

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN VON
POLYTECHNIKA ŁÓDZKA
ZAKŁAD
CHEMII ORGANICZNEJ

202 / 145
FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.

BAND 172.

Zakład Chemii Organicznej

III/1051

Politechniki Łódzkiej

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
O. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.



12942-429/96



1468
JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER *Inwentarz biblioteki
szkolnej* **Nb**

C H E M I E

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, HERMANN KOPP,
EMIL ERLENMEYER, JACOB VOLHARD.

NEUE REIHE. BAND 96.

MIT EINER FIGUREN

*Pensjonat
Schola Włocławska
WŁOCŁAW*

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

G. F. WINTERSCHE VERLAGSHANDLUNG.

1874.





Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

Inhaltsanzeige des **172.** Bandes.

E r s t e s H e f t.

	Seite
Schiff, Hugo, ein Condensationsproduct des Glyoxals	1
Habermann, J., verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren	9
Derselbe, über die Oxydationsproducte des Amylums und Par- amylums mit Brom, Wasser und Silberoxyd	11
Bunge, G., über den Natrongehalt der Pflanzenaschen	16
Annaheim, J., über Oxysulfobenzid und einige neue Derivate desselben	28
Hecht, Otto und Straufs, Julius, über das normale Hexylen und einige Derivate desselben	62

Z w e i t e s H e f t.

Menschutkin, N., über die Salze der Parabansäure	73
Derselbe, Notiz über oxalursäures Kalium und die Bestimmung der Alkalimetalle in den Salzen der zur Harnsäuregruppe gehörenden Säuren	89
Schreder, Josef, über die Oxydationsproducte des Colopho- niums und des Terpentinöls	98



Skalweit, Joh., über die Umwandlung von Cinchonidin in eine Oxybase	102
Bolas, T., über Eisenoxydulanhydrosulfat	106
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Tübingen, mitgetheilt von Rudolph Fittig :	
1. Doebner, Oscar, über die Cyan- und Carboxylderivate des Diphenyls	109
2. Rügheimer, Leopold, über den normalen Phenylpropylalkohol und das Allylbenzol	122
3. Fittig, Rudolph, Versuche zur Synthese des Allylbenzols	132
4. Fittig, R. und Mielck, W. H., Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin.	134
Griels, Peter, über die Entschwefelung der Schwefelharnstoffbenzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid)	168
Gustavson, M. G., über den Vierfach-Jodkohlenstoff	173

D r i t t e s H e f t .

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald :

86. Lorenz, F., über das Metatoluidin	177
87. Derselbe, Notiz über die quantitative Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin	190
88. Weckwarth, E., über die Metabromorthosulfotoluolsäure	191
89. Hayduck, Dr. M., über die Orthoamidoparasulfotoluolsäure	204
90. Cunerth, D. O., über ein neues Nitrotoluidin	221
Jensen, Dr. F., über die Paramidoorthosulfotoluolsäure	230
Böttinger, Dr. C., über einige Zersetzungen der Brenstraubensäure	239



	Seite
Behr, Arno und van Dorp, W. A., über Acenaphten und Naph- talsäure	263
Schröder, Dr. H., Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper	278
Helbing, K., Untersuchung eines Benzolvorlaufs	281
Derselbe, Untersuchung eines neuen Erdharzes	297
Fittica, F., über Cymole	303
Ladenburg, A., zur Constitution des Benzols	331
Schiff, Hugo, über Derivate des Phloretins	356





Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

ANNALEN

DER

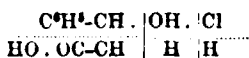
CHEMIE UND PHARMACIE.

172. Band.

Ein Condensationsproduct des Glyoxals; von *Hugo Schiff*.

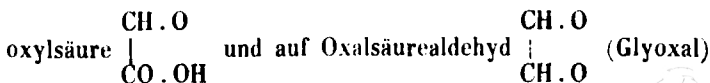
(Eingelaufen den 18. December 1873.)

