Die Verbindung kann bis auf 150° ohne Veränderung erhitzt werden.

I. 0,2482 Grm. Substanz gaben 0,5468 Grm. Kohlensäure und 0,1131 Grm. Wasser.

II. 0,288 Grm. Substanz gaben 0,634 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

III. 0,2325 Grm. Substanz gaben 0,511 Grm. Kohlensäure und 0,0996 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

$$C = 60,08 - 60,03 - 60,08$$

$$H = 5,06 - 4,74 - 5,17$$

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung, welche nach der Gleichung:

Phloroglucin. Phloretins.

entstanden sein kann, und demnach $\left. \begin{array}{l} C_9H_8O \\ 4C_6H_5O_2 \\ H_4 \end{array} \right\} O_5$

wäre. Diese verlangt

$$C = 60,73$$

$$H = 4,91$$

LXIV.

Beiträge zur Kenntniss der phenylschwefligen und der Phenylschwefelsäure.

Von

August Freund.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsher. d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylwasserstoff.

Reiner Phenylwasserstoff (durch Destillation von Benzoesäure mit Kalk erhalten) bei 82° C. siedend und bei + 3° C.

vollkommen erstarrend, wurde mit dem gleichen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure in einer mit Glasstöpsel verschliessbaren Flasche zusammengebracht und bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln mit letzterer in Berührung gelassen.

Nach einigen Tagen hatte sich ein Theil des Phenylwasserstoffs gelöst. Als sich die Menge des letzteren nur noch wenig verminderte, und die Schwefelsäure dünnflüssiger geworden, wurde der Phenylwasserstoff abgehoben und mit frischen Mengen Schwefelsäure zusammengebracht. Damit wurde so lange fortgefahren, bis die ganze angewandte Quantität des Phenylwasserstoffs in Lösung gegangen war*). Dabei wurde weder Gasentwicklung noch das Auftreten von schwefliger Säure bemerkt. Das stark saure (und theilweise noch unveränderte Schwefelsäure enthaltende) schwach gelb gefärbte Product der wechselseitigen Einwirkung beider Substanzen löste sich beim Verdünnen mit Wasser zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit.

Phenylschwefligsaures Baryum.

Die auf angeführte Weise erhaltene, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit reinem kohlensauren Baryt neutralisirt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt und bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, gab beim Erkalten ein in schönen weissen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden Blättchen oder tafelförmigen Krystallen ansschiessendes Salz.

*) Die Angabe Mitscherlich's, Pogg. Ann. XXXI, 284, dass es ihm nicht gelungen sei, Phenylwasserstoff mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure zu verbinden, dürfte wahrscheinlich darin ihren Grund haben, dass die angewandte Schwefelsäure nicht hinlänglich concentrirt war. — Gerhard (in seinem *Traité de Chimie org.*) sagt: dass Phenylwasserstoff in concentrirter Schwefelsäure sich auflöst und beim Erwärmen phenylschweflige Säure bildet. Wie jedoch aus Obigem ersichtlich, bedarf es hierzu des Erwärmens nicht.

Die überstehende Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen bis auf den letzten Tropfen dasselbe Salz in vollkommen reinem Zustande, so dass ein Umkrystallisiren unnöthig war.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkohol nur wenig löslich und zwar um so weniger, je stärker derselbe ist. An der Luft verwittern sie nicht, wohl aber im Exsiccator über Schwefelsäure, wo sie schon nach kurzer Zeit undurchsichtig werden und nach und nach alles Krystallwasser verlieren.

Das getrocknete Salz hat die Zusammensetzung:

Berechnet für:		Gefunden:			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BaS}\cdot\text{O}_3$		I.	II.	III.	IV.
C	31,93	—	—	31,97	31,94
H	2,22	—	—	2,31	2,37
Ba	30,38	30,31	30,17	—	—

1,1389 Grm. verloren auf 100°C . erhitzt 0,0437 Grm., entsprechend 3,837 p.C. Wasser.

0,2963 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1476 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 29,29 p.C. Baryum.

Das Salz enthält demnach im lufttrocknen Zustande ein Molekül Wasser auf zwei Moleküle wasserfreien phenylschwefligsauren Baryt, indem die Formel: $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{BaS}\cdot\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$ verlangt: 3,838 p.C. Wasser und 29,90 p.C. Baryum, welche Zahlen mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Phenylschwefligsaures Kupfer.

Dieses Salz wurde durch Zerlegung einer Lösung des Barytsalzes mit einer Lösung von reinem Kupfervitriol dargestellt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen, die Lösung vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und das Salz aus Wasser krystallisirt. Beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung erhält man es in grossen, jedoch dünnen, tafelförmigen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Bei freiwilligem Ver-

dunsten einer wässrigen Lösung wurde es in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Von diesen letzteren wurde ein Theil für die Analysen verwendet.

