

lung von kleinen Gasbläschen an der Oberfläche der klaren Schmelze, erhält man durch längere Zeit ( $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden) bei der angegebenen Temperatur, sättigt dann die Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man nach dem Verdampfen desselben eine krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle sich hauptsächlich als Paraoxybenzoësäure mit etwas unzersetzter Paracumarsäure erwies. Ausbeute 55—60 pCt. Beim höheren Erhitzen zersetzt sich die Paraoxybenzoësäure wie oben angeführt.

Oxyterephthalsäure. Zersetzt sich bei 300—320° kaum, bei 340° unter gelinder Reaction fast quantitativ in Kohlensäure und in ein Gemisch von Salicylsäure und Oxybenzoësäure (80—90 pCt.), von denen die erstere weit überwiegt. Beim Weiterschmelzen erhält man natürlich Phenol.

Aus diesen Beispielen ist, wie schon eingangs erwähnt wurde, zu entnehmen, dass im Wesentlichen in der Natronschmelze die aromatischen Säuren unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt werden. Die Hoffnung, auf diesem Wege zu höher hydroxylirten Derivaten zu gelangen, wie dies bei einigen Phenolen möglich war, hat sich nicht erfüllt. Als Beitrag, die verschiedene Wirkung von Kali und Natron zu demonstrieren, schienen uns aber diese Beobachtungen mittheilenswerth. Wir werden nun auch eine Anzahl von Parallelversuchen in der Kalischmelze ausführen und darüber gelegentlich berichten.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

### 307. L. Barth und M. v. Schmidt: Ueber Derivate der $\alpha$ -Phenoldisulfosäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 3. April 1879.]  
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Auslösung eines Schwefelsäurerestes aus der Metabenzoldisulfosäure erhält man bekanntlich Phenolmetasulfosäure. Durch eine analoge Reaction war es dann Senhofer<sup>1)</sup> gelungen, aus der Benzoltrisulfosäure eine neue  $\beta$ -Phenoldisulfosäure und daraus eine Dihydroxybenzolmonosulfosäure zu erzeugen.

Zur selben Zeit schon hatten wir mit Erfolg die schon lange bekannte  $\alpha$ -Phenoldisulfosäure in die Monosulfosäure eines zweiatomigen Phenols verwandelt, und Hr. Senhofer, der mit ähnlichen Versuchen beschäftigt war, hat uns freundlichst die weitere Verfolgung dieser Reaction überlassen.

<sup>1)</sup> Sitzb. d. Ak., Bd. LXXVIII, 1878.

Erhitzt man  $\alpha$ -phenoldisulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat etwas über  $300^{\circ}$  circa eine halbe Stunde lang, so beobachtet man beim Ansäuern die Entwicklung von schwefliger Säure, während Aether aus der sauren Lösung relativ geringe Mengen von organischer Substanz auszieht.

Die saure Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Farbenreaction und musste voraussichtlich die oben erwähnte Monosulfosäure enthalten.

Ein Versuch, diese Säure, beziehungsweise ihr Kalisalz, durch fractionirte Krystallisation von dem reichlich vorhandenen Kaliumsulfat und Chlorkalium (dem nicht ganz reinen Aetzkali entstammend) zu trennen, misslang. Das Salz konnte wohl frei von Kaliumsulfat, nicht aber von Chlorkalium erhalten werden, da die Löslichkeitsverhältnisse beider nicht so sehr auseinander fallen, um eine vollständige Trennung ohne allzugrosse Verluste zu ermöglichen. Wir versuchten daher die Löslichkeit des sulfosauren Salzes in Alkohol zu seiner Isolirung zu verwerthen. Eine Probe der sauren Flüssigkeit wurde mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt, durch partielles Eindampfen von der grössten Menge Kaliumsulfat befreit, der Rest zur Trockene gebracht und mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit glasglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln (Prismen) aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol nahezu farblos waren, keine Spur von Schwefelsäure oder Chlor enthielten und auf Platinblech unter Hinterlassung von Asche verbrannten. Da sie mit Eisenchlorid die früher beobachtete grüne Färbung zeigten, auch schwefelhaltig waren, so unterlag es keinem Zweifel, dass wir das gesuchte sulfosaure Salz vor uns hatten, was auch später die Analyse bestätigte.

