

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium
zu Jena.

(Eingelaufen den 18. Februar 1883.)

V. Ueber einige Salze von drei Dialkylbenzoë-
dischwefelsäuren;

von Dr. Fr. Stengel.

Anschließend an die Untersuchungen von G. Laube*) über die Salze der Diäthyllessigdischwefelsäure, d. h. der Doppelsalze von Sulfoessigsäure mit Schwefelsäureäther, unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Professor Geuther, analoge Derivate der Sulfobenzoësäure darzustellen und zu untersuchen.

Bevor ich zur Mittheilung meiner eigenen Versuche übergehe, sei es mir erlaubt, die hauptsächlichsten Resultate jener ersten Untersuchungen zu wiederholen.

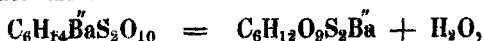
Laube suchte durch Einwirkung reducirender Mittel, hier Natriumamalgam, auf eine Lösung von sulfoessigsäurem Natrium die Zwischenglieder zwischen Sulfoessigsäure und der Thioglycolsäure zu erhalten, nämlich $C_2H_5(SO_2H)O_2$ und $C_2H_5(SOH)O_2$.

Nach Verlauf der Reaction von Natriumamalgam auf das sulfoessigsäure Natrium wurde abfiltrirt, das Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und zwar mit der berechneten Menge, um das Natrium des Salzes sowohl, als auch das des Amalgams in saures Sulfat zu verwandeln. Die so mit Schwefelsäure versetzte Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer

*) Jenaische Zeitschrift f. Naturwissensch. 13, 39.

Kochflasche mit absolutem Alkohol übergossen. Die Masse wurde bis zum vollständigen Zerfallen mehrere Tage lang umgeschüttelt, hiernach filtrirt und aus dem Filtrat der überschüssige Alkohol abdestillirt. Der stark saure ölarartige Rückstand wurde nun mit Wasser verdünnt und durch reines Baryumcarbonat neutralisirt.

Das so entstandene Baryumsalz erwies sich im Verlauf der Untersuchung nicht als Salz eines Zwischengliedes zwischen Sulfoessigsäure und Thioglycolsäure, sondern seiner Zusammensetzung nach als :



d. h. als ein Salz, welches aus gleichen Mischungsgewichten von neutralem Baryumsulfoacetat und neutralem Aethylsulfat :



besteht und das als ein Abkömmling einer Dischwefelsäure aufgefaßt werden muß, in welcher zwei Hydroxyle durch zwei Aethoxyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) und ein drittes durch den einwerthigen Acetatrest der Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OH}$ ersetzt sind.

Nach dieser Erfahrung war also das Natriumamalgam ohne alle Einwirkung auf das sulfoessigsäure Salz geblieben und hatte keinen Antheil an der Bildung der Diäthyllessigdischwefelsäure genommen. Die Bildung dieser Säure kann nur da stattgefunden haben, wo die Sulfoessigsäure aus ihrem Natriumsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, nach dem Eindampfen der Masse, welche saures Natriumsulfat enthielt, mit Alkohol zusammen digerirt wurde. Denn nur durch das saure Natriumsulfat war die Möglichkeit der Bildung von Schwefelsäureäther gegeben, wie es die Bildung desselben Salzes aus sulfoessigsäurem Natrium und saurem Natriumsulfat bei der Digestion dieses Gemenges mit absolutem Alkohol bewies.

Es war nun anzunehmen, daß in gleicher Weise wie die Sulfoessigsäure auch die Sulfobenzoësäure derartige Verbin-

dungen zu bilden vermöge. Dafs diese Annahme wohl berechtigt war, bestätigen die Resultate der folgenden Untersuchungen.

1) *Diäthylbenzoëdischwefelsäure*. — Zur Bereitung reiner Sulfobenzoësäureverbindungen wurde vom sauren Barytsalz der Säure ausgegangen und folgendermafsen verfahren.

Aus einer Retorte wurde durch mäfsiges Erhitzen von rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid in eine Vorlage, welche 160 g trockene Benzoësäure enthielt, überdestillirt. Bei der Destillation ist sorgfältig darauf zu achten, dafs die Schwefelsäure nicht kocht, da sonst Säurehydrat, welches ganz unwirksam auf die Benzoësäure ist, mit übergeht. Es wurde so viel Anhydrid überdestillirt, bis das Gewicht desselben die Hälfte des Gewichtes der angewandten Benzoësäure betrug, in unserem Falle also etwa 80 g.