Berechnet für:		Gefunden:
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CuSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		
C	29,66	29,61
H	4,53	4,58

0,8042 Grm. desselben Salzes verloren auf 180°C . erhitzt 0,1790 Grm., entsprechend 22,26 p.C. Wasser; die obige Formel verlangt 22,25 p.C.

Phenylschwefligsaures Silber

durch Zerlegung einer Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silber erhalten, bildet schöne tafelförmige Krystalle, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die Silberbestimmungen deuten auf einen Gehalt von acht Molekülen Krystallwasser.

Die Analyse gab 25,99 p.C. Silber, während die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{AgSO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ 26,41 p.C. Silber verlangt.

Phenylschweifige Säure.

Diese wurde durch Zerlegen einer Lösung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des vom Schwefelkupfer getrennten Filtrats bis zur Syrupsconsistenz dargestellt. Die Säure krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim freiwilligen Verdampfen über Schwefelsäure unter der Glocke einer Luftpumpe in feinen sehr zerfliesslichen Nadeln.

Zerlegung der phenylschweifigen Säure bei höherer Temperatur.

Als eine wässrige Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte anfänglich reines Wasser über; erst als der Inhalt der Retorte Syrupsconsistenz angenommen hatte, begann eine Zerlegung. Es zeigten sich im Destillate Tropfen einer auf Wasser schwimmenden

Flüssigkeit. Später destillirte eine zum Theil im Halse der Retorte, zum Theil in der Vorlage erstarrende Substanz; ausserdem wurde der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar, und als Rückstand blieb eine dickliche schwarze Flüssigkeit oder eine leichte glänzende Kohle. Das Mengenverhältniss zwischen der flüssigen und der festen Substanz hängt von der angewandten Temperatur ab. Bei allmählichem Erhitzen im Oel- oder Metallbade bildet sich eine grössere Menge der flüssigen Verbindung, bei raschem Erhitzen über freiem Feuer entsteht vorzüglich der feste Körper.

Phenylwasserstoff. Die durch Zerlegung der phenylschwefligen Säure erhaltene ölartige Flüssigkeit hatte den Geruch des Phenylwasserstoffs, starkes Lichtbrechungsvermögen, siedete bei 78° C. und erstarrte bei $+3^{\circ}$ C. vollkommen wie der Phenylwasserstoff.

Sulphobenzöl. Die feste, schwefelhaltige Substanz wurde wiederholt mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leicht löslich in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen weissen, durchsichtigen, rhombischen Blättchen. Auch Aether löst sie. Kocht man sie mit Wasser, so trübt sich letzteres beim Erkalten und allmählich scheidet sich eine kleine Menge der Substanz in sehr feinen verfilzten Nadeln aus, während das Wasser fast nichts mehr gelöst enthält. Durch Kalilauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert. Erwärmte, mässig concentrirte Salpetersäure löst die Substanz auf, beim Erkalten krystallisirt sie wieder unverändert heraus. Durch ganz concentrirte Salpetersäure wird dieselbe in ein gelbes in Wasser untersinkendes Oel verwandelt. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirten, völlig weissen Substanz wurde bei 128° C. gefunden.

0,1980 Grm. gaben 0,4840 Grm. Kohlensäure und 0,0843 Grm. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$	
C 66,05	66,67
H 4,59	4,73

Es ist also diese Substanz mit Mitscherlich's Sulphobenzid identisch. Da jedoch von mir der Schmelzpunkt höher liegend gefunden wurde, als ihn Mitscherlich*) und später Gericke**) angegeben, so war zu vermuthen, dass die genannten Chemiker den Schmelzpunkt einer nicht vollkommen reinen Substanz bestimmt hatten. Um diess zu constatiren, wurde das Sulphobenzid nach Mitscherlich's Methode durch Auflösen von Phenylwasserstoff in einem Gemenge von rauchender und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt. Nachdem es mit Wasser ausgewaschen war, wurde es aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Die Krystalle hatten dieselbe Form, wie die durch Zerlegung der phenylschwefligen Säure erhaltenen. Ein Theil *a* wurde nach dem Trocknen zur Schmelzpunktbestimmung verwendet, ein anderer (*b*) destillirt und dann auf den Schmelzpunkt untersucht. Es erwies sich, dass sämmtliche Schmelzpunktsbestimmungen übereinstimmten, dass mithin der Schmelzpunkt des sogenannten Sulphobenzids wirklich höher liegt, als ihn die genannten Chemiker angegeben***).

