

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 18. Mai 1876.)

257. L. Barth und C. Senhofer: Ueber Phenolmetasulfosäure.

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den drei möglichen Phenolsulfosäuren waren bisher mit Sicherheit nur zwei bekannt, die wir den schönen Untersuchungen von Kekulé verdanken. Die dritte Modification wollte Solomanoff in dem Gemisch von Phenolsulfosäuren entdeckt haben, das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol entsteht. Kekulé bezweifelte die Angaben von Solomanoff, indem er ausführlich seine Erfahrungen über die genannte Reaction mittheilte. Seit dieser Zeit ist die fragliche Verbindung nicht wieder Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gewesen ¹⁾).

Durch unsere Arbeit über eine neue Benzoldisulfosäure wurden wir auf einen bequemen Weg aufmerksam gemacht, die gesuchte dritte Isomere leicht zu erhalten, und beschreiben in Nachfolgendem die Darstellung und Eigenschaften derselben, sowie diejenigen mehrerer Salze, indem wir noch eine vergleichende Uebersicht der bei den drei Isomeren beobachteten Verschiedenheiten hinzufügen.

Löst man metabenzoldisulfosaures Kali in möglichst wenig Wasser, fügt die 2—3fache Menge Aetzkali hinzu und erhitzt in der Silberschale durch längere Zeit (circa 1 Stunde) auf 170—180°, so scheidet sich zunächst ein Theil des Salzes aus und schwimmt als weisse Masse in der Kalilösung. Allmählig wird letztere concentrirter und nimmt schliesslich die Gestalt eines dicken Breies an. In diesem Stadium unterbricht man die Reaction, löst in Wasser und neutralisirt möglichst genau mit Schwefelsäure.

Es entwickelt sich reichlich schweflige Säure, während aus der so erhaltenen Lösung, auch wenn man probeweise mehr Schwefelsäure zufügt, Aether keine Substanz ausziehen vermag, wie es doch sein müsste, wenn beide SHO_3 -Gruppen durch OH ersetzt wären, d. h. wenn sich jetzt schon Resorcin gebildet hätte. Die Annahme war daher gerechtfertigt, dass sich in der Lösung das Kalisalz einer Phenolsulfosäure befinde. Man entfernt die Hauptmasse des schwefelsauren Kalis durch Krystallisation, dampft im Wasserbade

¹⁾ Baumann (diese Ber. IX, 56) hat im Pferdeharn ein phenolsulfosaures Kali entdeckt, das „wahrscheinlich die dritte bis jetzt noch nicht dargestellte Phenolsulfosäure enthält“ und sich darüber die eingehendere Untersuchung vorbehalten. Wir glaubten darauf nicht Rücksicht nehmen zu müssen, da wir schon früher (diese Berichte VIII, 1484) die Existenz und Darstellungsweise der neuen Phenolsulfosäure angedeutet und die Versuche darüber fortzuführen erklärt haben. Wir bemerken nur noch, dass das Kalisalz unserer neuen Säure beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt wird.

zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol lässt das schwefelsaure Kali ungelöst und nimmt vorzugsweise das neue Salz nebst etwas Chlorkalium auf, das aus dem nicht ganz reinen Aetzkali stammt. Zur Entfernung des letzteren wurde nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst und mit einer Lösung von schwefelsaurem Silber versetzt, um das Chlor zu binden, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Silber gefällt, die Lösung erhitzt, mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und wieder mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Man verdampft den Alkohol, löst in Wasser und engt die Lösung ein. Nach starkem Concentriren unter der Luftpumpe krystallisirt das Kali salz heraus und wird durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten.

Zur Darstellung der freien Säure wurde deshalb mit wenig Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure eingedampft, sodann die syrupöse, mit Krystallen durchsetzte Masse mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol und Aether behandelt, vom schwefelsauren Kali filtrirt und das Lösungsmittel unter Zusatz von Wasser abdestillirt. Die wässrige hinterbleibende Lösung (etwas schwefelsäurehaltig) wird neuerdings mit kohlensaurem Blei gekocht, von schwefelsaurem Blei filtrirt, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vacuum concentrirt. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit syrupös und setzt allmählig Krystalle an. Diese sind feine Nadeln, grössentheils concentrisch gruppirt, mit freiem Auge sichtbar. Lange Zeit (Wochen) im Vacuum stehen gelassen, hält die Verbindung noch 2 Moleküle, bei 100 oder 112° getrocknet noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser zurück. Bei 140° getrocknet, ist sie wasserfrei, wird aber schon etwas bräunlich. Sie giebt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SH O_3 \end{array} \right. + \frac{1}{2} H_2 O$	Gefunden.
C 39.34	39.13
H 3.83	3.91

bei 112° getrocknet erhielt man:

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SH O_3 \end{array} \right. + \frac{1}{2} H_2 O$	Gefunden.
C 39.34	39.31
H 3.83	3.76

Die Substanz verlor bei 112° 13.03 pCt. Wasser, berechnet für $1\frac{1}{2} H_2 O$ 12.86 pCt.

