

empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die optische Absorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spielen.

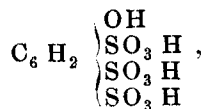
Weitere Versuche über den Gegenstand sind im Gange.

Berlin, im October 1873.

### 359. J. Annaheim: Ueber Phenoltrisulfosäure und einige neue Derivate von Oxysulfobenzid.

(Eingegangen am 17. November.)

Mit dem Studium des Oxysulfobenzids  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6 \text{ H}_4 \text{ OH} \\ \text{C}_6 \text{ H}_4 \text{ OH} \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}_2$  und seiner Derivate beschäftigt, suchte ich die Bedingungen festzustellen, unter denen dieser Körper, der bekanntlich nach Glutz (Ann. Chem. Pharm. 147, 52) bei der Einwirkung von engl. Schwefelsäure auf Phenol sich leider nur in geringen Quantitäten bildet, am leichtesten erhältlich ist. Bei dieser Untersuchung bin ich auf eine neue Säure, die Phenoltrisulfosäure gekommen:



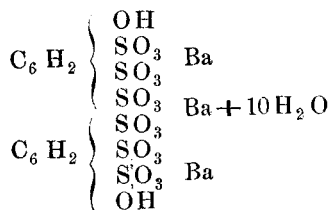
über die bis auf heute, meines Wissens wenigstens, in der Literatur noch Nichts veröffentlicht worden, so dass ich mich veranlasst sehe, wenn auch die Untersuchung noch nicht vollendet ist, in Kürze die bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Es schien mir nämlich zunächst geboten, zu erfahren, wie verhält sich Oxysulfobenzid zu conc. Schwefelsäure; denn es ist klar, dass man, wenn das Oxysulfobenzid durch conc. Schwefelsäure zersetzt wird, von letztgenannter Substanz bei der Herstellung gewünschter Verbindung möglichst wenig anwenden muss. Zum Versuche wurden 50 Gramm Oxysulfobenzid mit 150 Gramm rauchender Schwefelsäure gemischt und im Oelbad etwa 1—2 Stunden auf 180—190° C. erhitzt. Die Mischung färbt sich ziemlich dunkel und entwickelt merklich den Geruch nach schwefliger Säure. Nach theilweisem Erkalten wird die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie sich klar löst, mit kohlensaurem Wasser neutralisirt und sogleich abfiltrirt. Sofort nach dem Filtriren und theilweise schon während desselben scheiden sich aus der warmen Lösung auf der Oberfläche und dem Grunde des Gefässes eine Menge weisser, glänzender Krystalle ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und zu lösen versucht. Die Verbindung ist aber so schwer löslich, dass es auf den ersten Augenblick den Eindruck machte, als hätte man es mit schwefelsaurem Barium zu thun,

das aus irgend welchem Grunde noch etwas länger in Lösung blieb. Beim Verbrennen von etwas Substanz auf dem Platinblech überzeugte ich mich aber sofort, dass eine org. Verbindung vorlag. Dieselbe wurde in mehrere kleine Portionen getheilt und jede einzelne für sich im Reagirrohr in siedendem Wasser gelöst und möglichst rasch abfiltrirt. Aus der Gesamtmflüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine glänzende tafelförmig prismatische Krystalle von sehr charakteristischer Gestalt aus. Dieselben wurden nach dem soeben angegebenen Verfahren noch 2—3 mal umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und endlich der Analyse unterworfen.

- I. 0.3766 Gr. Substanz (erste Krystallisation) auf  $180^{\circ}$  erhitzt haben abgegeben: 0.056 Gr. Wasser und beim Erhitzen mit Schwefelsäure geliefert: 0.2096 Gr.  $\text{BaSO}_4 = 0.12324$  Gr. Ba.
- II. 0.5462 Gr. Substanz (zweite Krystallisation) auf  $180^{\circ}$  erhitzt haben ergeben: 0.080 Grm. Wasser und mit Schwefelsäure: 0.3058 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0.1798$  Gr. Baryum.
- III 0.405 Grm. Substanz (dritte Krystallisation) haben abgegeben bei  $180^{\circ}$ : 0.0584 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen ganz genau für die Zusammensetzung des phenoltrisulfosauren Bariums, die Formel



verlangt:

				Gefunden.		
				I.	II.	III.
$\text{C}_{12} = 144 =$	—	—	—	—	—	—
$\text{H}_6 = 6 =$	—	—	—	—	—	—
$\text{S}_6 = 192 =$	—	—	—	—	—	—
$\text{O}_{20} = 320 =$	—	—	—	—	—	—
$\text{Ba}_3 = 411 =$	32.80 pCt.	32.72 pCt.	32.91 pCt.	—	—	—
$10 \text{H}_2 \text{O} = 180 =$	14.36 pCt.	14.86 pCt.	14.64 pCt.	14.41 pCt.	—	—
1253						

Die erhaltenen Resultate stimmen so genau mit der Formel des phenoltrisulfosauren Bariums  $(\text{C}_6 \text{H}_2)_2 (\text{OH})_2 (\text{SO}_3)_6 \text{Ba}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$  überein, dass, wenn auch eine Bestimmung des Kohlenstoffs und des Schwefels nicht vorliegt (was bis dahin aus Mangel an Material nicht

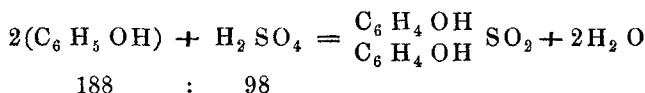
möglich war), an der Existenz dieser interessanten Verbindung, der

Phenoltrisulfosäure  $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ SO_3 H \\ SO_3 H \\ SO_3 H \end{array} \right.$ , nicht mehr gezweifelt werden kann.

Der soeben beschriebene Versuch wurde mit denselben Quantitäten Oxysulfobenzid (50 Grm.) und rauchender Schwefelsäure (150 Grm.) und in derselben Weise wiederholt und in Bezug auf die Phenoltrisulfosäure genau die gleichen Resultate erhalten; eine dritte Probe ergab Nichts. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die genannte Verbindung schon direkt bei der Einwirkung von Phenol auf Schwefelsäure bildet, ja dass sie vielleicht schon oft in Händen von Chemikern gewesen ist, allein, dass sie sich in Folge der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes der Beobachtung entzogen hat. Nachdem sich das phenoltrisulfosaure Barium abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge eingedampft und sofort Phenoltrisulfosäure nachgewiesen.

Ohne noch weiter auf die zu oben genannten Zwecke angestellten Versuche einzugehen, theile ich kurz mit, dass ich zur Darstellung von Oxysulfobenzid bei folgender Methode stehen geblieben bin:

Chemisch reines Phenol und rauchende Schwefelsäure werden im Verhältniss der Gleichung:



mit einander gemischt und etwa 3—4 Stunden auf 180—190° im Oelbade erhitzt. Bei dieser Temperatur fängt die Masse an zu kochen, färbt sich tief dunkelroth und stösst gewaltig Wasserdämpfe aus.

Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem grossen Klumpen von Oxysulfobenzidkrystallen.

Bei drei Versuchen wurden aus je 700 Grm. Phenol 445 Grm. Oxysulfobenzid erhalten, d. i. 63.5 pCt. vom Gewicht des angewandten Phenols, während Glutz nur 10—12 pCt. erhielt.

Ueber die von mir dargestellten neuen Derivate von Oxysulfobenzid theile ich in Kürze Folgendes mit.

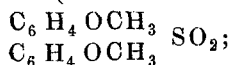
1. Tetrachloroxysulfobenzid  $\begin{array}{c} C_6 H_2 Cl_2 OH \\ C_6 H_2 Cl_2 OH \end{array} SO_2$ , erhalten durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium auf Oxysulfobenzid, wobei sich verschiedene chinonartige Körper bilden, von denen namentlich Tetrachlorchinon  $C_6 Cl_4 O_2$  isolirt wurde.
2. Tetrabromoxysulfobenzid  $\begin{array}{c} C_6 H_2 Br_2 OH \\ C_6 H_2 Br_2 OH \end{array} SO_2$  bildet sich direkt bei der Einwirkung von Brom auf Oxysulfobenzid und

auch bei Einwirkung von Brom auf Oxysulfobenzid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd.

3. Tetrajodoxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2\text{OH} \end{matrix} \text{SO}_2$  wird erhalten wie die Bromverbindung mit HgO und Jod in alkoholischer Lösung.

Behandelt man Oxysulfobenzid in alkoholischer Kalilauge mit Jodmethyl, Jodaethyl und Jodamyl (Siedep.  $146^\circ \text{C.}$ ), so entstehen die Verbindungen:

4. Methyloxysulfobenzid (identisch mit Sulfanisolid)



5. Aethyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$  und

6. Amyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2.$

Diese Verbindungen (4, 5, 6), ausgezeichnet durch ihre prachtvolle Krystallisationsfähigkeit, lassen sich durch direkte Einwirkung von Brom bromiren und bei Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure nitriren, so dass dadurch folgende Verbindungen entstehen:

7. Bibrommethyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2.$

8. Bibromäthyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2.$

9. Bibromamyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2.$

10. Dinitromethyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2.$

11. Dinitroäthyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2.$

12. Dinitroamyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2.$

Die Nitroverbindungen lassen sich mit Hilfe von Jodphosphor und Wasser äusserst leicht reduciren, so dass dadurch folgende Amidoderivate entstehen:

13. Diamidomethyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2.$

14. Diamidoäthyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2.$

15. Diamidoamyloxysulfobenzid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2.$

Sämmtliche Verbindungen sind krystallisirbar und alle ohne Ausnahme analysirt. Das Ausführlichere über dieselben werde ich nächstens in den Ann. Chem. Pharm. mittheilen.

Rütti bei Bern, den 13. November 1873.

### 360. G. Krell: Ueber die Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der ausserordentliche Aufschwung, welchen die Fabrication und der Verbrauch der Methylfarben in den letzten Jahren genommen hat, verlieh dem Holzgeist, resp. dem Methylalkohol, eine grosse Wichtigkeit für die Farbenindustrie und machte ihn zu einem der werthvollsten Produkte der Holzdestillation.

Der Holzgeist des Handels, auch der höchstrectificirte, ist ein Gemenge von verschiedenen, zum Theil noch nicht untersuchten Körpern, in oft wechselndem Verhältniss, und ist der Methylalkohol nicht einmal immer der Hauptbestandtheil dieses Gemenges.

Die bisher in der Technik gebräuchlichen Prüfungsmethoden des Holzgeistes: Siedepunct, spec. Gewicht, Verhalten gegen Schwefelsäure, Natronlauge, Kochsalzlösung, Wasser u. s. w. geben über den Gehalt an wirklichem Methylalkohol fast gar keinen Anhalt. Die Kenntniss des Methylalkoholgehaltes des Holzgeistes ist aber für die Farbenfabrication, sowie für die Werthbestimmung desselben von höchster Wichtigkeit.

Diese Umstände veranlassten mich, Versuche zu einer möglichst einfachen Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im Holzgeist anzustellen. Ich gelangte dabei zu dem Resultate, dass die Umsetzung des Holzgeistes in Jodmethyl am geeignetsten ist, über den Gehalt an Methylalkohol Aufschluss zu geben.

Durch Anwendung von Phosphordijodid, anstatt Jod und Phosphor, in dem unten näher beschriebenen Apparat, ist es leicht, jede einzelne Untersuchung unter immer gleichen Umständen vorzunehmen. Wenn dann die erhaltene Menge Jodmethyl auch keine absolute Angabe über den Methylalkoholgehalt abgibt, da derartige Reactionen nie so glatt verlaufen, um theoretische Ausbeute zu liefern, so ist doch in dieser Methode ein sicherer Anhalt gegeben für die Vergleichung verschiedener Holzgeistsorten.

Unterwirft man z. B. absoluten, reinen Methylalkohol diesem Verfahren, so gestattet die Vergleichung der Jodmethylausbeute von diesem mit der Jodmethylausbeute des fraglichen Holzgeistes einen auch in Zahlen ausdrückbaren Schluss auf den wirklichen Gehalt an Methylalkohol.