Ist keine unzersetzte Benzoësäure mehr zu bemerken, so wird die dunkelbraune Masse im Wasserbad erwärmt, bis sie durchweg homogen ist. Nach dem Erkalten wird sie dann unter guter Abkühlung mit etwa dem vierfachen Volum Wasser versetzt, wodurch die gebildete Sulfobenzoësäure, sowie die überschüssige Schwefelsäure aufgelöst werden, während unzersetzt gebliebene Benzoësäure sich ausscheidet. Von dieser, deren Gewicht bei der oben angegebenen Menge 30 g betrug, wurde abfiltrirt und gut nachgewaschen. Das braune Filtrat wurde nun mit fein geriebenem kohlen-saurem Baryt neutralisirt und die Lösung des gebildeten sulfoessigs-sauren Baryts abfiltrirt. Dieselbe wurde durch überschüssige reine concentrirte Salzsäure in das saure Baryumsalz verwandelt, welches als schwerlösliches Salz nach kurzer Zeit auskrystallisirte. Die Entfernung des mitgebildeten Baryumchlorids wird durch wiederholtes Behandeln des auskrystallisirten sauren Salzes mit kaltem Wasser erreicht. Das auf diese Weise gereinigte saure Baryumsalz wurde einer Analyse unterworfen.

0,651 g Salz bei 200° vom Krystallwasser befreit ergaben 0,282 BaSO_4 , entsprechend 25,3 pC. Ba; berechnet 25,4 pC. Ba.

Durch Umsetzung dieses sauren Baryumsalzes mittelst der berechneten Menge reinen Natriumcarbonats wurde neutrales sulfobenzoësaures Natrium dargestellt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des dabei gebildeten kohlensauren Baryts wurde das Filtrat so lange eingedampft, bis das neutrale Natriumsalz anfang sich auszuscheiden. War dies geschehen, so wurde die berechnete Menge Schwefelsäure hinzugefügt, die nöthig ist, um das Natrium des Salzes in saures Sulfat zu verwandeln und die Sulfobenzoësäure in Freiheit zu setzen. Ein kleiner Ueberschufs von Säure ist nicht nachtheilig, im Gegentheil, die Aetherbildung geht dann noch leichter und besser von statten.

Das Gemisch von saurem Natriumsulfat und freier Sulfobenzoësäure wurde nun auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, die trockene Masse dann möglichst rasch in einen Kolben gegeben und daselbst mit absolutem Aethylalkohol übergossen. Der Inhalt des Kolbens wurde darauf einige Tage tüchtig umgeschüttelt, bis die vorher zusammen gebackene Masse vollständig zerfallen war. — Von dem durch Einwirkung von Alkohol auf saures Sulfat gebildetem neutralen Natriumsulfat wurde nach dieser Zeit abfiltrirt und aus dem Filtrat der überschüssige Alkohol im Wasserbad abdestillirt. Die zurückbleibende braune syrupdicke Flüssigkeit wurde nun in einer Schale mit etwa 2 Vol. kaltem Wasser behutsam verdünnt und diese so verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Hierbei schied sich etwas schwefelsaurer Baryt ab, der von wenig überschüssiger Schwefelsäure herührte. Es wurde von demselben abfiltrirt und das Filtrat ohne zu kochen auf dem Wasserbad ziemlich eingedampft. Die so concentrirte Lösung schied nach einigen Tagen schöne farblose, zu Drusen vereinigte lange Nadeln aus. Von ihnen

wurde die Lauge möglichst gut entfernt, dieselbe wieder eingedampft und so von Neuem Krystalle erhalten.

Die Analysen, welche mit dem lufttrockenen, wohl krystallisirten Salze ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate :

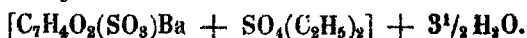
1. 0,440 g Substanz in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,186 BaSO₄, entspr. 24,7 pC. Ba.
2. 0,514 g Substanz auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,216 BaSO₄, entspr. 24,7 pC. Ba.
3. 0,294 g Substanz mit reiner Soda und reinem Salpeter *) im Platintiegel geschmolzen, gaben nach dem Behandeln der Schmelze mit Salzsäure und Wasser 0,124 BaSO₄; aus dem Filtrat wurde mit Chlorbaryum die übrige Schwefelsäure gefällt. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt besaß das gleiche Gewicht, wie der bei Behandlung der Lösung mit Salzsäure zurückgebliebene, nämlich 0,125 g. Das Salz enthält also zwei Atome Schwefel auf ein Atom Baryum.
1. 0,5428 g Substanz lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat 0,1946 H₂O und 0,471 CO₂.
2. 0,483 g Substanz ebenso lieferten 0,163 H₂O und 0,418 CO₂.

