

suchungen über die Frage, ob sie wirklich mit dieser Säure identisch ist, entscheiden. Mit der bestuntersuchten Säure der gleichen Zusammensetzung, der Naphtalsäure aus Acenaphten, ist sie sicher nicht identisch!

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass das Narceïn in naher Beziehung zu dem Naphtalin steht. Ohne weiteres jedoch den Schluss daraus zu ziehen, dass in dem Narceïn wirklich ein Naphtalinkern als solcher vorhanden sein müsse, scheint uns nicht gerechtfertigt, vielmehr gestatten unsere Versuche nur den Schluss, dass in dem Kohlenstoffkern des Narceïns ein Complex enthalten ist, welcher sich unter Umständen zu einem Naphtalinkern schliesst und die Narceïnsäure als ein Derivat einer Naphtalsäure entstehen lässt. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir aus dem reinen Narceïn (Schmelzp. 162°) durch Oxydation mit Eisenchlorid Hemipinsäure nicht erhalten konnten. Eisenchlorid scheint auf reines Narceïn gar nicht einzuwirken, doch werden auch in dieser Richtung unsere Versuche, die wir zunächst auf die Oxydation der Additionsprodukte des Narceïns mit Halogenalkylen und der aus diesen sich ableitenden Basen ausgedehnt haben, fortgesetzt.

Freiburg i. B., December 1887.

II. Ueber Jodphenolsulfonsäuren;

von

Fr. Kehrmann.

I. Mittheilung.

Schon seit einiger Zeit wurden von mir in Gemeinschaft mit Herrn A. L. Guitermann im organischen Laboratorium der Basler Universität Versuche in der

10 Kehrman n: Ueber Jodphenolsulfonsäuren.

Absicht ausgeführt, zu den jodirten Phenolsulfonsäuren zu gelangen, da Repräsentanten dieser Körperklasse bisher kaum bekannt sind und durch ihre Darstellung eine fühlbare Lücke in unserer Kenntniss der halogensubstituirten Phenolsulfonsäuren ausgefüllt sein würde.

Diese Versuche wurden von mir im hiesigen Laboratorium fortgesetzt; wegen ihrer Unvollständigkeit würde eine Publikation der erlangten Resultate noch hinaus geschoben worden sein, wenn nicht inzwischen von anderer Seite das gleiche Gebiet bearbeitet worden wäre.

E. Ostermayer¹⁾ hat nämlich ähnliche Versuche ebenfalls bereits seit einiger Zeit ausgeführt in der Absicht, zu voraussichtlich wirksamen antiseptischen Mitteln zu gelangen, und die Firma Trommsdorff in Erfurt hat kürzlich ein Verfahren zum Patent angemeldet, wonach jodirte Phenolsulfonsäuren gebildet werden, wenn Paraphenolsulfonsäure, Orthophenolsulfonsäure, Kresolsulfonsäure (welche, ist nicht erwähnt) und Thymolsulfonsäure in saurer Lösung und in Gegenwart von Oxydationsmitteln mit Jod behandelt werden.

Die betreffende Patentschrift nun besagt Folgendes¹⁾: „Behandelt man die bekannten Phenolsulfonsäuren oder deren Salze mit ihrer äquivalenten Menge Jod in Form von Jodsäure und Jod u. s. w. u. s. w. so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Gemisch mehrerer jodirter Sulfonsäuren aus. Zunächst krystallisirt bei Anwendung des paraphenolsulfonsauren Kaliums eine in Wasser schwerlösliche Jodparaphenolsulfonsäure aus, während aus dem bei gelinder Wärme eingedampften Filtrat eine leicht lösliche Jodphenolparasulfonsäure anschießt. Die schwerer lösliche krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen, farblosen, säulenförmigen Nadeln, die leichtlösliche in farblosen Schuppen.“

In ganz derselben Weise wurde eine schwer und eine leicht lösliche Jodorthophenolsulfonsäure erhalten.