Eben so sprechen die übereinstimmenden Schmelzpunkte der destillirten und der nichtdestillirten Substanz dafür, dass durch Destillation dieselbe nicht verändert werde. Was den Erstarrungspunkt anbelangt, so konnten weder bei der aus phenylschwefliger Säure, noch bei jener durch Einwirkung von Phenylwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure entstandenen Substanz, bei den wiederholten Versuchen, übereinstimmende Resultate erzielt werden. Für die auf erstere Weise erhaltene Substanz wurde derselbe ein Mal bei 105°, das andere Mal bei 102,5 und für die auf letztere Art dargestellte nicht destillirte Substanz bei 100, 107,5 und 92°, für die destillirte bei 97° C. gefunden. Jedenfalls liegt er weit tiefer als der Schmelzpunkt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XII, 308 (bei 100° C.).

**) Ebendas. C, 207 (bei 115° C.).

***) Für *a* wurde der Schmelzpunkt bei 128,5° C., für *b* bei 129° C. gefunden.

Neben Phenylwasserstoff und Sulphobenzid fand sich im wässrigen Destillate schweflige Säure, wenig Schwefelsäure und phenylschweflige Säure, welche letztere durch Analyse ihres Barytsalzes erkannt wurde.

Die phenylschweflige Säure spaltet sich demnach entweder in Phenylwasserstoff und Schwefelsäure, indem ein Molekül Wasser aufgenommen wird, und zwar nach der Gleichung:

oder in Sulphobenzid und Schwefelsäure nach der Gleichung:

nebenher geht eine secundäre Zerlegung unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von schwefliger Säure vor sich.

Phenylschwefelsaure Salze.

Das Barytsalz wurde durch Neutralisation eines Gemenges von Phenylschwefelsäure und überschüssiger Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von Phenylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure) mit kohlsaurem Baryt, Eindampfen und Umkrystallisiren des Salzes dargestellt. Zur Feststellung der Reinheit desselben wurde es analysirt.

Berechnet für:		Gefunden.	
$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{BaSO}_4) + 3\text{H}_2\text{O}.$		II.	III.
C	26,82	—	26,49
H	2,98	—	3,08
Ba	25,51	25,04	—

Phenylschwefelsaures Kupfer.

Eine Lösung des Barytsalzes wurde mit Kupfervitriol-lösung zerlegt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst, vom ungelösten Kupfervitriol abfiltrirt, hierauf verdampft und der Verdampfungsrückstand aus Wasser um-

krystallisirt. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten ein grünlichblaues Salz *a*, welches mit kaltem Wasser gewaschen und dann umkrystallisirt wurde. Die dunkelgrüne Mutterlauge wurde durch weiteres Eindampfen concentrirt; beim Erkalten krystallisirte ein grünes Salz *b*, welches auch durch wiederholtes Umkrystallisiren immer in *grünen* Krystallen erhalten wurde. Aus einer mässig concentrirten, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lösung des Salzes *a* krystallisirte dasselbe Salz in mehrere Millimeter langen Prismen. Als ich aber dieselben bis auf wenige kleine aber gut ausgebildete Krystalle aus der Mutterlauge entfernt hatte, bildeten sich in derselben über Nacht, wahrscheinlich in Folge einer Temperaturerniedrigung, grosse wohl ausgebildete Krystalle von der Farbe des gewöhnlichen Kupfervitriols, welche sich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge noch vergrösserten. Dieses Salz *c* unterscheidet sich von dem Salze *a* ausser durch die Farbe, auch noch durch die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt sehr leicht zu verwittern, wobei die Krystalle weiss und undurchsichtig werden, während die Krystalle des Salzes *a* an der Luft sich nicht verändern.

a) Lufttrocknes Salz:

Berechnet für:		Gefunden.	
$2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CuS}\cdot\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O})$			
C	27,83	—	27,42
H	4,25	—	4,59
Cu	12,25	12,42	11,88

Ausserdem berechnet sich für obige Formel ein Krystallwassergehalt von 20,87 p.C.; gefunden wurden 20,82 p.C. Wasser.

b) Lufttrocknes Salz:

Berechnet für:		Gefunden.	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CuS}\cdot\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
C	29,91	—	29,81
H	3,74	—	3,96
Cu	13,17	—	12,89
S	13,29	13,64	—

c) Lufttrocknes Salz:

	Berechnet für:	Gefunden.
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.	
C	24,43	24,89
H	5,09	5,08
Cu	10,76	10,91

Dass sich das Salz *c* vom Salze *a* nur durch einen Mehrgehalt von $2\text{H}_2\text{O}$ unterscheidet, geht ausser der gefundenen Zusammensetzung auch noch daraus hervor, dass man durch Umkrystallisiren desselben bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle des Salzes *a* erhält.

Phenylschwefelsaures Kobalt.