Aus diesen Resultaten ergibt sich für das Salz die Formel C₁₁H₁₄O₉S₂Ba + 3½ H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₂₁ O _{12,5} S ₂ Ba	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	23,8	23,6	23,6	—
H	3,8	3,8	3,8	—
O	36,1	—	—	—
S	11,6	—	—	11,6
Ba	24,7	24,7	24,7	—
	100,0.			

*) Schmelzen des Salzes mit chlorsaurem Kali erwies sich bei einem Versuch äußerst gefährlich, da die durch momentane Oxydation freiwerdenden Gase mit heftiger Gewalt den Platintiegel zerschmetterten. Soda und Salpeter, und zwar im Verhältnisse von 7 Th. Soda zu 2 Th. Salpeter, wirken weniger energisch und mit gutem Erfolg.

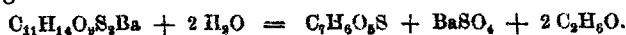
Dieses Salz ist also eine Verbindung *gleicher* Mischungs-
gewichte von *neutralem sulfobenzoësaurem Baryt* und *neu-
tralem Schwefelsäureäther* :



Damit stimmt auch die Zersetzung des Salzes überein :

1,430 g desselben wurden in Wasser gelöst und in ge-
schlossener Röhre bei 107° vollständig zersetzt. Die Zer-
setzung ergab 0,63 g schwefelsauren Baryt und eine stark
saure Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre war der Geruch
nach Aethylalkohol wahrzunehmen. Die vom schwefelsauren
Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt
genau neutralisirt und bis zur Syrupconsistenz eingedampft.
Im Verlaufe eines Tages hatten sich unkrystallinische Krusten
ausgeschieden, die über Schwefelsäure bis zum constanten
Gewicht getrocknet wurden. Das Gewicht dieser Krusten, die,
wenn das Salz wirklich das vermuthete Doppelsalz war, nur
neutraler sulfobenzoësaurer Baryt sein konnten, betrug 0,92 g.
Um zu beweisen, daß es nur neutraler sulfobenzoësaurer
Baryt sei, wurde eine Probe davon mit concentrirter Salzsäure
versetzt; nach kurzer Zeit krystallisirte das saure sulfobenzoë-
saure Baryum in schönen schwerlöslichen schiefen rhombischen
Säulen aus.

Die Zersetzung hat demnach nach folgender Gleichung
stattgefunden :



	Berechnet	Gefunden
BaSO ₄	0,67	0,62
C ₇ H ₆ O ₂ SBa	0,98	0,92.

Was nun die Constitution der in diesem Salz enthaltenen
neuen Säure betrifft, so sind zwei Möglichkeiten gegeben :
entweder ist der zur Sulfobenzoësäure hinzugegangene Schwe-
felsäureäther an die Carboxylgruppe, oder an die Sulfongruppe
gebunden. Ist ersteres der Fall, so müßte auch eine Säure

ohne die Sulfongruppe, z. B. die Benzoësäure selbst, analoge Verbindungen einzugehen vermögen.

Ein Versuch, dies zu erreichen, hat aber ebensowenig wie der Versuch, den Laube mit der Essigsäure anstellte, Erfolg gehabt. Es wurde immer nur unverändertes Salz der Benzoësäure erhalten.

Damit ist also wiederholt bewiesen, daß nicht einfache, sondern nur die *Sulfongruppe* enthaltende Säuren solche Doppelverbindungen zu bilden im Stande sind, daß also in der Sulfogruppe die Ursache des Zusammenhangs beider Salze zu suchen ist.

Das Barytsalz der neuen Säure zeigte sich unveränderlich über Schwefelsäure, es behielt sein Krystallwasser. Die Löslichkeit des Salzes wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

3,601 g Wasser lösten bei 21° 1,122 Salz. 100 Th. Wasser demnach 31 Th. Salz.

Bei 12° lösten 3,351 g Wasser 0,674 Salz. 100 Th. Wasser demnach 20 Th. Salz.