In einer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (3, 412) mitgetheilten Notiz habe ich nachgewiesen, daß die Synthese der Zimmtsäure, welche vorher nur unter Anwendung von Aldehyd oder Säurechlorür bewerkstelligt worden, auch direct mittelst Essigsäure erzielt werden kann, wenn man sie in Gegenwart von Salzsäure auf Benzaldehyd einwirken läßt. Die Fermentwirkung der kleinen Salzsäuremenge suchte ich durch die Annahme zu erklären, daß das Benzaldehyd $C^6H^5 \cdot CH \cdot O$ zuerst ein sehr wenig stabiles Chlorhydrin $C^6H^5 \cdot CH \cdot OH \cdot Cl$ bilde, welches nach dem Schema:



auf die Essigsäure einwirke, Wasser eliminire und stets die in Reaction getretene Salzsäure zurückbilde.

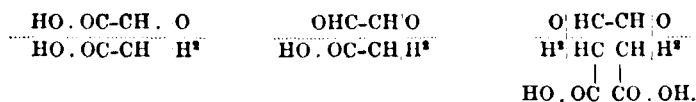
Durch Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Gly-



sollte nun versucht werden, in ganz ähnlicher Weise Essig-



säurereste an die Stelle des Sauerstoffs der Aldehydgruppen jener Verbindungen zu substituiren. Es wären dann etwa die nachstehend skizzirten Reactionen zu erwarten:



Die erste Reaction würde zu einer zweibasischen Säure führen, welche wahrscheinlich mit einer der Fumarsäuren identisch ist.

Die ersten Versuche habe ich mit Glyoxal angestellt und da zeigte es sich, daß die Reaction nicht in dem angedeuteten Sinne verläuft, sondern zu einem Condensationsproduct führt, wie ein solches meines Wissens bis jetzt noch nicht von einem bivalenten Aldehyd erhalten wurde und welches daher schon aus diesem Grunde nicht ganz ohne Interesse ist.

Zur Darstellung der neuen Verbindung löst man Glyoxal oder auch das ziemlich weit eingedunstete Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol in 5 bis 6 Volumen concentrirter Essigsäure, leitet etwa eine $\frac{1}{4}$ Stunde lang einen Strom Salzsäuregas durch die Lösung und überläßt sie dann in verschlossenem Gefäß und an einem mäßig warmen Orte sich selbst. Bereits im Laufe des folgenden Tages beginnt die Ausscheidung einer weissen Masse an den Wänden des Gefäßes, welche, allmählig zunehmend, zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Dieses Rohproduct hat unter dem Mikroskop das Ansehen von aufgequollenen Fibrinfäden. Die Masse wird mittelst der Filtrirpumpe gesammelt und die Essigsäure durch Wasser deplacirt, wobei eine beträchtliche Volumabnahme bemerklich ist. Die trockene Substanz bildet ein zu ziemlich festen Stücken agglomerirtes blendend weisses Pulver. Es hat die täuschendste Aehnlichkeit mit Kartoffelstärke, knirscht zwischen den Fingern, schwillt beim Befeuchten mit concentrirter Essigsäure und zeigt wie Stärke die größte Indifferenz gegen Lösungsmittel und andere Agentien.



Die Verbindung enthält kein Chlor. Mit Wasser gewaschen und getrocknet ergab sie:

89,8 pC. C und 3,6 pC. H,

nach Behandlung mit concentrirter Salpetersäure:

89,7 pC. C und 3,6 pC. H,

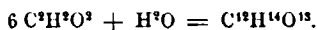
nach dem Auskochen mit Alkohol als Mittel aus vielen Analysen:

89,5 pC. C und 3,7 pC. H.

Eine Verbindung aus einem anderen Präparat von Glyoxal gab ebenfalls:

89,5 pC. C und 3,7 pC. H.

