

III. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen das Chlorid der Benzolsulfonsäure und die Chloranhydride anderer aromatischer Sulfonsäuren.

Auf eine kalte alkoholische Lösung von Benzolsulfonchlorid¹⁾ wirkt Schwefelwasserstoff langsam unter Abscheidung von Schwefel ein. In den von dem Schwefel getrennten Flüssigkeiten konnten als Reduktionsprodukte des Säurechlorids Thiophenol, Benzoldisulfid und ein öliger Körper nachgewiesen werden, der an farbloses Schwefelammon Schwefel abtrat und dabei ein bei 60° schmelzendes Benzoldisulfid übergang, also wohl Benzoltetrasulfid darstellte.

Auf das Chlorid der Paratoluolsulfonsäure wirkt Schwefelwasserstoff nicht ein. Bei längerem Durchleiten des trocknen Gases durch das im Wasserbade bis zum Schmelzen erhitzte Chlorid blieb dasselbe völlig unverändert. Ebensowenig wurde das Chlorid der Metadisulfonsäure des Benzols und das der Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids²⁾ durch Schwefelwasserstoff verändert.

Braunschweig, Februar 1888.

Zur Kenntniss der Jodphenolsulfonsäure und deren Homologen;

von

E. Ostermayer.

Im ersten Hefte dieser Zeitschrift, welches mir zufälliger Weise erst jetzt zu Händen kam, veröffentlicht Hr. Dr. Kehrman eine Mittheilung I. über Jodphenolsulfonsäuren, welche mich zur Wahrung der Priorität und aus verschiedenen anderen Gründen zu nachfolgender Erwiderung zwingt.

Wiewohl in einem zunächst für wissenschaftliche Kreise bestimmten Journale gegenseitige persönliche Auseinander-

¹⁾ NB. In der Kälte löst sich das Chlorid in Alkohol ohne Zersetzung zu erleiden auf.

²⁾ Vergl. R. Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. Ber. 19, 2417.

setzungen nicht angezeigt sind, da sie fast stets einen gewissen Schatten hinterlassen, so zeigt doch schon der Titel dieser Zeitschrift, dass sie auch zu der Industrie in nahen Beziehungen steht, und darf ich daher wohl annehmen, dass es mir gestattet sei, hiermit die Geschichte der Jodphenolsulfonsäuren etwas näher zu beleuchten.

Bei Gelegenheit der letzten Naturforscherversammlung zu Wiesbaden im vorigen Jahre hatte die Firma H. Trommsdorff in Erfurt unter einer Collection verschiedener Präparate auch ein solches mit der Bezeichnung „Sozodol“ (Jodparaphenolsulfonsäure) ausgestellt mit der Bemerkung, dass dasselbe zum Patent angemeldet sei.

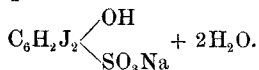
Ende September nun erhielt ich von Hrn. Kehrman ein Schreiben, worin er mir mittheilte, dass er ebenfalls schon vor einiger Zeit denselben Gegenstand bearbeitet habe und mich zugleich ersuchte, ihm die Patentschrift mitzutheilen.

Unter der Voraussetzung gegenseitiger Loyalität habe ich diesem Wunsche entsprochen und zwar in der sicheren Annahme, dass das von meiner Firma angemeldete Verfahren zur Darstellung dieser neuen Verbindungen auch nach allen Richtungen hin gewahrt sei. Diesen letzteren Punkt mag wohl auch Hr. Kehrman eingesehen haben, trotzdem versuchte derselbe im Verlaufe einer längeren Correspondenz Vortheil aus der Sache zu ziehen, indem er mir, resp. meiner Firma den Vorschlag machte, gegen eine einmalige Zahlung einer zu bestimmenden Summe auf seine vermeintlichen Rechte zu verzichten.

Uebrigens fällt es mir leicht, die an sich schweren Vorwürfe des Hrn. Kehrman zurückzuweisen, da Alles das und noch weit mehr, was er über die neuen Verbindungen, resp. deren Zusammensetzung publicirt, mir längst bekannt und auch bereits vor längerer Zeit an kompetenter Stelle niedergelegt ist.

Ich selbst habe aus naheliegenden Gründen überhaupt noch gar nichts über diese neuen Verbindungen publicirt, selbst dann nicht, als ich wahrnahm, dass die bereits in einige Zeitschriften gelangte Formel nicht richtig sei. Wenn Hr. Kehrman mit dem Patentwesen bekannt wäre, so musste er wissen, dass es nicht im Interesse des Industriellen liegt, sich sofort für eine neue Erfindung mit wissenschaftlichem Ruhm zu bedecken, bevor er die praktische Seite derselben sicher gestellt hat, und eben deshalb werden seine (des Industriellen) Mittheilungen an Dritte über einen solchen Gegenstand nicht immer so haarscharf wiedergegeben werden.