Bei 140° getrocknet

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO H_3 \end{array} \right.$	Gefunden.
C 41.38	40.94
H 3.45	3.61

Die bei 100 oder 112° getrocknete Substanz verlor bei 140° noch 5.04 pCt. Wasser für $\frac{1}{2}$ H₂O berechnen sich 4.92 pCt.

Kalisalz, wie oben dargestellt, oder durch genaue Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, bildet mattglänzende, schuppige Krystallmassen, die unter dem Mikroskope sich als ein verworrenes Haufwerk platter Nadelchen darstellen. Es schmilzt bei 200—210°, krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, verwittert aber leicht beim Liegen an der Luft und enthält dann kaum mehr als $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

Die trockne Substanz gab:

	$C_6 H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ SHO_3 \end{Bmatrix}$	Gefunden.
C	33.96	33.92
H	2.36	2.65
S	15.09	14.69
K	18.40	18.00.

Das lufttrockne Salz verlor bei 160° 7.86 pCt. Wasser für 1 Mol. berechnet sich 7.83 pCt.

Basisches Kalisalz wird erhalten indem man das neutrale Salz zugleich mit der berechneten Menge Aetzkali in Alkohol auflöst. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln.

Das Salz enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser, das bei 150° entweicht. Das getrocknete Salz gab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	28.80	28.77
H	1.60	2.00
S	12.80	12.71
K	31.20	30.50.

Das lufttrockne Salz gab bei 150° 6.30 pCt. Wasser, für 1 Mol. berechnet sich 6.72.

Barytsalz. Durch Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, stellt kleine Krystallblättchen dar, sehr leicht löslich in Wasser, unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte Nadeln.

Das getrocknete Salz ergab:

	$(C_6 H_5 \begin{Bmatrix} OH \\ SO_3 \end{Bmatrix})_2 Ba.$	Gefunden.
C	29.81	29.43
H	2.07	2.26
S	13.25	12.70
Ba	28.36	28.24

Das lufttrockene Salz (nach längerem Liegen in zerriebenen Zustande an der Luft) gab beim Trocknen auf 160° 1.98 pCt. Wasser, $\frac{1}{2}$ Mol. verlangt 1.83 pCt.¹⁾

¹⁾ Wird das Salz nicht zerrieben liegen gelassen, so erhält man etwas höhere Zahlen, offenbar herrührend von mechanisch eingeschlossenem Wasser.

Kupfersalz. Wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt im Vacuum in grossen, rhombischen Tafeln, hellgrün von Farbe, sehr löslich in Wasser. Das Salz ist sehr hygroskopisch (nimmt getrocknet aus Chlorcalcium Wasser auf).

Das bei 145° getrocknete Salz gab analysirt folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	35.17	35.14
H	2.44	2.91
Cu	15.49	15.31

Das lufttrockene Salz gab bei 120° getrocknet 17.12 pCt. Wasser bei 145° 20.64 pCt. Die Formel

$(C_6 H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} OH \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\})_2 Cu + 6 H_2 O$ verlangt 20.87 pCt. bei Verlust sämtlichen Wassers; für 5 Mol. berechnen sich 17.39 pCt.

Bleisalz. Dargestellt aus der freien Säure mit kohlensaurem Blei, ist in Wasser leicht löslich, bildet farblose, quadratische Tafeln, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, die bei 145° entweichen. Gefunden 9.15 pCt., berechnet 8.90 pCt.

Das getrocknete Salz analysirt gab:

	$(C_6 H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} OH \\ SO_3 \end{smallmatrix} \right\})_2 Pb.$	Gefunden.
Pb	37.43	37.26.

Silbersalz wie voriges dargestellt, farblose Krystallwarzen, aus feinen Nadeln bestehend, leicht löslich in Wasser.

Ammonsalz. Concentrirte Lösungen der freien Säure mit Ammoniak gesättigt, erstarren zu einem weichen Krystallbrei von feinen Nadeln, die sich von einem Mittelpunkte strahlig ausbreiten. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in starken, wohlausgebildeten Tafeln aus. Es ist sehr löslich in Wasser.

Natronsalz. Flache Nadeln bei sehr langsamem Verdunsten, manchmal grosse, rhombische Tafeln. Krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet.	Gefunden.
H ₂ O	8.41	7.75 ¹⁾

Beim Schmelzen des beschriebenen phenolsulfosauren Kalis mit Aetzkali löst sich bei 250° der SHO₃-Rest ziemlich glatt aus und wird durch OH ersetzt. Die Ausbeute beträgt über 70—80 pCt. der theoretischen Menge. Das entstandene Bihydroxybenzol ist Resorcin und enthält keine Beimengung von Hydrochinon oder Brenzkatechin, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

Das früher sogenannte phenolmetasulfosaure Kali, das jetzt der Orthoreihe zuzuzählen ist, verändert sich beim Schmelzen mit einem

¹⁾ Das Salz scheint leicht zu verwittern und daher ist der Wassergehalt etwas zu niedrig gefunden.

