Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Kolbe.

XLV. Ueber Oxyphenylendisulfonsäure;

von Dr. C. Weinhold.

Bei der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Phenol bildet sich neben der Phenyloxydschwefelsäure, besonders wenn man überschüssige Schwefelsäure anwendet und die Mischung erhitzt, noch eine zweite Säure, welche sich von jener unter Andern dadurch unterscheidet, dafs sie beim Neutralisiren mit kohlensaurem Blei ein in kaltem Wasser schwer lösliches basisches Bleisalz liefert. Ich habe diese Beobachtung benutzt, um sie von der Phenyloxydschwefelsäure zu trennen.

Diese Säure, welche ich „Oxyphenylendisulfonsäure“ nenne, ist zweibasisch und nach der Formel :

zusammengesetzt. Sie steht zu der Phenylendisulfonsäure (Disulfobenzolsäure) in gleicher Beziehung, wie die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure :

Als zweckmässigste und ergiebigste Darstellungsmethode der Oxyphenylendisulfonsäure hat sich folgende erwiesen. Auf krystallisirte Phenylsäure, welche sich in einem mit Eis umgebenen Kolben befindet, wird wasserfreie Schwefelsäure

in reichlicher Menge destillirt. Die Reaction ist Anfangs sehr heftig, doch erfolgt bei guter Abkühlung keine tiefer gehende Zersetzung des Phenols. Man gewinnt so eine wachsartig erstarrte, röthliche Masse, welche beim Erwärmen leicht zu einer dicken ölartigen Flüssigkeit schmilzt. Zur Vollendung der Reaction ist es nöthig, diese Masse etwa noch zwei Stunden lang im Wasserbade zu erhitzen.

Das Product wird mit viel Wasser verdünnt, und darauf mit mindestens so viel kohlensaurem Blei versetzt, dafs die freie Schwefelsäure vollständig an Blei gebunden ist. Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird hernach heifs mit kohlensaurem Blei vollkommen neutralisirt und rasch filtrirt. Das neutrale oxyphenylendisulfonsaure Bleioxyd hat die Eigenschaft, sich beim Erkalten der wässerigen Lösung in lösliches saures und schwerlösliches basisches Salz zu zersetzen. Daher kommt es, dafs die erkaltende Lösung sich alsbald trübt und schuppige Krystalle des basischen Salzes in reichlicher Menge absetzt. Die davon getrennte saure Salzlösung giebt bei wiederholten gleichen Behandlungen mit kohlensaurem Blei noch eine zweite und dritte Portion des basischen Salzes, und in der Mutterlauge bleibt zuletzt phenyloxydschwefelsaures Salz zurück.

Um aus dem unlöslichen basischen Bleisalze die freie Säure darzustellen, zerlegt man dasselbe etwa zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das saure lösliche Salz entsteht, aus dessen vom schwefelsauren Blei abfiltrirter Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt wird.

Die so erhaltene wässerige Lösung der Oxyphenylendisulfonsäure hat einen sauren Geschmack, ist völlig farb- und geruchlos, und verträgt Eindampfen bei Siedehitze ohne Zersetzung. Nach mehrwöchentlichem Stehen der syrupartigen Säurelösung über Schwefelsäure erhält man sie in farblosen,

sternförmig gruppirten seideglänzenden Krystallen, die an der Luft rasch zerfließen, und wie in Wasser so auch in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich über 100° C. unter Bildung von Schwefelsäure und Ausgabe des Geruchs von Phenol.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der basischen Bleiverbindung in Wasser und gewöhnlichem Alkohol leicht löslich und deshalb grofsentheils schwer zum Krystallisiren zu bringen. Sie vertragen meist eine ziemlich hohe Temperatur, und lassen sich mit überschüssiger Kalilauge in hermetisch verschlossener Glasröhre bis 180° C. erhitzen, ohne verändert zu werden. Durch Behandlung mit Salpetersäure, mit Chlor, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, wie auch durch Jodwasserstoffsäure werden sie unter Bildung von Schwefelsäure zerstört.