Diese Zusammensetzung entspricht einem unter Aufnahme von einem Molecül Wasser entstandenen Condensationsproduct von 6 Moleculen Glyoxal:



Diese Formel verlangt nämlich mit den Analysen völlig übereinstimmend:

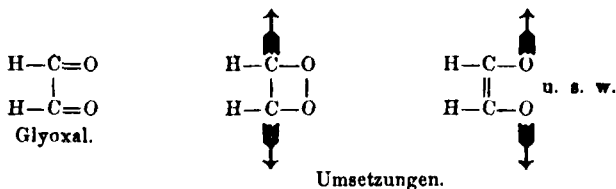
89,4 pC. C und 3,6 pC. H.

Man kann die neue Verbindung als *Hexaglyoxalhydrat* bezeichnen; sie ist unlöslich in Wasser und in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln (Aether, Benzol, Petroleum, Chloroform, Aceton) und löst sich nur wenig in kochendem Alkohol, concentrirter Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entweicht Kohlenoxyd, aber keine Essigsäure und auch mit Alkohol und Schwefelsäure bildet sich kein Essigäther. Die Verbindung enthält also keinen Essigsäurerest. Dafs ein solcher nicht in ihre Zusammensetzung eintritt, beweist übrigens der Umstand, dafs die Verbindung sich auch in ätherischer Lösung von Glyoxal bildet; nur erfolgt in diesem Falle die Bildung ungleich langsamer. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser nimmt letzteres alsbald saure Reaction an, das Pulver löst sich allmähig und



die Lösung enthält Glycolsäure und vielleicht Glyoxylsäure. Nach sechsstündigem Kochen waren 10 Grm. auf 7,60 Grm. reducirt. Viel rascher erfolgt die Zersetzung mit auch sehr verdünnten kaustischen Alkalien und selbst mit Magnesiahydrat. Essigsäures Alkali bildet sich hierbei nicht.

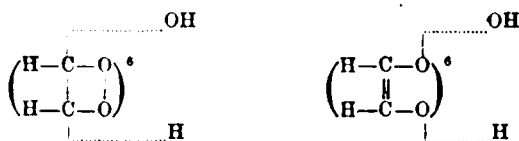
Das Hexaglyoxalhydrat ist als sehr stabile Verbindung der Einwirkung der Reagentien wenig zugänglich und viele neue Reactionen können von derselben nicht erwartet werden. Nichtsdestoweniger ist sie interessant als erster Repräsentant einer neuen Klasse von Verbindungen, und ich darf hier wohl daran erinnern, daß viele Chemiker von der Condensation der einfachsten Aldehydgruppen $-CHO$ und $H-CHO$ wichtige Aufschlüsse über den Proceß der Kohlenstoffanhäufung in dem pflanzlichen Organismus erwarten. Bezüglich der Frage nach der möglichen Constitution des Hexaglyoxalhydrats ist zu bemerken, daß dasselbe *keine* Aldehydfunctio-
nen mehr besitzt und daß also die den Reactionen so leicht zugängliche Gruppe ($-CHO$) nicht mehr unverändert darin angenommen werden kann. Es ist eine Umsetzung dieser Gruppe mehr als wahrscheinlich, und die Stabilität der Verbindung gestattet wohl die Vermuthung, daß nicht nur die Kohlenstoffatome, sondern auch die Sauerstoffatome unter sich verbunden seien, etwa nach den Paradigmen:



Es ist klar, daß viele derartige Gruppen durch die zwei freien Affinitäten aneinander gereiht werden können, und wir erhalten zugleich auch über die Function des Wassermoleculs einen befriedigenden Aufschluß. Es dient gerade zur Sättigung jener beiden Affinitäten, welche stets frei bleiben, welches



auch die Anzahl der sich verkettenden Gruppen sein möge. In dieser Weise könnte man z. B. folgende Formeln geben :



Man beachte übrigens, daß zwölf Gruppen CHO sich noch in gar manchen anderen Weisen verketteten können, wenn auch weniger einfach als in den hier gegebenen zwei Formeln.