Es galt nun zunächst, grössere Mengen dieses Salzes darzustellen. Nach der eben beschriebenen Methode war dies nicht wohl durchführbar, denn um kein Chlorkalium in Lösung zu bekommen, muss man absoluten Alkohol verwenden und in diesem wieder ist unser Salz so schwer löslich, dass man ungemein grosse Quantitäten Alkohol gebraucht hätte.

Nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren kamen wir rascher zum Ziele.

Die nach dem Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether nach wiedererfolgter Neutralisation resultirende Lösung von Kaliumsulfat, Chlorkalium und der gesuchten Verbindung wurde, nachdem der grösste Theil des Kaliumsulfat wie zuvor entfernt war, mit Silbersulfat unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der Rückstand enthielt dann neben dem sulfosauren Salze nur Kaliumsulfat. Das trockene Gemenge wurde nun mit Alkohol gekocht, der

so weit verdünnt war, als geschehen darf, ohne dass Kaliumsulfat in Lösung geht, was auf empirischem Wege ausgemittelt wurde. Alkohol von dieser Verdünnung (70procentig) löste das Salz ziemlich leicht und hinterliess es nach dem Abdestilliren gleichfalls völlig rein.

Die Hauptmenge desselben konnte aber wegen der erforderlichen grossen Sibiernmenge auch auf diesem Wege nicht gewonnen werden, da aber, wie Vorversuche erwiesen hatten, das Kalisalz unserer Sulfosäure durch Bleizucker gar nicht, wohl aber durch Bleiessig fällbar ist, und die Bleiverbindung auch in kochendem Wasser sich nur unerheblich löst, so war hiermit der Weg zur Trennung gegeben. Es wurde sonach der Rest der Lösung durch Fällung mit Bleizucker unter Zusatz von Alkohol von Schwefelsäure und Chlor befreit, das Filtrat eingeeengt, um die in Lösung verbliebenen Spuren von Bleisulfat und -chlorid zu entfernen, und sodann mit Bleiessig die Sulfosäure niedergeschlagen. Nach mehrtägigem Waschen mit heissem Wasser wurde die Bleifällung in Wasser suspendirt und im Wasserbade erwärmt, während ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff hindurchging. Das ausgeschiedene Schwefelblei wurde abfiltrirt und die stark saure Flüssigkeit durch Abdampfen auf ein kleines Volum gebracht.

Ein Theil derselben wurde zur Reindarstellung der freien Säure verwendet, der andere zur Darstellung von Salzen, und der Rest in das Kalisalz übergeführt, um nochmals verschmolzen zu werden.

Die freie Säure, wie oben erwähnt gewonnen, enthält noch Spuren von Aschenbestandtheilen. Um sie davon zu befreien, wurde die Lösung verdampft und der Rückstand in Alkoholäther aufgenommen.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Säure in Form einer braunen, amorphen Masse, welche in Wasser gelöst und über Schwefelsäure gestellt wurde. An den Schalenwänden schossen nach kurzer Zeit feine Nadeln an, die nahezu farblos waren, während die Hauptmasse der endlich völlig erstarrten Substanz ihre bräunliche Färbung beibehielt. Gleichwohl zeigte sie eine deutlich krystallinische Structur. Ihre wässrige Lösung reagirte stark sauer und gab mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung von beispielloser Intensität, die auf vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat durch Blau und Violett in Roth überging. In Wasser ist sie zerfliesslich, in Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Aether gar nicht.

Bleizucker bringt in der Lösung der Säure keinen Niederschlag hervor, durch Bleiessig wird sie sofort weiss gefällt<sup>1)</sup>. Da die Substanz nicht lufttrocken erhalten werden konnte, so musste auf eine Bestimmung des Krystallwassers verzichtet werden. Sie lässt sich

<sup>1)</sup> Bemerkenswerth ist die Eigenschaft dieser Säure, mit fast allen Metallen lösliche Salze zu bilden, welche auf Eisenchlorid in ganz gleicher Weise reagiren.

bei 100° trocknen, ohne sich zu zersetzen, verliert dabei ihre Krystallwasser, wird aber amorph. Der Analyse unterworfen gibt sie folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ SO_3H \end{Bmatrix}$
C	37.67	37.89
H	3.40	3.16
S	16.59	16.84.

Zur Controle wurde das früher beschriebene Kalisalz analysirt. Es krystallisirt ohne Wasser und gab sehr scharfe Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ SO_3K \end{Bmatrix}$
C	31.46	31.58
H	2.25	2.19
K	16.97	17.11
S	14.06	14.04.