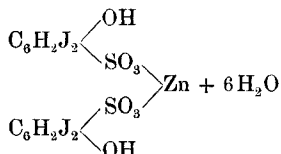
Was nun die Zusammensetzung dieser Verbindungen betrifft, so stimmen meine Untersuchungen im Allgemeinen mit denen des Hrn. Kehrman überein, demnach ist das sogenannte leicht lösliche Soziodol, wie es jetzt in den Handel kommt, das saure Natriumsalz einer Dijodparaphenolsulfonsäure, entsprechend der Formel:



Gefunden:	Berechnet:
H ₂ O = 8,1 %	7,43 %
S = 6,9 „	6,63 „
J = 52,54 „ (im Mittel)	52,48 „
C = 14,35 „	14,87 „

Das schwerlösliche Soziodol ist das entsprechende saure Kaliumsalz, welches übrigens kein Krystallwasser enthält. Das neutrale Kaliumsalz bildet ausserordentlich leicht lösliche schwere Krystalle und zersetzt sich in conc. Lösung bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali unter Aufschäumen und Gelbfärbung.

Das saure Zinksalz:



enthält 6 Mol. Krystallwasser und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

Besonders schön krystallisiren ferner das saure Ammonsalz, Bleisalz und Quecksilbersalz.

Die freie Säure ist ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt am leichtesten aus alkoholischen Lösungen in farblosen, langen, dicken Nadeln. Aus dem Umstande, dass die Dijodparaphenolsulfonsäure zweierlei Salze bildet und aus der verhältnissmässigen Leichtigkeit, mit der diese Verbindungen, besonders die jodirten Thymolsulfonsäuren, Jod abspalten, habe ich den Schluss gezogen und diese meine Meinung auch schon vor längerer Zeit privatim geäussert, dass sehr wahrscheinlich beide Jodatome sich in nächster Nähe der Hydroxylgruppe befinden.

Noch will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass, wie dies auch die Analyse von Hrn. Kehrman zeigt (3 % Differenz), die Jodbestimmung auf dem gewöhnlichen Wege gerade bei diesen Verbindungen mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist, ein Umstand, welcher auch ursprünglich bedauerlicher Weise die Veranlassung gab, dass bei der ersten

Analyse so wenig Jod gefunden wurde, dass, da eben nur eine Jodbestimmung zunächst ausgeführt wurde, die gefundene Menge vielmehr auf eine Monojodsulfonsäure oder aber auf ein Doppelsalz passte. Hr. Dr. Lassar's Angaben über die chemische Zusammensetzung des Sozodols stützen sich daher selbstverständlich auf meine ursprüngliche Annahme, da er nicht den chemischen, sondern den therapeutischen Theil der Untersuchung geführt hat, wofür ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen besonderen Dank ausspreche.

Bei der Jodirung entsteht indessen noch eine andere jodirte Phenolsulfonsäure in nicht unwesentlicher Menge, deren Kalisalz aus heissem Wasser in dicken, farblosen Krystallen erhalten wird, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen, doch liegt aller Wahrscheinlichkeit nach hier das Kalisalz einer Monojodphenolsulfonsäure vor.



Während das dijodphenolsulfonsaure Kalium mit Chlorbaryum einen in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag giebt, verhält sich dieses Salz indifferent dagegen, indem es ein leicht lösliches Baryumsalz bildet, ebenso verschieden ist das Verhalten gegen salpetersaures Silber, indem jenes Silbersalz auch in heissem Wasser äusserst schwer, dieses dagegen leicht löslich ist und in sehr schönen farblosen Nadeln aus heissem Wasser herauskrystallisirt.

Schliesslich kann ich nicht umhin noch zu bemerken, dass ich es ruhig den Lesern dieser Zeitschrift überlasse, sich ein Urtheil zu bilden über das eigenthümliche Verfahren des Hrn. Dr. Kehrmann, insofern derselbe es über sich gebracht hat, von einer vertraulichen Privatmittheilung über einen zum Patent angemeldeten Gegenstand öffentlichen Gebrauch zu machen und die spätere nähere Beschreibung solcher neuen Verbindungen anzukündigen, welche, wie ihm aus der Patentschrift bekannt, bereits von meiner Firma dargestellt sind; im Uebrigen bin ich weit davon entfernt, die moralische Berechtigung zur Veröffentlichung des übrigen Theils seiner Abhandlung irgendwie in Frage zu ziehen.

Erfurt, 8. Februar 1888.