Die erste dieser Formeln enthält *ein* Hydroxyl, während die zweite deren *zwei* enthält; durch Einführung eines Wasserstoff ersetzenden Radicals kann also zwischen beiden Formeln entschieden werden. Läßt man Hexaglyoxalhydrat mit Acetanhydrid kochen, so löst sich ein Theil davon auf; beim Erkalten der Lösung setzt sich eine mäßige Menge ab und eine andere kann durch Wasser ausgefällt werden, nachdem man den größten Theil des Lösungsmittels durch Destillation entfernt hat. Man erhält schließlich ein weißes Pulver, welches im Aussehen von der Stammsubstanz kaum verschieden ist, welches aber nach dem Waschen mit Wasser Alkohol und Aether und nach dem Trocknen im Vacuo beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure Essigäther erzeugt. Es entbindet bereits beim Erhitzen mit bloßer Schwefelsäure Essigsäuredämpfe und beim Kochen mit verdünnten Alkalien bildet sich essigsäures Alkali. Wir haben es also unzweifelhaft mit einem Acetylderivat zu thun und die Analyse lehrt, daß *ein* Acetyl in die Verbindung eingetreten ist. Ich fand in drei verschiedenen Präparaten :

Kohlenstoff	41,50	41,10	41,17
Wasserstoff	4,05	3,96	3,92.

Die Formel $\text{C}^{12}\text{H}^{13}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{O}^{13}$ verlangt :

41,20 pC. C und 3,90 pC. H.



Ich habe mich übrigens noch durch den Versuch überzeugt, daß längeres Kochen mit Acetanhydrid kein kohlenstoffreicheres Product erzeugt.

Eine einigermaßen exacte directe Bestimmung des Acetyls durch Zersetzung mittelst Alkalien war nicht ausführbar, da, wie ich oben angegeben, sich bereits die Stammsubstanz unter diesen Verhältnissen unter Säurebildung zersetzt. In zwei Versuchen, in welchen ich gewogene Mengen $2\frac{1}{2}$ und $3\frac{1}{2}$ Stunden lang mit Wasser und Magnesiahydrat kochen liefs, lösten sich Magnesiamengen, welche 12,6 und 14,2 pC. Acetyl entsprochen hätten. In einem dritten Versuch, bei dem ich das Kochen 24 Stunden lang fortsetzte, würde die gelöste Magnesia 17 pC. Acetyl entsprochen haben. Diese Werthe sind allerdings weit davon entfernt, die Existenz eines Monoacetylderivats zu beweisen, aber sie sprechen doch jedenfalls sehr zu Gunsten eines solchen. Ein Monoacetylderivat würde nur 10,5 pC. Acetyl verlangen, ein Biacetylderivat aber 19 pC. Es ist hierbei noch zu beachten, daß ich bei den vielen Acetylbestimmungen, welche ich im Laufe der letzten Jahre in ähnlicher Weise ausführte, kaum einen Fall beobachtete, in welchem nach dreistündigem Kochen mit Magnesia die Zersetzung nicht vollendet gewesen wäre.

Die Zusammensetzung des Acetylderivats wird übrigens durch diejenige eines entsprechenden Benzoylderivats vollständig bestätigt. Man liefs Hexaglyoxalhydrat mehrere Stunden mit Benzoylchlorür digeriren und erwärmte während dieser Zeit sehr allmähig bis zum Kochen. Die nach dem Erkalten mit absolutem Aether ausgewaschene Masse wurde getrocknet und ein zweites Mal derselben Behandlung mit Benzoylchlorür unterworfen. Die mit Aether und Alkohol gewaschene Verbindung hat das Ansehen des Acetylderivats. Beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure (nicht aber bei dem Controlversuch mit Alkohol allein) bildet sich Ben-

zoëäther. Die Analyse der einmal mit Benzoylchlorür behandelten Verbindung ergab :

47,1 pC. C und 3,9 pC. H,

nach der zweiten Behandlung :

47,4 pC. C und 3,9 pC. H.