Dieses Salz löst sich in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol nur schwierig und wird wie die freie Säure nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt.

Das Natronsalz, durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit Natriumcarbonat dargestellt, krystallisirt mit einem Molekül Wasser in kurzen, farblosen Prismen. In Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse stimmt es mit dem eben beschriebenen Kalisalz ziemlich überein, auch theilt es mit diesem das Verhalten gegen Eisenchlorid

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ SO_3Na \end{Bmatrix}$
Na	10.84	10.85.

Bei 150° getrocknet verliert das Salz ein Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	8.81	9.09.

**Barytsalz.** Die wässerige Lösung der freien Säure löst Bariumcarbonat unter heftigem Aufbrausen, während die vorher schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dunkelroth wird. Concentrirt man die so gewonnene Lösung durch Eindampfen und dann durch Stehen über Schwefelsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit das Barytsalz in linsengrossen, aus radial gestellten Nadeln gebildeten Rosetten, welche dicht gehäuft auf einer zähen, rothbraunen Schmiere aufliegen. Auch die Krystalle selbst sind graubraun und von der schmierigen Mutterlauge durchtränkt. Durch Auskochen mit Alkohol, worin sie sich nur schwierig lösen, und Verdampfen der alkoholischen Lösung konnten sie schneeweiss erhalten werden. Auch dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt ohne Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3BaSO_3$
Ba	26.91	26.60.

Auf die Reindarstellung von Salzen der schweren Metalle verzichteten wir, da sich die Cadmiumverbindung als ein brauner, unkrystallisirbarer Syrup, das Kupfer- und Bleisalz, wenngleich krystallinisch, als Gemenge von basischen Salzen erwiesen.

Die eingangs erwähnte, durch Aether ausziehbare, organische Substanz erwies sich im Wesentlichen als Brenzcatechin. Ihre Menge war sehr gering und ein kohlenstoff- und wasserstoffärmerer Körper haftete ihr hartnäckig an, weshalb auch die Analysen nicht scharf stimmende Zahlen gaben. Auf die Natur der verunreinigenden Substanzen werden wir später noch zurückkommen.

Im Vorhergehenden wurde nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenoldisulfosäure eine Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Die gleichzeitige Entstehung von Brenzcatechin beweist aber, dass es möglich sein muss, beide Sulfogruppen abzuspalten.

Ein Versuch, die Bildung eines Trihydroxylbenzols durch Auflösung der Sulfogruppe aus der oben beschriebenen Monosulfosäure zu veranlassen, lieferte ein negatives Resultat, da aus der Schmelze durch Aether so gut wie gar nichts ausgezogen werden konnte. Es ist aber erwiesen, dass das Misslingen nicht etwa in der Fehlerhaftigkeit der Operation seinen Grund hatte. Die reichliche Entwicklung von schwefliger Säure beim Ansäuern der Schmelze überzeugte uns, dass Temperatur und Dauer der Schmelze hinreichend waren, um die Reaction einzuleiten; es hatte aber auch kein Ueberschmelzen stattgefunden, sonst hätte nicht noch unzersetzes Sulfosalz vorhanden gewesen sein können, was thatsächlich der Fall war. Wir haben dasselbe isolirt und aus der geringen Ausbeute den Schluss gezogen, dass der grösste Theil der zum Versuch verwendeten Substanz verbrannt sein musste. Es scheint sonach die Bildung eines Trihydroxylbenzols auf diesem Wege überhaupt nicht möglich zu sein.

Die Resultate, welche der Eine von uns in der jüngsten Zeit im Vereine mit Hrn. Schreder durch Anwendung von schmelzendem Aetznatron statt Kali bei verschiedenen Substanzen erhalten hat, liessen es gerechtfertigt erscheinen, auch die Phenoldisulfosäure dieser Reaction zu unterziehen. In der That zeigte sich, dass der Versuch etwas anders verlief. Schmilzt man das Natronsalz der Phenoldisulfosäure mit der fünffachen Menge Aetznatron, so beobachtet man, nachdem die Temperatur auf 300 bis 310° gestiegen ist, beim Ansäuern einer Probe eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure. Aether entzieht derselben ein krystallinisches Produkt in bedeutenderer Menge als dies unter analogen Verhältnissen in der Kalischmelze der Fall ist. Dasselbe war nach dem Abdampfen des Aethers in eine syrupöse

Masse eingebettet, welche durch Absaugen möglichst entfernt wurde. Die auf dem Filter gebliebenen Krystalle wurden mit siedendem Benzol behandelt, welches vorzugsweise die Verunreinigungen und nur geringe Mengen der krystallisirten Substanz aufnimmt. Hierauf wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zeigten sie die Form der Protocatechusäure und gaben, getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3$	$\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ COOH \end{array} \right.$
C	54.29	54.55	
H	4.12	3.90.	