Das *Natriumsalz* wird durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit Natriumcarbonat erhalten. Es läßt sich auf dem Wasserbad ohne merkliche Zersetzung eindampfen. Das Natriumsalz sowie sämtliche Salze der Säure, außer dem Baryumsalz, sind in Wasser so leicht löslich, daß es unmöglich war, sie aus dieser Lösung schön krystallisirt zu erhalten.

0,240 g lufttrockenes Natriumsalz ergaben durch Verbrennen im Platintiegel und Behandeln der Masse mit concentrirter Schwefelsäure 0,089 Na_2SO_4 , entsprechend 11,6 pC. Na, während 11,5 pC. für das wasserfreie Natriumsalz sich berechnen.

Das *Kupfersalz*, erhalten durch Zersetzen des Baryumsalzes mittelst Cuprisulfat, krystallisirt in kleinen krystallinischen Blättchen von hellblauer Farbe.

0,256 g lufttrockenes Salz mit Kali gefällt gaben 0,044 CuO, entsprechend 13,7 pC. Cu. Diesem Kupfergehalt entsprechend enthält das Salz noch $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; berechnet 13,7 pC. Cu.

Das *Bleisalz* entsteht durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Sättigen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung mit Bleicarbonat. Es krystallisirt in kleinen seideglänzenden Nadeln.

0,324 g lufttrockenes Salz gaben mit H_2SO_4 gefällt 0,175 PbSO_4 , entspr. 34,1 pC. Pb; für ein Salz mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 34,15 pC.

Das Bleisalz zersetzt sich von den vorerwähnten Salzen am leichtesten, so läßt es sich z. B. auf dem Wasserbad nicht ohne Zersetzung eindampfen.

2) *Dimethylbenzoëdischwefelsäure*. — 120 g saurer sulfo-benzoësaurer Baryt wurde in wässriger Lösung mit 115,7 g Natriumcarbonat neutralisirt und das Filtrat, nachdem es genügend durch Eindampfen concentrirt war, mit 80 g destillirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Die Masse wurde sodann in einem Kolben mit 250 g absolutem Methylalkohol übergossen, einige Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen und nachdem sie zerfallen war filtrirt. Das Filtrat wurde durch Destillation im Wasserbad vom überschüssigen Methylalkohol befreit, die zurückgebliebene dunkelbraune dicke Flüssigkeit mit zwei Volumen kaltem Wasser behutsam verdünnt und danach mit fein geschlämmtem Baryumcarbonat neutralisirt. Nach dem Abfiltriren von wenig ausgeschiedenem Baryumsulfat wurde das Filtrat vorsichtig in einer Schale abgedampft, wobei keine Zersetzung eintrat. Nach Verlauf eines Tages krystallisirten aus dieser Flüssigkeit schöne farblose monokline Tafeln. Von denselben wurde die Lauge abgegossen und diese weiter eingedampft.

1. 0,2448 g lufttrockene reine Krystalle lieferten 0,110 BaSO_4 .
2. 0,202 g ebensolcher lieferten 0,0896 BaSO_4 .
3. 0,202 g nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter galen 0,188 BaSO_4 .

0,208 g der Krystalle lieferten 0,158 CO_2 und 0,0 832 H_2O .

Daraus berechnet sich das Mischungsgewichtsverhältniß der Bestandtheile zu :



	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_{12,5}\text{S}_2\text{Ba}$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	20,5	20,6	—	—
H	3,2	3,3	—	—
O	38,0	—	—	—
S	12,2	—	—	12,4
Ba	26,1	26,1	26,0	—
	100,0.			

Dieses Methyl doppelsalz enthält demnach ebenso wie das Aethyl doppelsalz $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. An der Luft verwittert es und über Schwefelsäure verliert es vollständig sein Krystallwasser, nämlich 12,0 pC. Auch beim Erhitzen des Salzes im Luftbad bei 90 bis 100° wird es wasserfrei, ohne sich zu zersetzen. Die mit dem entwässerten Salz ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate.

0,347 g lieferten 0,175 BaSO_4 .

0,266 g mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,046 H_2O und 0,187 CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_9\text{S}_2\text{Ba}$	Gefunden
C	23,2	23,1
H	2,2	2,3
Ba	29,6	29,5.

