harnstoff für die Ansicht, daß sie kein wahrer Rhodankörper mehr, sondern eine Verbindung ist, wo Kohlenstoff und Schwefel in Form von (CS) fungiren, wie folgende Formel symbolisch ausdrückt :

Die zwei Sulfocarboxyle und die beiden Imide sind in der Art zusammengelagert, daß ihrem vereinigten Molecul noch zwei freie Affinitäten übrig bleiben, welche den zweiwerthigen Schwefel sättigen. Die beim Bildungsproceß des Schwefelharnstoffs bewirkte Abspaltung von Schwefelkohlenstoff ist dadurch gut erklärt und durch die beiden Imidwasserstoffe wird die Bibasicität der Säure leicht begreiflich.

Leipzig, im August 1869.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof.
Strecke r.

Ueber einige Sulfosäuren des Benzyls;

von Dr. Otto Böhler.

Benzylsulfosäure.

Im Benzol und seinen Homologen lassen sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe SO₃H vertreten, wodurch Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Substitution findet stets im Kerne des Kohlenwasserstoffes Statt. Es war bis jetzt aber keine Methode bekannt, die Wasserstoffatome der Seitenkette durch SO₃H zu ersetzen.

Herr Prof. Strecker hat im Jahre 1865 eine wichtige allgemeine Darstellungsweise der Sulfosäuren entdeckt, nämlich durch Einwirkung neutraler schwefligsaurer Alkalien auf die Chloride, Bromide oder Jodide der Kohlenwasserstoffe. Auf seine Veranlassung hin habe ich versucht, Sulfosäuren aus dem Toluol darzustellen, worin in der Seitenkette Wasserstoff durch SO_3H vertreten ist. Zu diesem Zweck liefs ich nach seiner oben angegebenen Methode auf Benzylchlorid, Chlorbenzylchlorid und Chlorobenzol neutrales schwefligsaures Kali einwirken, und theile in Folgendem die hierbei gewonnenen Resultate mit.

Zur Darstellung der oben erwähnten gechlorten Producte wurde reines Toluol in eine aufwärts gerichtete, mit einem Kühlapparat verbundene Retorte gebracht, zum Sieden erhitzt und durch den Tubulus zu den Toluoldämpfen ein Strom von Chlorgas geleitet. Nach etwa 6stündigem Kochen wurde die Operation unterbrochen und das Product rectificirt. Anfangs destillirte Toluol über, welches nochmals mit Chlor behandelt wurde. Das hierauf bei 175°C . übergehende Benzylchlorid wurde getrennt von dem bei 200° siedenden Chlorbenzylchlorid aufgefangen. Gleichzeitig mit diesen Körpern traten auch Monochlortoluol und höher gechlorte Verbindungen des Toluols auf.

Benzylsulfosaures Kali. — Das auf diese Weise erhaltene Benzylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ brachte ich mit einer äquivalenten Menge neutralen schwefligsauren Kali's in ziemlich concentrirter Lösung in eine aufwärts gerichtete Retorte, verband den Hals derselben mit einem ebenfalls aufwärts gerichteten Kühlapparat und erhitzte zum Sieden. Nach mehrstündigem Kochen war die ölartige, oben schwimmende Schicht von Benzylchlorid gröfstentheils verschwunden und wurde daher die Einwirkung unterbrochen.

Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingengt. Beim Erkalten ersarrte sie zu einem Brei von farblosen glänzenden Krystallschuppen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren von beigemengtem Chlorkalium befreit wurden. Das reine Salz bildet farblose, gut ausgebildete gerade rhombische Säulen.

1,3450 Grm. Substanz, auf 100 bis 150° erhitzt, verloren 0,1175 Wasser, was 8,73 pC. entspricht.

0,4071 Grm. getrocknete Substanz wurden mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, geglüht und gaben 0,1647 schwefelsaures Kali.

0,3470 Grm. getrocknete Substanz gaben nach der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,5130 Kohlensäure und 0,1125 Wasser.

0,4248 Grm. getrocknete Substanz wurden zur Schwefelbestimmung mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt und gaben 0,4715 schwefelsauren Baryt.

Aus vorstehenden Resultaten leitet sich die Formel $C_7H_7SO_3K$ ab, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen procentischen Werthe zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	40,00	40,31
H ₇	7	3,33	3,60
S	32	15,24	15,25
O ₃	48	22,86	—
K	39	18,57	18,13
	210	100,00.	

Außerdem enthält das Salz noch 8,7 pC. Krystallwasser, was einem Molecule entspricht. Berechnet 7,9 pC.