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 10.61 pCt. Wasser; die Protocatechusäure verlangt 10.47 pCt.

Der Schmelzpunkt der völlig farblosen Substanz lag (uncorrigirt) bei 194°. Genau dieselbe Zahl beobachteten wir bei ganz reiner Protocatechusäure, die aus Maclurin dargestellt worden war.

Die Ausbeute an Protocatechusäure betrug nur wenige Procente. In der mit Aether extrahirten Flüssigkeit waren aber noch beträchtliche Mengen unserer oben beschriebenen Monosulfosäure enthalten.

Ein Versuch, auch diese in die Reaction einzubeziehen, ergab kein besonders günstiges Resultat, da einerseits ein grosser Theil der Substanz verbrannt wird und andererseits Brenzcatechin sich bildet. Die Entstehung der Protocatechusäure haben wir bei jedem Schmelzversuch constatiren können und ist dieselbe also für die Reaction mit Natronhydrat charakteristisch<sup>1)</sup>.

Die von der Protocatechusäure abgesaugte, dickliche Flüssigkeit versuchte man durch Absättigen mit kohlen-saurem Baryt und Ausschütteln mit Aether von noch beigemengter Protocatechusäure zu befreien, doch gelang dies merkwürdigerweise nicht. Zur Erklärung dieser Thatsache stellten wir einen besonderen Versuch an.

Reine Protocatechusäure wurde mit einem Ueberschuss von kohlen-saurem Baryt gekocht und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb eine krystallisirte Substanz, die sich nach erfolgtem Umkrystallisiren als reine Protocatechusäure erwies. Aus 0.5 g in das Barytsalz überführter Säure konnten 0.112 g, das ist 22.4 pCt. freier Säure ausgeschüttelt werden. Es musste sich demgemäss zum Theile ein basisches Salz gebildet haben. Wir erwähnen dieses eigenthümlichen Verhaltens, weil man darauf in ähnlichen Fällen vielleicht manchmal wird Rücksicht nehmen müssen.

<sup>1)</sup> Wir müssen hier übrigens bemerken, dass auch in der Kalischmelze unter Umständen, die wir nicht genau zu reiren im Stande waren, manchmal etwas Protocatechusäure entstehen kann, wenn auch nur in sehr untergeordneter Menge. Die Substanz, welche die Zahlen für das in der Kalischmelze erhaltene Brenzcatechin etwas herabdrückt, ist ebenfalls Protocatechusäure.

Die Trennung der Protocatechusäure erfolgte dann auf einem langwierigeren Wege durch partielle Bleifällung, bis die späteren Bleiniederschläge nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen nicht mehr sauer reagirenden Rückstand lieferten. Derselbe war syrupös, zeigte kaum Spuren von Krystallisation und gab mit essigsauerm Blei eine weisse, etwas nachdunkelnde Fällung. Gegen Eisenchlorid verhielt er sich ganz ähnlich wie Brenzcatechin, mit Alkalien färbte er sich dunkelbraun. Die Analyse sowohl (Kohlenstoff = 65.02 pCt., Wasserstoff = 4.06 pCt.) als auch die Zinkstaubreaction, bei welcher neben etwas Diphenyl noch verschiedene andere Produkte auftraten, erwiesen ihn als ein complicirtes Gemisch. Zur genauen Untersuchung war seine Menge nicht hinreichend.

Dass auch in der Natronschmelze die Dihydroxylbenzolmonosulfosäure in beträchtlicher Menge entsteht, wurde schon erwähnt, und dass diese es ist, welche die Bildung der Protocatechusäure veranlasst, haben wir durch einen Schmelzversuch mit dem früher beschriebenen Kalisalz derselben bewiesen. Diese giebt nämlich genau dieselben Produkte: Protocatechusäure, nach Umständen Brenzcatechin und den erwähnten, syrupösen Körper.