Das Methyl doppelsalz ist viel beständiger, als das Aethyl doppelsalz; denn während sich das letztere in wässriger Lösung schon bei 107° zersetzt, muß das erstere mit Wasser im verschlossenen Rohr auf 150° erhitzt werden, wenn vollständige Zersetzung eintreten soll. Zu dieser Zersetzung wurden 1,8 g verwandt. Es hinterblieben 0,88 g BaSO_4 , während sich 0,9 g berechnen. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und das in Lösung befindliche neutrale sulfobenzoësaure Baryum eingedampft und auf constantes Gewicht ge-

bracht. Erhalten wurden 1,25 g an Stelle von 1,3 g sulfobenzoësaurem Baryt. Die Löslichkeit des Salzes ist bei derselben Temperatur etwas gröfser als die des entsprechenden Aethylsalzes.

5,441 g H_2O lösen 1,86 Salz bei 21°.

100 Th. Wasser demnach 34,1 Th. Salz.

Von *Salzen* der Dimethylbenzoëdischwefelsäure wurden ferner noch, analog wie oben bei der Aethylsäure angegeben, die folgenden dargestellt :

Das *Kupfersalz*, welches leicht löslich ist.

0,4053 g lufttrockenes Salz ergaben 13,3 pC. Kupfer. Das Kupfersalz enthält demnach noch $5H_2O$, d. i. gerade doppelt so viel als das entsprechende Aethylsalz, welches nur $2\frac{1}{2}H_2O$ besitzt.

Das *Natriumsalz* ist noch löslicher als das Kupfersalz.

0,874 g gaben $0,144 Na_2SO_4 = 12,4$ pC. Natrium. Das Salz ist demnach wasserfrei.

Das *Bleisalz* zersetzt sich auf dem Wasserbad sehr leicht unter Abscheidung von Bleisulfat; das Eindunsten mufs daher über Schwefelsäure geschehen.

0,388 g des auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Salzes lieferten 0,0193 $PbSO_4$, welche 38,7 pC. Blei entsprechen. Für das wasserfreie Salz berechnen sich 38,8 pC.

3) *Dipropylbenzoëdischwefelsäure*. — 93 g saures sulfobenzoësaures Baryum wurde in Wasser gelöst und allmählich mit 90 g reiner Soda neutralisirt. Nachdem die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung des Natriumsalzes genügend eingedampft war, wurde sie mit 61 g destillirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad ganz zur Trockne gebracht. Die zurückbleibende Masse wurde hierauf in einem Kolben mit absolutem Propylalkohol übergossen. Nach einigen Tagen, während welcher wieder tüchtig geschüttelt worden war, wurde die zerfallene Masse abfiltrirt und aus dem Filtrat der überschüssige Propylalkohol im Oelbad im Wasserstoffstrom abdestillirt. Der saure ölartige Rückstand wurde nun behut-

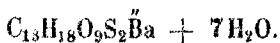
sam mit 2 Vol. Wasser verdünnt und hierauf mit feingeschlammtem Baryumcarbonat neutralisirt. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat auf dem Wasserbad ziemlich eingedampft. Nachdem diese Lösung einen Tag sich selbst überlassen worden war, bildeten sich in ihr Krystalle. Dieselben waren etwa 3 cm lange, außerordentlich schöne, glas- bis perlmutterglänzende concentrisch gruppirte Nadeln. Die Lauge wurde abgegossen, die Krystallbüschel behutsam auf Papier gebracht und trocknen gelassen. Die Analysen wurden zum Theil mit lufttrockenem, zum Theil mit über Schwefelsäure getrocknetem Salz ausgeführt.

0,265 g lufttrockene Krystalle lieferten 0,0895 BaSO₄, entspr. 20,0 pC. Baryum; 0,206 g derselben Krystalle verloren über Schwefelsäure aber noch 0,0125 H₂O. Dieser Verlust kann nur von noch mechanisch anhaftendem Wasser hergerührt haben, da nicht die mindeste Spur von Verwitterung bei seinem Weggang an den Krystallen zu bemerken war. Berücksichtigt man diesen Wasserverlust, so erhält man statt der gefundenen 20,0 pC. nun 21,2 pC. Baryum für das trockene Salz. Die übrigen Analysen wurden mit über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneter Substanz ausgeführt.