Dieses wurde in ähnlicher Weise wie das Kupfersalz dargestellt. Es ist in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus ersterem leicht in schönen, grossen luftbeständigen Krystallen von der Farbe des schwefelsauren Kobalt; entwässert bildet es ein violettes Pulver.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CoSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ verlangt in 100 Th.: 26,23 Kohlenstoff, 4,74 Wasserstoff und 26,23 Krystallwasser; gefunden wurde 26,38 Kohlenstoff, 4,74 Wasserstoff und 26,35 Krystallwasser.

Phenylschwefelsaures Nickel

wie das vorige erhalten, krystallisirt in schönen smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig und in Wasser und Weingeist löslich sind; entwässert bildet es ein canariengelbes Pulver.

Die Analyse ergab die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NiSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, diese verlangt in 100 Theilen: 26,22 Kohlenstoff, 4,73 Wasserstoff und 26,22 Krystallwasser; — gefunden wurde 26,52 Kohlenstoff, 4,79 Wasserstoff und 26,76 Krystallwasser.

Phenylschwefelsaures Kali

krystallisirt in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche sternförmig gruppirt sind. In Wasser und Weingeist sind sie löslich.

0,2508 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0952 Grm. schwefelsaures Kali,

entsprechend 17,02 p.C. Kalium, die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{K}\cdot\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 16,96 p.C. Kalium.

Phenylschwefelsaures Silber

krystallisirt schwer in undeutlichen warzenförmigen Krystallen und ist ebenfalls in Wasser wie in Weingeist löslich.

Für die Analyse wurde es zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,7847 Grm. gaben mit Salzsäure ausgefällt 0,3915 Grm. Chlorsilber, entsprechend 37,55 p.C. Silber.

II. 0,5716 Grm. gaben 0,5487 Grm. Kohlensäure und 0,1048 Grm. Wasser, entsprechend 26,17 p.C. Kohlenstoff und 2,04 p.C. Wasserstoff; — die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}\cdot\text{SO}_4$ verlangt in 100 Theilen 25,62 Kohlenstoff, 1,78 Wasserstoff und 38,44 Silber.

Phenylschwefelsaure Magnesia

wurde durch Neutralisation einer wässrigen Lösung von Phenylschwefelsäure mit kohlenaurer Magnesia erhalten. Es ist wie die vorhergehenden Salze in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirt aus ersterem in nadelförmigen Krystallen.

Phenylschwefelsäure

wurde (in ähnlicher Weise wie die phenylschweflige) aus dem Kupfersalze *a* (durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff) dargestellt. Die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung wurde nur so weit erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff entwichen war. Hierauf wurde ein Theil der Lösung unter der Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Als die Lösung syrupdick geworden, krystallisirte die Säure in feinen, weissen Nadeln, nach kurzer Zeit wurde jedoch die anfänglich nur gelblich gefärbte Mutterlauge braun, indem sie sich zugleich in einen Krystallbrei verwandelte. Beim Auflösen der Masse in Wasser wurde eine vollkommen klare, braune Lösung erhalten, welche, neuerdings über Schwefelsäure gestellt, wieder krystallinisch erstarrte; nebenbei machte sich ein

schwacher Geruch nach Phenylalkohol bemerkbar. Die Säure ist wie die phenylschweflige Säure sehr zerfliesslich.

Zerlegung der Phenylschwefelsäure.

Als eine frisch bereitete Lösung der Säure der Destillation unterworfen wurde, destillirte ein gelblich gefärbtes nach Phenylalkohol riechendes Wasser, und später kam ein im Wasser untersinkendes Oel, welches an seinem Geruche, der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspahn blau zu färben und mit Salpetersäure behandelt Pikrinsäure zu geben als Phenylalkohol erkannt wurde.

Auch hier wie bei der Destillation der phenylschwefligen Säure blieb in der Retorte ein kohliger Rückstand und es entwickelte sich schweflige Säure. Der Hauptmasse nach zerlegt sich also hierbei die Phenylschwefelsäure in Phenylalkohol und Schwefelsäure. Schweflige Säure und Kohle treten als secundäre Zersetzungsproducte auf.

Diese Untersuchung wurde im Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Pebal zu Lemberg ausgeführt.

XLV.

Oxydationsproducte der Indigblauschwefelsäure.

Wenn die Indigblauschwefelsäure oxydirenden Einwirkungen unterworfen wird, so liefert sie nach G. und A. Schlieper Producte, in denen die Elemente der Schwefelsäure noch vorhanden sind, und mit diesen können wieder neue Umwandlungen vorgenommen werden, in deren Producten dasselbe stattfindet (Ann. der Chem. u. Pharm. CXX, 1).

Als Rohmaterial für die Darstellung der verschiedenen Verbindungen wählten die Verf. das käufliche Indigcarmin, bekanntlich ein Gemisch von indigblauschwefelsaurem Na-