Es liegt also hier der eigenthümliche Fall vor, dass eine  $\text{SHO}_3$ -Gruppe ausgelöst und durch Carboxyl ersetzt wird, welches aus schon vollständig zerfallenen und in Oxydation begriffenen Molekülen stammt. Ob dies gewissermaassen *in statu nascendi* eintritt, oder ob sich zuerst kohlen-saures Alkali bildet, das dann zur Bildung der Carbonsäure Veranlassung giebt, wie ältere Versuche von Drechsel<sup>1)</sup> und neueste von Senhofer<sup>2)</sup> zeigen, mag dahingestellt bleiben. Im vorliegenden Falle ist wegen des gleichzeitigen Austrittes der Sulfo-Gruppe der erstere Vorgang wahrscheinlicher.

Wir haben im Vorstehenden angenommen, dass  $\text{COOH}$  statt  $\text{SHO}_3$  eintrete. Man könnte dagegen einwenden, dass der Schwefelsäurerest ausgelöst und durch Wasserstoff ersetzt werden könne, während Carboxyl an einer anderen Stelle eingefügt werde.

Aber abgesehen davon, dass es doch am wahrscheinlichsten ist, dass eine substituierende Gruppe den Platz der austretenden einnimmt, wurde bei den vielen in hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen directe Carboxylierung in der Natronschmelze niemals beobachtet, wie manchmal in der Kalischmelze. Im Gegentheile wird ja, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, aus Carbonsäuren regelmässig Kohlen-säure abgespalten, und wir haben dies schon oben theilweise zur Erklärung des Auftretens von Brenzcatechin und der relativ geringen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1865, 580.

<sup>2)</sup> Ak. Anz. Nr. VI, 1879, S. 62.

Ausbeute an Protocatechusäure benützt. Auch die Farbenreactionen, welche unsere Sulfosäure mit Eisenchlorid und Alkalien zeigt, sind denen, welche Protocatechusäure unter diesen Umständen gibt, zum Verwechseln ähnlich, und man weiss, dass diese Färbungen von der relativen Stellung der Hydroxyle zu einander und zu anderen Resten bedingt sind. Alle diese Beobachtungen, zusammengehalten mit der stets constatirten Bildung von Brenzcatechin, lassen die Vermuthung wohl als gerechtfertigt erscheinen, dass die neue Verbindung als Brenzcatechinmonosulfosäure angesprochen werden kann, in der die  $\text{SHO}_3$ -Gruppe den Hydroxylen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt, wie die  $\text{COOH}$ -Gruppe in der Protocatechusäure (1. 3. 4).

Die von Senhofer beschriebene Dihydroxylbenzolmonosulfosäure ist dagegen wohl als symmetrische Resorcinmonosulfosäure anzusehen.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

### 308. V. Tedeschi: Ueber Resorcindisulfosäure.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 3. April 1879.]

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, eine Verbindung von der Formel  $\text{C}_6(\text{SHO}_3)_4(\text{OH})_2$  nach dem von Barth und Senhofer angegebenen Verfahren zu erhalten, habe ich zunächst Resorcindisulfosäure dargestellt, um diese dann weiter durch  $\text{SHO}_3$  zu substituiren, da nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, häufig die Einführung mehrerer Sulfogruppen nach einander in verschiedenen Operationen leichter gelingt, als auf einmal. Inzwischen erschien eine vorläufige Mittheilung von Hrn. H. Fischer<sup>1)</sup>, der sich mit dem Gegenstande ebenfalls beschäftigte, und ich habe deshalb vorläufig auf die Weiterführung dieser Untersuchung verzichtet.

Im Nachfolgenden gebe ich kurz die bisher gewonnenen Resultate, welche, weil sie einige Verschiedenheiten von denen zeigen, die Piccard und Humbert erhielten, vielleicht der Mittheilung werth sind. Die genannten Chemiker haben bekanntlich zuerst gezeigt, dass bei Einwirkung von heisser, englischer Schwefelsäure auf Resorcin eine wohlcharakterisirte Disulfosäure entsteht, von der sie namentlich ein äusserst schwerlösliches, basisches Bariumsalz beschreiben.

Ich verfuhr zur Darstellung etwas anders, indem ich 1 Theil Resorcin in 2 Theile eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid eintrug. Die Masse erwärmt sich dabei ziemlich stark, wird röthlich, dann bräunlich gelb und erstarrt bald

<sup>1)</sup> Akadem. Anz. No. VII, 1879, S. 76.