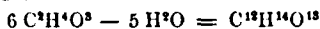
Die Formel $C^{12}H^{13}(C^7H^5O)O^{13}$ verlangt :

48,5 pC. C und 3,8 pC. H.

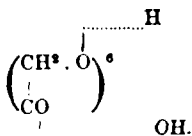
Die Verbindung enthielt eine geringe Aschenmenge, welche die Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt. Sowohl die Acetyl- als auch die Benzoyl-Verbindung sind in kochendem Alkohol etwas löslicher als die Stammsubstanz.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß das Hexaglyoxalhydrat ein Hydroxyl enthält $= C^{12}H^{13}(OH)O^{12}$; es hat also die Function eines einsäuerigen Alkohols. Wasserstoffaddition könnte bei dieser Verbindung zu interessanten Resultaten führen, aber auch diese Reaction gelingt nicht leicht. Natriumamalgam sowie Zink und Salzsäure führen nicht zum Ziel. Warme concentrirte Jodwasserstoffsäure reagirt, aber die Reaction scheint complicirter Natur zu sein und ich werde später noch versuchen, ob sich dabei eine wohlcharakterisirte Verbindung erhalten läßt.

Das hypothetische, von sechs Molecülen Glycolsäure abstammende Hexaglycolid



wäre mit dem Hexaglyoxalhydrat isomer und hätte die Constitutionsformel:



Es wäre eine den Polymilchsäuren und Polysalicylsäuren analoge Verbindung.



Das von Delffs (Jahresb. f. Chem. 1858, 396) modificirte Debus'sche Verfahren zur Darstellung der Oxydationsproducte des Alkohols hat mir gute Resultate geliefert. Ich kann noch hinzufügen, daß es nicht einmal nöthig ist, rothe rauchende Salpetersäure anzuwenden; auch gewöhnliche concentrirte Säure giebt eine befriedigende Ausbeute. Einen Litercylinder beschickt man mit 550 CC. Weingeist, unter welchen man ohne Einschaltung von Wasser 450 CC. Säure schichtet. Aufgesetzte Sicherheitsröhren, etwas Wasser enthaltend, bewirken den Verschluss und gestatten jederzeit, den Fortgang der Oxydation an den durchschlagenden Blasen zu beurtheilen. Ein Dutzend solcher Cylinder befindet sich in einer mit Wasser gefüllten kleinen Badewanne in einem 17 bis 20° warmen Raume. Die Verarbeitung wird nach 4 bis 5 Wochen vorgenommen.



Verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren;

von *J. Habermann.*

Hierzu Tafel I.

(Eingelaufen den 21. Januar 1874.)

Die in den Laboratorien zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren benutzten, meist nach der Angabe von Carius (diese Annalen **116**, 9) construirten kastenförmigen Luftbäder leiden an den Uebelständen, daß die Temperatur nicht in allen Theilen des Kastens gleichmäfsig ist und sich überhaupt schwer constant erhalten läßt. Auch consumiren sie, soll die Temperatur hoch gegeben werden, was sogar mit den gewöhnlichen Brennvorrichtungen nicht immer gut möglich ist, sehr beträchtliche Mengen von Gas.

Eine Abänderung, die ich in der Einrichtung dieses so viel gebrauchten Apparats angebracht habe, macht denselben um vieles verläßlicher und ökonomischer, und die günstigen Erfahrungen, die ich mit meinem modificirten Apparate gemacht habe, veranlassen mich, ihn zu beschreiben und für eine allgemeinere Einführung zu empfehlen.