Das *oxyphenylendisulfonsaure Kali* :

durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt schwierig in farblosen monoklinischen Prismen, die erst über 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Die Krystalle gaben beim Erhitzen auf 180° C. 1,95 pC. Wasser aus. Nach obiger Formel berechnen sich 2,6 pC.

Oxyphenylendisulfonsaurer Baryt :

krystallisirt in glänzenden monoklinischen Säulen, welche schon bei gelinder Wärme einen Theil ihres Krystallwassers verlieren, und dabei oberflächlich verwittern. Die letzten Mengen des Krystallwassers gehen erst über 225° C. fort. Das Salz ist in absolutem Alkohol unlöslich. Die zu den folgenden analytischen Bestimmungen benutzten Mengen waren über Schwefelsäure getrocknet.

1,189 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,298 Wasser und 0,673 Kohlensäure = 2,7 pC. Wasserstoff und 15,4 pC. Kohlenstoff.

1,3005 Grm. mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,6585 schwefelsauren Baryt = 33,3 pC. Baryt.

0,923 Grm. wurden mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgekocht und die noch in Lösung befindliche Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden so erhalten 0,911 Grm. schwefelsaurer Baryt = 13,5 pC. Schwefel.

1,151 Grm. verloren beim Erhitzen auf 225° C. 0,1762 Wasser = 15,3 pC. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende atomistische Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
2 BaO	33,19	33,31
C ₁₂	15,62	15,43
H ₄	0,87	1,07
S ₄	13,88	13,54
O ₁₂	20,82	—
8 HO	15,62	15,30
	100,00	

Oxyphenylendisulfonsaures Bleioxyd. — Das neutrale Salz ist schwierig rein darzustellen, weil es, besonders in wässriger Lösung, sich leicht in basisches und saures Salz zerlegt. Durch langsame Verdunstung erhält man es in nadel-förmigen Krystallen.

Basisches Salz :

Es fällt beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung des neutralen Salzes in Form atlasglänzender, talkartig sich anführender Krystallschuppen nieder, und ist sowohl in Wasser wie auch in Alkohol sehr schwer löslich.

Von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben :

0,903 Grm. durch Fällen mit Schwefelsäure 0,673 schwefelsaures Blei = 54,2 pC. Bleioxyd.

1,6606 Grm. wurden mit Salpeter und kohlsaurem Natron zerschmolzen; das Product wurde darauf mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und die mit Salzsäure schwach übersättigte klare Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,252 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten = 10,0 pC. Schwefel.

0,615 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,084 Wasser und 0,2542 Kohlensäure = 1,5 pC. Wasserstoff und 11,3 pC. Kohlenstoff.

2,120 Grm. bei 125° C. im Luftbade getrocknet verloren 0,1553 Grm = 7,3 pC. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende atomistische Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
3 PbO	54,34	54,17
C ₁₂	11,70	11,27
H ₄	0,65	0,70
S ₄	10,40	10,04
O ₁₂	15,60	—
5 HO	7,31	7,31
<hr/>		
	100,00	

Ein Theil desselben Bleisalzes wurde durch Erhitzen auf 125° C. von allem Wasser befreit und dann nach denselben Methoden analysirt.

1,1653 Grm. der entwässerten Verbindung gaben 0,9206 schwefelsaures Bleioxyd = 58,1 pC. Bleioxyd.

0,7427 Grm. gaben 0,610 schwefelsauren Baryt = 11,3 pC. Schwefel.

1,512 Grm. gaben 0,122 Wasser und 0,694 Kohlensäure = 0,9 pC. Wasserstoff und 12,5 pC. Kohlenstoff.

