Cyanjodid* CNJ erleidet durch schwefligsaure Alkalien eine ganz andere Zersetzung, als die oben beschriebenen; unter lebhafter Erwärmung löst es sich sogleich darin auf und beim Abkühlen scheiden sich Krystalle von schwefelsaurem Kali aus, während die Flüssigkeit Blausäure und Jodwasserstoffsäure enthält. Die Umsetzung erfolgt hier nach der Gleichung :



Es scheint dieß dafür zu sprechen, daß in dem Jodcyan das Jod nicht mit dem Kohlenstoffatom, sondern mit dem Stickstoffatom direct verbunden ist, insofern die mit Kohlenstoff verbundenen Chlor-, Brom- oder Jodatome, wie oben angeführt, im Allgemeinen gegen den Rest $\text{S}\cdot\text{O}_3\text{K}$ sich austauschen. Das Verhalten der Cyanverbindungen zeigt übrigens so häufig Abweichungen von den anderen Kohlenstoffverbindungen, daß obiger Versuch die Frage noch keineswegs entscheidet.

Die hier mitgetheilte Entstehungsweise der Sulfosäuren von so allgemeiner Anwendbarkeit wird zur Entdeckung zahlreicher neuer Verbindungen führen; sie giebt aber auch Aufschluß über die Constitution dieser Säuren. Wenn man

bedenkt, dafs dieselben Säuren durch Oxydation der Sulfhydrate der Alkoholradicale und auch durch Behandlung der Chloride (Bromide, Jodide) derselben Alkoholradicale mit schwefligsauren Alkalien entstehen, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs sie den Rest $S\Theta_2 \cdot \Theta H$ (einmal oder mehrmal) mit organischen Radicalen durch Vermittelung des Schwefelatoms gebunden enthalten :



Von der Sulfäthylsäure verschieden, aber mit ihr isomer, ist die äthylätherschweflige Säure, welche beim Kochen mit Wasser, wie die Aethersäuren im Allgemeinen, in schweflige Säure und Weingeist zerfällt, zum Theil aber auch in Sulfäthylsäure durch Umlagerung ihrer Atome sich verwandelt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs sie ähnlich wie die anderen Aethersäuren das Alkoholradical nur vermittelt Sauerstoff mit dem Säureradical verbunden enthält, so dafs ihre Constitution durch die Formel $\Theta_2 H_5 - \Theta - S\Theta - \Theta H$ ausgedrückt wird, welche der Formel der Aetherschwefelsäure $\Theta_2 H_5 - \Theta - S\Theta_2 - \Theta H$ analog ist.

Ueber eine neue Bildungsweise der Sulfoäthylsäure und Disulfoäthylensäure ;

von Dr. *Karl Bender* *).

Eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron wurde mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren etwa

*) Auszug aus Dessen Inaugural-Dissertation, Tübingen 1866.