Benzylsulfosaurer Baryt. — Durch doppelten Austausch stellte ich aus dem Kalisalz das Barytsalz dar, indem ich die Lösung des Kalisalzes mit einer berechneten Menge Chlorbaryum versetzte. Das reine Barytsalz bildet farblose blätterige Krystalle, die sich ziemlich schwer in Wasser lösen.

Die Analyse derselben ergab Folgendes :

0,6530 Grm. Substanz verloren, auf 100 bis 150° erhitzt, 0,0462 Wasser, was einem Procentgehalt von 7,08 entspricht.

Zur Baryumbestimmung wurden 0,3558 Grm. getrocknete Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und geglüht. Sie gaben 0,1745 schwefelsauren Baryt, woraus sich ein Baryumgehalt von 28,83 pC. berechnet. Nach der Formel $C_7H_7SO_3Ba^*)$ wäre derselbe 28,60 pC.

Der Wassergehalt, der 7,08 pC. betrug, entspricht wie im Kalisalze einem Molecule. Berechnet 7,00 pC.

Basisch-benzylsulfosaures Blei. — Das Barytsalz verwandte ich als Ausgangspunkt zur Gewinnung verschiedener Salze.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde mit Schwefelsäure der Baryt aus der Salzlösung ausgefällt und das Filtrat so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, bis sich dasselbe nicht mehr auflöste.

Beim Erkalten entstand ein stark glänzender krystallinischer Niederschlag, der sich durch folgende Analyse als ein basisches Bleisalz ergab :

0,7070 Grm. Substanz verloren, auf 100 bis 130° erhitzt, 0,0180 Wasser, entsprechend 2,55 pC.

Zur Bleibestimmung wurden 0,6890 Grm. getrocknete Substanz in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure und dann mit Weingeist übergossen. Nach dem Trocknen und Wägen gaben sie 0,5315 schwefelsaures Blei, entsprechend 52,70 pC. Pb.

Aus der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Pb + PbHO$ berechnet sich der Bleigehalt auf 52,41 pC. Der Wassergehalt betrug 2,55 pC., was $\frac{1}{2}$ Molecul entspricht. Berechnet 2,23 pC.

Aus diesem Bleisalz liefs sich durch Kohlensäure die Hälfte des Blei's entfernen, wodurch ein *neutrales benzylsulfosaures Bleisalz* in Gestalt von glänzenden wasserfreien Krystallblättern erhalten wurde.

*) In dieser und den folgenden Formeln bezeichnen die Symbole der Metalle ihre Aequivalente und nicht ihre Atomgewichte.

0,8045 Grm. Substanz nahmen beim Erhitzen auf 150° nicht ab und wurden daher zur Bleibestimmung verwandt. Sie gaben 0,4435 schwefels. Blei, was 37,66 pC. Blei entspricht. Berechnet aus der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Pb$ 37,70 pC. Blei.

Benzylsulfosaures Ammoniak- und Kalksalz. — Ersteres wurde erhalten, indem ich die Lösung des Barytsalzes so lange mit kohlensaurem Ammoniak versetzte, bis sämtlicher Baryt ausgefällt war. Beim Eindampfen des Filtrates schied sich das Ammoniaksalz in farblosen, sehr leicht löslichen Krystallblättern aus.

Ich verwandte dasselbe zur Darstellung des Kalksalzes. Zu diesem Zweck wurde die Ammoniaksalzlösung mit Kalkmilch gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Durch Einleiten von Kohlensäure wurde der überschüssig zugesetzte Kalk ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Kalksalz in farblosen, dem Barytsalz gleichenden Krystallblättern aus, welche folgende Zusammensetzung hatten :

0,9400 Grm. Substanz, auf 100 bis 150° erhitzt, verloren 0,0810 Wasser, entsprechend 8,62 pC.

0,8590 Grm. getrocknete Substanz gaben nach der Behandlung mit Schwefelsäure im Platintiegel 0,3070 schwefelsauren Kalk, entsprechend 10,51 pC. Ca.

Aus der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Ca$ berechnet sich der Calciumgehalt zu 10,47 pC.

Der Wassergehalt wurde gleich 8,62 pC. gefunden, was einem Molecule entspricht. Berechnet 8,57 pC.

Benzylsulfosäure. — Die freie Säure stellte ich aus dem Bleisalz dar, indem ich in die Lösung desselben so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis sich alles Blei als Schwefelblei abgeschieden hatte. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein dicker Syrup hinterblieb. Nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure erstarrte derselbe zu farblosen Krystallen. Dieselben waren von äußerst hygroskopischer Beschaffenheit, weshalb

ihre Analyse unterblieb. Auch war die Zusammensetzung der Säure nach den vielfachen Analysen ihrer Salze unzweifelhaft.