Die beiden so erhaltenen angeblichen Jodparaphenolsulfonsäuren wurden unter dem Namen „Sozodol“ I und II

¹⁾ Privatmittheilung.

von Tromsdorff in Erfurt auf der chemischen Ausstellung der jüngsten Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden ausgestellt. Nach einer von Dr. Lassar¹⁾ in der Section für Dermatologie gemachten Angabe soll Tromsdorff's „Sozodol“ eine Monojodparaphenolsulfonsäure von der Formel $C_6H_5 \cdot J \cdot OH \cdot SO_3 - OH$ sein und 42% Jod enthalten.

In Betreff des schwer löslichen Sozodols Nr. I nun muss constatirt werden, dass es weder 42% Jod enthält, noch überhaupt eine Monojodphenolsulfonsäure darstellt. Löst man ein Molekül paraphenolsulfonsaures Kalium in überschüssiger, etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und fügt unter stetem Umschwenken 1 Atom Jod in Gestalt einer gemischten Lösung der berechneten Mengen Jodkalium und jodsaures Kalium allmählich hinzu, so scheidet sich fein vertheiltes Jod aus, welches ziemlich schnell wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit lange, weisse Nadeln auszuscheiden, deren Menge gegen Ende der Operation breiartiges Erstarren der Lösung zur Folge hat. Werden diese Nadeln abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man mehrere Centimeter lange, stark lichtbrechende, dünne Prismen, welche nach Darstellung und Eigenschaften identisch sind mit „Sozodol I schwer löslich“ und also nach Ostermayer eine Monojodsulfonsäure sein sollen. Allein dem ist nicht so; diese Krystalle sind das primäre Kaliumsalz einer Dijodphenolsulfonsäure, wie die genaue Untersuchung der mehrmals umkrystallisirten Substanz beweist.

Eine Wasserbestimmung des lufttrocknen primären Kaliumsalzes ergab 2 Mol. Krystallwasser.

Berechnet für $C_6H_4J_2KSO_3 + 2 \text{ aqu}$:	Gefunden:
$H_2O = 7,2\%$	7,50 %.

Die Analyse des bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab folgende Werthe:

¹⁾ Tageblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden Nr. 8, S. 341—342.

12 Kehrman: Ueber Jodphenolsulfonsäuren.

Berechnet für $C_6J_2H_3KSO_4$:

J = 54,74 %
K = 8,40 „
S = 6,89 „

Gefunden:

I.	II.
52,20	55,00 %
8,36	—
6,70	7,06 „

Die Ansbeute beträgt 70⁰/₁₀₀—80⁰/₁₀₀ der Theorie.

Das Salz schmilzt noch nicht bei 270⁰ und beginnt sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Die heiss gesättigte Lösung lässt es beim Erkalten in prachtvollen, langen Nadeln auskrystallisiren. Beim langsamen Verdunsten erhält man kurze, dicke Prismen. Seine wässrige Lösung kann ziemlich lange ohne wesentliche Zersetzung gekocht werden.

Secundäres Kaliumsalz: $C_6H_3K_2J_2SO_4$. Löst man das saure Salz in heissem Wasser und neutralisirt mit Kaliumcarbonat oder Kali so krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung das secundäre Salz in scheinbar quadratischen Formen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Berechnet für $C_6K_2J_2H_2SO_4$:

K = 15,54 %

Gefunden:

15,90.

Lässt man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man wasserhaltige, an der Luft schnell verwitternde Krystalle.

Primäres Baryumsalz: $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba + 3 aq.$ wird aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch Versetzen seiner warm gesättigten Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum und Erkaltenlassen in weissen, glänzenden Nadeln erhalten und ist in kaltem Wasser wenig löslich.

Berechnet für obige Formel.