Kaliüberschusse bei 250° nicht. Successive auf 260—300° erhitzt, entwickelt die Schmelze beim Ansäuern noch immer keine durch den Geruch nachweisbare Mengen von schwefliger Säure. Erst über 310° treten deutliche Mengen von schwefliger Säure auf, aber immer ist noch ein grosser Theil des Salzes unzersetzt. Sättigt man in diesem Stadium mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man eine, wenn auch nicht bedeutende Menge von Brenzkatechin, das an seinen charakteristischen Reactionen sicher erkannt wurde. Resorcin wird dabei nicht gebildet. Schmilzt man noch weiter, so treten ausserdem andere, zum Theil in Wasser unlösliche Produkte auf, deren Studium vor der Hand nicht in unserem Plane lag.

Das phenolparasulfosaure Kali entwickelt mit einem Kaliüberschusse bis auf 320° erhitzt auch keine schweflige Säure, erst bei Temperaturen, die ziemlich weit darüber hinaus liegen, tritt überhaupt die Reaction ein und verläuft im Wesentlichen so, wie dieselbe von Lincke beschrieben wurde. Auch in dem Aetherauszuge dieser Schmelze konnte kein Resorcin nachgewiesen werden.

Durch dieses Verhalten gegen schmelzendes Kali sind die drei Phenolsulfosäuren scharf von einander unterschieden¹⁾.

Ausserdem haben wir noch in der folgenden Tabelle die von uns beobachteten Unterschiede einiger Salze der isomeren Säuren kurz zusammengestellt.

	Orthophenolsulfosäure,	Metaphenolsulfosäure, (neu),	Paraphenolsulfosäure,
Kalisalz	schmilzt bei 240°, enthält 2 Mol. Krystallwasser, krystallisirt in langen, flachen Nadeln *).	schmilzt bei 200—210°, enthält 1 Mol. Krystallwasser, krystallisirt in schuppigen Massen, unter dem Mikroskop verworrene, platte Nadelchen.	schmilzt nicht bei 260°, ohne Krystallwasser, krystallisirt in sechseckigen Tafeln *).
Barytsalz	Undeutlich krystallinische Massen mit 2 Molekül Krystallwasser, sehr löslich in Wasser, unter dem Mikroskop kleine, manchmal undeutlich ausgebildete Nadeln *).	krystallisirt in kleinen Krystallblättchen, unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H ₂ O.	krystallisirt in langen, seidenartig verfilzten, oft in Warzen anschliessenden Nadeln, enthält 3 Mol. Krystallwasser *).

¹⁾ Da Kekulé beim Schmelzen seines phenolparasulfosauren Kalis mit Aetzkali Resorcin erhielt, so ist es wahrscheinlich, dass demselben eine gewisse Menge des hier beschriebenen Kalisalzes beigemischt war.

	Orthophenolsulfosäure,	Metaphenolsulfosäure, (neu),	Paraphenolsulfosäure,
Bleisalz	undeutliche Tafeln, mit 1 Mol. Wasser einmal ausgeschieden, löst sich das Salz sehr schwer wieder in Wasser*).	Krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln, 3 Mol. Wasser.	lange Nadeln zu Warzen gruppiert, 2 Mol. Wasser.
Kupfersalz	blassgrüne Prismen.	grosse, dünne, hellgrüne, rhombische Tafeln, krystallisirt mit 6 Mol. H_2O .	dicke, dem Kupfervitriol ähnliche Platten blau mit 10 Mol. H_2O .
Natronsalz	undeutliche Krystallmasse mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser*)	flache Nadeln oder grosse, rhombische Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser.	prismatische Krystalle 2 Mol. H_2O .

*) Die mit *) bezeichneten Daten sind durch von uns wiederholte, oder in so fern sie in den bisherigen Arbeiten nicht enthalten waren, durch besondere Versuche ermittelt worden.

Nachdem, wie früher angegeben, sowohl benzolpara- als auch metadisulfosaures Kali beim Schmelzen mit Kali Resorcin erzeugen, mit Cyankalium dagegen erhitzt zwei verschiedene Cyanbenzole liefern musste die Reaction ermittelt werden, bei welchem im Parasalz eine Umlagerung eintritt. Wie zu erwarten stand, zeigte es sich, dass dies schon bei der Auslösung der ersten SHO_3 -Gruppe geschieht und dass im Wesentlichen aus Benzolparadisulfosäure bei kürzerer Schmelzdauer unsere neue Phenolmetasulfosäure gebildet wird, die weiter Resorcin liefert, worauf wir schon in unserer Abhandlung¹⁾ aufmerksam gemacht haben.

Es scheint übrigens, dass sich unter Umständen auch geringe Quantitäten der normal zu erwartenden Phenolparasulfosäure bilden (wenigstens erhielten wir manchmal Krystallisationen, die nicht reines Metasalz zu sein schienen) und dies ist vielleicht der Grund, warum Benzolparadisulfosäure eine etwas weniger gute Ausbeute an Resorcin liefert als Benzolmetadisulfosäure. Deswegen und weil die Muttersubstanz viel leichter zu erzeugen ist, haben wir es vorgezogen, die neue Phenolsulfosäure aus Benzolmetadisulfosäure darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S, 1477.

Innsbruck, im April 1876.