0,1595 g Substanz mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen lieferten nach dem Behandeln der Schmelze mit warmem Wasser 0,0485 Baryumcarbonat, entspr. 21,1 pC. Ba. Der in dem angesäuerten Filtrat durch Chlorbaryum gefällte schwefelsaure Baryt wurde auf dem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht, hiernach wieder mit Salzsäure und heißem Wasser behandelt und so erhalten 0,1175 g Baryumsulfat, entspr. 10,1 pC. darin enthaltenem Schwefel.

0,291 g mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,1368 H₂O und 0,258 CO₂.

Diese Analysen führen zu der Formel :



	Berechnet	Gefunden
C	24,2	24,2
H	5,0	5,1
O	40,0	—
S	10,0	10,1
Ba	21,1	21,2; 21,1
	<hr/> 100,0.	

Dieses Salz enthält demnach 7 Mol. Wasser, — also gerade doppelt so viel als die ihm entsprechende Aethyl- und Methylverbindung. Die Löslichkeit des Salzes ist geringer als die der beiden ersteren Salze :

6,9 g Wasser lösen 0,75 Salz bei einer Temperatur von 19°, 100 Th. Wasser demnach 10,8 Th. Salz.

Die Zersetzung des Propyldoppelsalzes mit Wasser in geschlossener Röhre erfolgt erst vollständig bei 180°. Eine quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde nicht ausgeführt. Im Luftbad auf 140° erhitzt verliert es erst 8,3 pC. seines Wassers, auf 170° erhitzt verliert es allmählich sein ganzes Wasser, wovon es 19,5 pC. enthält. Allerdings beginnt auch bei dieser Temperatur theilweise Zersetzung, indem durch Freiwerden von Schwefelsäure und Sulfobenzoësäure schwefelsaurer Baryt sich bildet, wahrscheinlich neben dem sauren Salz der Dipropylbenzoëdischwefelsäure. Denn wenn das auf 170° erhitze Salz in Wasser gelöst und von dem durch Zersetzung gebildeten BaSO_4 abfiltrirt wird, krystallisirt nach dem Neutralisiren des sauren Filtrats mit BaCO_3 das neutrale Propylsalz in seiner charakteristischen Krystallform wieder aus.

Schließlich habe ich noch einer merkwürdigen Thatsache zu gedenken. In den letzten Mutterlaugen des Baryumsalzes sowohl der Aethyl- als Methyl- enthaltenden Säuren erschienen beim weiteren Einengen körnige Krystalle, welche ich ihrem Aussehen nach für neutralen sulfobenzoësauren Baryt zu halten geneigt war, von denen aber die Analyse ergab, daß sie die Zusammensetzung der *krystallwasserfreien* Salze der unveränderten Säuren besaßen.

Die mit Methylalkohol gewonnene Verbindung ergab z. B. folgende Resultate :

0,2048 g Salz lieferten 0,103 BaSO_4 , entspr. 29,5 pC. Ba.

0,3495 g Salz mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen

ergaben 0,149 g BaCO_3 , entspr. 29,6 pC. Ba und 0,854 g BaSO_4 , entspr. 13,7 pC. Schwefel.

0,1885 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,0389 H_2O und 0,1620 CO_2 .

Diese Zahlen stimmen also genau mit den Mengen überein, welche das *krystallwasserfreie* dimethylbenzoëdischwefelsäure Baryum erfordert.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ba}$	Gefunden	
C	23,3	23,4	—
H	2,2	2,3	—
O	31,1	—	—
H	13,8	13,7	—
Ba	29,6	29,5	29,6
	100,0.		

Da dieses Salz, wenn wieder in Wasser gelöst, auch aus dieser Lösung nicht mit Krystallwasser, sondern wieder wasserfrei auskrystallisirt, so muß es eine andere Constitution als das krystallwasserhaltige Salz besitzen.

VI. Ueber zwei Dialkylisäthiondischwefelsäuren und über Versuche, analoge Verbindungen mit der Benzolsulfonsäure darzustellen;

von Dr. J. Engelcke.

Die Untersuchungen von Laube*) und Stengel**) haben ergeben, daß sowohl die Salze der Sulfoessigsäure als die der Sulfobenzoësäure im Stande sind, sich mit Schwefelsäureäthern zu Doppelverbindungen zu vereinigen, in welchen auf 1 Mgt. Salz 1 Mgt. Schwefelsäureäther enthalten ist, es

*) Jenaische Zeitschrift f. Naturwissensch. 113, 38.

**) Siehe die vorhergehende Abhandlung.