Ba = 13,88 %

Gefunden:

I.	II.
13,92	13,30

Das Salz war für die Analyse bei 120⁰ bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes ergab:

Berechnet für $(C_6J_2H_2OHSO_3)_2Ba + 3 aq.$:

H₂O = 5,2 %

Gefunden:

5,60 %

Das primäre Kupfersalz bildet weisslichgrüne, lange, monokline Prismen, leicht löslich in Wasser mit brauner

Farbe, das primäre Silbersalz einen feinpulverigen, fast unlöslichen, lichtbeständigen, weissen Niederschlag.

Freie Säure. Suspendirt man das primäre Bayumsalz in Wasser und zersetzt mit der gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, ein Ueberschuss der letzteren ist möglichst zu vermeiden, so krystallisirt aus dem vorsichtig auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampften Filtrat, wobei sich die Lösung unter geringer Zersetzung etwas bräunlich färbt, die freie Säure nach kurzem Stehen im Exsiccator in gut ausgebildeten, grossen, monosymmetrischen Prismen, welche Krystallwasser enthalten und an feuchter Luft bald zerfliessen. Ueber Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei die Krystalle unter Wasserverlust opak werden, ergaben sie folgende Zahlen bei der Verbrennung:

Berechnet für $C_6H_4J_2SO$:	Gefunden:
C = 16,90 %	16,89 %
H = 0,96 „	1,20 „

Bei langsamem Erhitzen der Krystalle auf 100° werden dieselben unter Wasserverlust undurchsichtig und schmelzen dann ganz scharf bei 120° zu einer dünnen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 190° tritt dann Zersetzung unter Jodabscheidung ein.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch starke Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure zum Theil krystallinisch ausgeschieden.

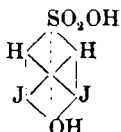
Beim Eindampfen und Kochen, namentlich einer freien Mineralsäure enthaltenden Lösung tritt starke Zersetzung unter Braunfärbung und Ausscheiden von Jod ein.

In der bei der Darstellung des Kaliumsalzes restirenden Mutterlauge ist noch ziemlich viel unverändertes paraphenolsulfonsaures Kalium enthalten. Ein einziges Mal wurden nach wochenlangem Stehen aus derselben glänzende Blättchen erhalten, welche Jod enthielten, deren Menge jedoch zur Untersuchung zu gering war. Es scheinen daher bei der von uns eingehaltenen Art der Jodirung wesentliche Mengen anderer Produkte nicht gebildet zu werden.

Was nun die Stellung der beiden in die Paraphenol-

14 Claus: Ueber (2—5) Bibromcymol.

sulfonsäure eingetretenen Jodatome betrifft, so ist es nach den vorliegenden Analogien wohl zu erwarten, dass von den vier möglichen Isomeren hier die Verbindung vorliegt, welche die beiden Jodatome zu einander in Metastellung und dem Hydroxyle benachbart enthält, wie es folgende Structurformel zeigt:



Diese Voraussetzung bedarf noch der experimentellen Bestätigung, welche baldmöglichst erbracht werden soll. Ueber die in Angriff genommene Jodirung anderer Phenolsulfosäuren und zwar der Orthophenolsulfosäure, der Thymol-, Kresol-, Naphtholsulfosäuren, soll ebenfalls später berichtet werden. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich von Hrn. A. Jackson unterstützt, und will ich nicht verfehlen ihm an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank zu sagen.

Freiburg i. Br., im December 1887.

III. Ueber (2—5) Bibromcymol;

von

Ad. Claus.

Durch directe Einführung von 2 Atomen Brom für Wasserstoff in das p-Cymol erhält man nur ein beständiges Bibromderivat, welches zuerst von mir und Wimmel¹⁾ beschrieben und auf sein Verhalten gegen Oxydationsmittel etc. untersucht worden ist. — Durch diese Untersuchungen wurde festgestellt, dass in diesem Bibromcymol die beiden Bromatome am Benzolkern angelagert sind, und es handelte sich nun darum, für die Stellung derselben unter den folgenden 4 möglichen Formeln zu entscheiden:

¹⁾ Ber. 13, 902.