Diese Zahlen stimmen mit der nach der Formel :

berechneten procentischen Zusammensetzung sehr gut überein.

	berechnet	gefunden
3 PbO	58,63	58,14
C ₁₂	12,62	12,51
H ₄	0,70	0,89
S ₄	11,22	11,28
O ₁₂	16,83	—
<hr/>		
	100,00.	

Jenes basische Bleisalz hat die Eigenschaft, sowohl mit oxyphenylendisulfonsaurem Ammoniak, wie auch mit essigsaurem Bleioxyd leicht lösliche Doppelverbindungen einzugehen. Daher kommt es, dafs der durch Fällen des neutralen oder sauren Bleisalzes mit Ammoniak erzeugte Niederschlag sehr bald wieder verschwindet.

Mit Kupferoxyd verbindet sich die Oxyphenylendisulfonsäure in zwei Verhältnissen und bildet damit ein neutrales und ein basisches Salz. Das neutrale Salz bildet hellblaue, sehr leicht lösliche Krystalle, das basische Salz ist weniger leicht löslich und von saftgrüner Farbe.

Das Manganoxydulsalz krystallisirt gut in blafsrothen, in Alkohol schwer löslichen Prismen.

Sehr geringe Krystallisationsfähigkeit zeigen die Salze von Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxyd.

Bemerkungen zu obiger Abhandlung; von H. Kolbe.

Vorstehende Untersuchung der Oxyphenylendisulfonsäure hat Dr. Weinhold schon Anfang vorigen Jahres ausgeführt und im Juli 1866 der hiesigen philosophischen Facultät als Dissertationsschrift eingereicht. Ich bemerke diefs ausdrücklich deshalb, weil Kekulé Ende vorigen Jahres in der Zeitschrift für Chemie, Bd. 9, S. 693 eine kurze Notiz über denselben Gegenstand veröffentlicht hat, und es leicht den Schein gewinnen könnte, als habe Dr. Weinhold in die Arbeit von Kekulé eingegriffen.

Ob Weinhold's Oxyphenylendisulfonsäure mit Kekulé's Phenoldisulfosäure identisch ist, darüber mag ich mir im Augenblicke kein Urtheil erlauben. Denn wenn schon die Entstehungsweise beider Säuren dieselbe ist, so ist einer-

seits aus Kekulé's Mittheilungen nicht ersichtlich, wie er dieselbe von der gleichzeitig auftretenden Phenyloxydschwefelsäure getrennt hat, anderseits stimmen einige Angaben Kekulé's nicht mit denen Weinhold's überein. — So verliert nach Kekulé das Barytsalz seine acht Atome Krystallwasser schon bei 160° C., nach Weinhold dagegen erst bei 225° C. Das Barytsalz von gleicher Zusammensetzung, welches Griefs (diese Annalen Bd. CXXXVII, S. 69) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Schwefelsäure-Diazobenzol und nachherige Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhalten hat, und welches Kekulé mit seinem phenoldisulfosauren Baryt für vollständig identisch erklärt, ist nach Griefs in kaltem Wasser schwer löslich, Weinhold's Barytsalz dagegen ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, u. a. m. Auch ist bemerkenswerth, daß Kekulé das schwerlösliche basische Bleisalz nicht erwähnt, welches für die Reindarstellung der Säure so wichtig ist. — Obgleich Kekulé erklärt, er habe sich mit der genaueren Untersuchung der Salze der Phenoldisulfosäure für den Augenblick nicht aufhalten wollen, so möchte ich doch wünschen, daß er sich durch obige Arbeit von Weinhold veranlaßt sehen möchte, jene Untersuchung wieder aufnehmen zu lassen.

XLVI. Ueber Aetherschwefelsäuren und ätherschweflige Säuren;

von *H. Kolbe.*

Unter Aetherschwefelsäuren versteht man wohl allgemein die einbasischen Säuren, welche aus den Alkoholen durch directe Vereinigung mit Schwefelsäure hervorgehen. Auch