Ich gebe dem oberen Theile des Kastens die Einrichtung eines Glaser'schen Verbrennungsofens, (diese Annalen Suppl. **7**, 213), d. h. ich verkleide sein aus eisernen Stäben bestehendes Gerippe mit thönernen Versatzstücken, und in den unteren mit Blechwänden versehenen Theil bringe ich, so wie diefs Stas bei seinem cylindrischen Luftbad thut*), drei bis vier Diaphragmen von engmaschigem Eisendrahtsieb an, so daß diese gewissermafsen den Boden des Kastens bilden. Dadurch

*) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen von Stas, übersetzt von L. Aronstein, S. 210. Leipzig 1867.



bekommt derselbe die aus der Zeichnung Tafel I ersichtliche Gestalt. (Die Gröößenverhältnisse sind dieselben wie bei dem Apparat von Carius.)

Die Hülßen für die Glasröhren sind von mäfsig starkem Kupferblech und werden an dem oberen Ende durch angelöthete Ringe in den für sie bestimmten Oeffnungen der aus starkem Eisenblech bestehenden Stirnwand des Ofens gehalten.

Durch entsprechende etwas tiefere Oeffnungen in der von demselben Blech gefertigten Rückwand ragen sie etwas aus dem Ofen heraus, liegen demzufolge schief in ihm, und sind am unteren Ende nicht vernietet, sondern nur mit einem federnden Drahtsiebpfropf geschlossen, der die zu erhitzende Glasröhre am Herausgleiten hindert.

Zum Erhitzen bediene ich mich eines Brenners mit drei Flammen, die 3 bis 3½ Zoll von einander entfernt sind. Sie haben einen gemeinschaftlichen Hahn und die Schieber für den Luftzutritt sind mit einer beweglichen Stange verbunden, um sie alle gleichzeitig reguliren zu können.

Das Thermometer steckt in einem der hinteren Thondeckel.