Benzylsulfo-saures Silber. — Zur Darstellung desselben wurde die Lösung der freien Säure so lange mit Silberoxyd erhitzt, bis sich dasselbe nicht mehr löste. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Salz in farblosen wasserfreien Krystallschuppen aus, die sich am Licht leicht schwärzten.

0,5170 Grm. Substanz nahmen beim Erhitzen auf 100° nicht ab. Sie gaben bei der Silberbestimmung 0,2612 Chlorsilber, entsprechend 38,01 pC. Ag.

Nach der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3Ag$ berechnet sich der Silbergehalt auf 38,71 pC.

Auch das Kupfersalz versuchte ich darzustellen, indem ich die Lösung des Silbersalzes mit Kupferchlorid versetzte. Die vom Chlorsilber abfiltrirte und eingeengte Lösung krystallisirte schwierig und war das erhaltene Salz auch nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht rein zu gewinnen.

Nitrobenzylsulfosäure.

Um die Benzylsulfosäure zu nitriren, wurde das Barytsalz derselben mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es bildete sich eine gelbliche zusammengesinterte Masse von nitrobenzylsulfo-saurem Baryt, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten wurde :

0,4192 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0247 Wasser, entsprechend 5,8 pC.

0,3945 Grm. getrocknete Substanz gaben bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure 0,1595 schwefelsauren Baryt, entsprechend 23,98 pC. Baryum.

Aus der Formel $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3Ba$ berechnen sich 24,08 pC. Baryum.

Der Wassergehalt, welcher 5,8 pC. betrug, entspricht einem Molecule; berechnet 5,9 pC.

Basisches und neutrales Bleisalz. — Aus dem Barytsalz wurden zwei Bleisalze gewonnen, ein basisches und ein neutrales. Ersteres erhielt ich, indem aus der Salzlösung der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und die entstandene freie Säure mit einem Ueberschuß von Bleioxydhydrat behandelt wurde. Nach dem Filtriren schieden sich farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle des basischen Salzes aus.

Die Wasser- und die Bleibestimmung gaben folgende Werthe.

0,9005 Grm. Substanz, erhitzt auf 120°, gaben 0,0365 Wasserverlust, was 4 pC. entspricht.

Zur Bleibestimmung wurden 0,3980 Grm. getrocknete Substanz im Porcellantiegel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und gaben 0,2760 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 47,36 pC.

Blei. Berechnet aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Pb} + \text{PbHO}$
47,04 pC.

Der Wassergehalt, welcher gleich 4,0 pC. gefunden wurde, entspricht einem Molecul; berechnet 3,9 pC.

Das neutrale Bleisalz erhielt ich, indem ich zur Lösung der freien Säure Bleioxydhydrat in nur geringer Menge zusetzte, so daß die Flüssigkeit noch stark sauer reagirte. Beim Erkalten schied sich das Salz in schönen glänzenden Krystallnadeln aus.

Bei der Wasserbestimmung verloren 1,8873 Grm. Substanz, in einer Temperatur von 100 bis 140°, 0,1360 Wasser, entsprechend 7,2 pC.

1,311 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,6140 schwefelsaures Blei, entsprechend 31,98 pC. Blei.

Aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Pb}$ berechnen sich 32,39 pC. Blei.

Der Wassergehalt betrug 7,2 pC., entsprechend 1½ Molecul; berechnet 7,7 pC.

Monochlorbenzylsulfosäure.

Das bei der Einwirkung von Chlor auf Toluoldampf erhaltene Chlorbenzylchlorid wurde auf dieselbe Weise wie das Chlorbenzyl mit neutralem schwefligsauren Kali behandelt.

In kurzer Zeit war die Einwirkung der beiden Körper auf einander beendet, worauf die Flüssigkeit filtrirt und etwas verdampft wurde. Beim Erkalten schied sich das Kalisalz in farblosen Krystallnadeln aus.

Durch doppelten Austausch mit Chlorbaryum verwandelte ich dasselbe in *monochlorbenzylsulfosauren Baryt*, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblose glänzende Krystalle bildete.

1,1735 Grm. Substanz nahmen, auf 120° erhitzt, nicht an Gewicht ab; bei einer Temperatur von 180° verloren sie 0,0147 Wasser, entsprechend 3,1 pC.

0,4495 Grm. getrocknete Substanz gaben bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure 0,1890 schwefelsauren Baryt.

Die Chlor- und Schwefelbestimmung wurde aus Einer Gewichtsmenge Substanz bestimmt. Zu diesem Zweck wurden 0,6638 Grm. getrocknete Substanz mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, das Gemenge in Wasser gelöst und die entstandene Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt gefällt. Nach dem Glühen und nochmaligen Behandeln des schwefelsauren Baryts mit Salzsäure ergaben sich 0,5665 schwefelsaurer Baryt.

Aus dem Filtrat des schwefelsauren Baryts wurde das Chlor mit Silberlösung als Chlorsilber gefällt und gewogen. Es betrug 0,3545 Grm.

Zum Vergleich stelle ich die gefundenen Resultate mit den aus der Formel $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3Ba$ berechneten zusammen :

	gefunden		berechnet
C ₇	84	—	—
H ₆	6	—	—
Cl	35,5	13,03	12,95
S	32	11,72	11,68
Ba	68,5	24,74	25,00
O ₃	48	—	—
	<hr/> 274.		

Außerdem wurde im Salze 3,1 pC. Wassergehalt gefunden, was $\frac{1}{2}$ Molecul entspricht; berechnet 3,1 pC.

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, ist im Chlorbenzylchlorid nur 1 Atom Chlor durch die Gruppe SO_3H vertreten worden.

Aus dem Barytsalz stellte ich ein *basisches Bleisalz* auf dieselbe Weise dar, wie die basischen Bleisalze der Benzylsulfosäure und Nitrobenzylsulfosäure. Es wurde nämlich der Baryt vollständig mit Schwefelsäure ausgefällt und die Lösung mit Bleioxydhydrat gesättigt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Salz in Gestalt von kleinen silberglänzenden Krystallschuppen aus.

0,6355 Grm. Substanz, auf 120° erhitzt, verloren 0,0232 Wasser, entsprechend 3,65 pC.

0,6123 Grm. getrocknete Substanz gaben bei der Bestimmung als schwefelsaures Blei 0,4265, was 47,59 pC. Blei entspricht. Berechnet aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Pb} + \text{PbHO}$ 48,19 pC. Blei.

Der gefundene Wassergehalt betrug 3,65 pC., der berechnete 4,02 pC., entsprechend einem Molecul.

Durch Zusatz von wenig Bleioxydhydrat zur Lösung der freien Säure wurde auch ein neutrales Bleisalz in farblosen Krystallschuppen erhalten.

Da die Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kali auf Benzylchlorid so leicht stattfand, so liefs sich erwarten, auch im Chlorobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ die beiden Chloratome der Seitenkette durch SO_3H vertreten zu können.

Ich stellte daher durch vorsichtige Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bittermandelöl Chlorobenzol dar und brachte dasselbe in der Siedehitze mit neutralem schwefligsaurem Kali zusammen. Die beiden Körper wirkten zwar auf einander ein und es schied sich auch beim Erkalten eine krystallinische Masse aus, die aber gröfstentheils aus der Verbindung von Bittermandelöl mit saurem schwefligsaurem Kali bestand. Es hatte sich daher durch die Einwirkung des Wassers das

Chlorobenzol zum Theil wieder in Bittermandelöl zurückverwandelt :

und die freigewordene Salzsäure verwandelte das neutrale schwefligsaure Kali in saures Salz, das sich mit dem Bittermandelöl verband. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerstörte ich die Verbindung und erhielt beim Eindampfen und Ausziehen mit Weingeist eine Sulfosäure. Die Ausbeute war jedoch nur gering, so daß ich die Untersuchung derselben aufgab.

Ueber eine Verbindung von Senföl mit saurem schwefligsaurem Kali;

von *Demselben*.

Das Senföl, welchem nach Hofmann's Untersuchung die Constitution $\begin{array}{c} \text{C} = \text{S} \\ \parallel \\ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zukommt, äufsert zwei freie Affinitäten. Es verbindet sich daher direct mit vielen Körpern, z. B. mit Kaliumsulfhydrat, Ammoniak, mit organischen Basen u. s. w.

Herr Prof. Strecker hat die Beobachtung gemacht, daß sich dasselbe, ähnlich dem Aldehyd und Bittermandelöl, auch direct mit saurem schwefligsaurem Alkali verbindet, und übertrug mir die nähere Untersuchung dieser Verbindungen.

Da das Natronsalz nicht schön krystallisirte, wandte ich saures schwefligsaures Kali in ziemlich concentrirter Lösung an. Die beiden Körper wurden in äquivalentem Verhältniß in eine Retorte gebracht und auf dieselbe Weise behandelt,