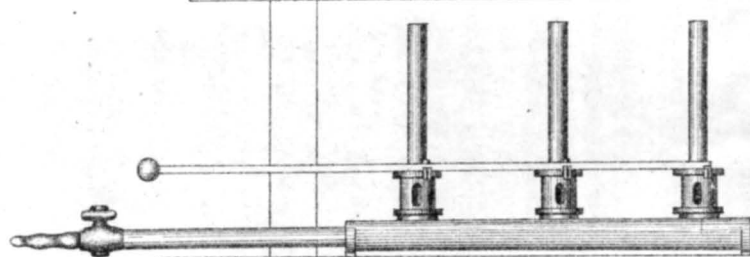
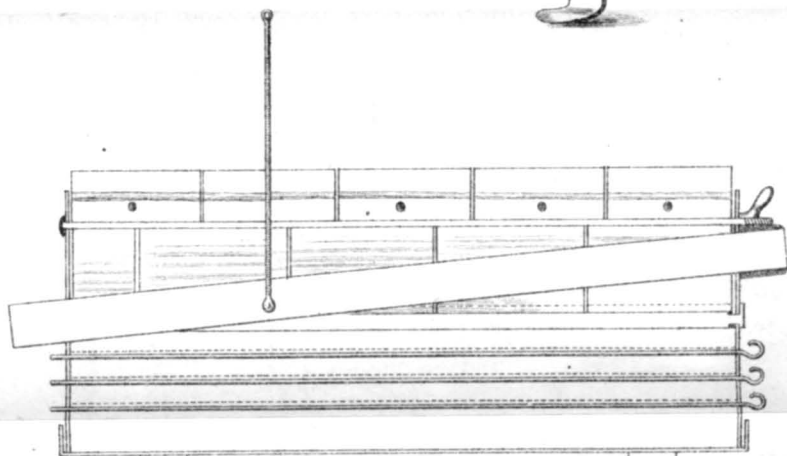
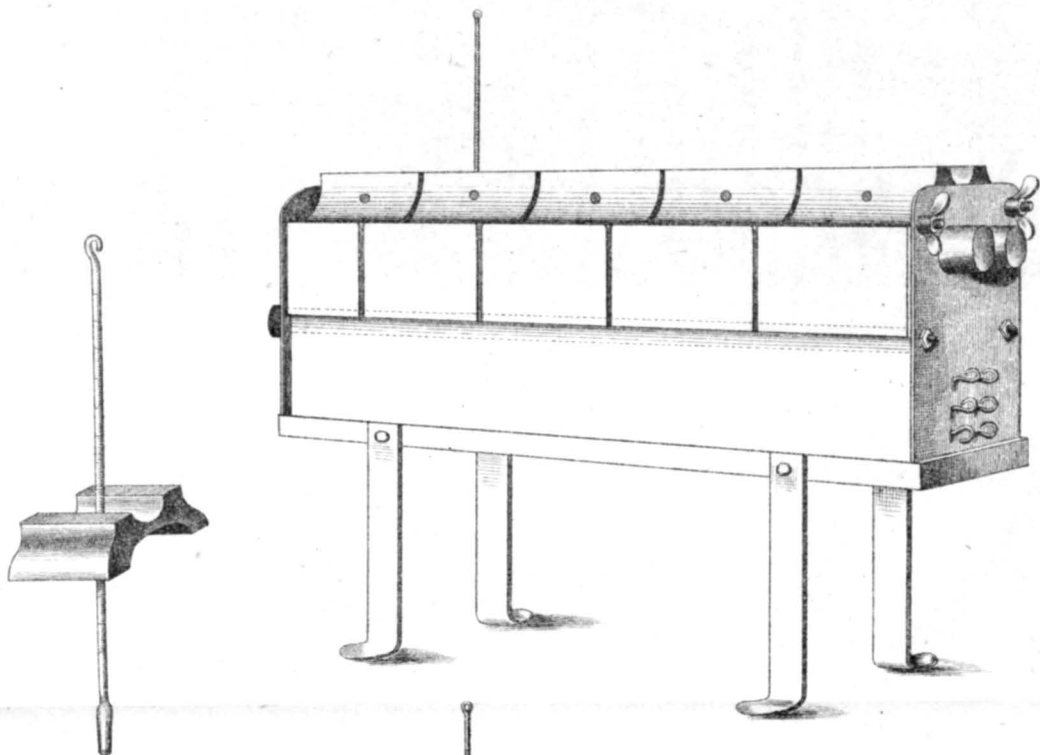
Der ganze Apparat, der auf einem an einer Wand angebrachten eisernen Träger, oder auf einem passenden eisernen Gestelle ruht, wie in der Zeichnung, wird noch von einem geräumigen hölzernen Schutzkasten mit Schaufenstern umgeben, aus welchem durch eine seitliche Oeffnung der Hahn des Brenners, wie das freie Ende der Stange für die Luftregulirung herausragt, während die obere Seite des Kastens noch einen Ausschnitt für das Thermometer erhält.

Man bringt die Temperatur in diesem Luftbad leicht auf 300° C. und darüber.

Doch ist die Temperatur der Röhre nicht genau die des Luftbades. Ich fand sie im Durchschnitt um 5 bis 8° niedriger.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.



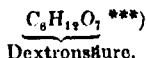
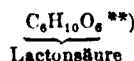




Ueber die Oxydationsproducte des Amylums und Paramylums mit Brom, Wasser und Silberoxyd;

von *Demselben*.

Durch die Einwirkung von Brom und Wasser auf Kohlehydrate und eine darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd bildet sich aus :



Um die betreffenden Untersuchungen zu vervollständigen habe ich auch noch das Amylum und das Paramylum derselben Behandlung unterworfen und theile im Folgenden die gemachten Erfahrungen mit.

Amylum. — Mich genau an die bei den anderen Kohlehydraten mitgetheilten Vorschriften haltend, habe ich (in Partieen von 50 Grm.) 200 Grm. reinstes Stärkemehl zu der Oxydation verwendet.

Bei der Bromirung verschwindet das Stärkemehl völlig, indem sich eine zuerst bräunliche, hinterher weingelb gefärbte Lösung bildet.

Es tritt dabei Kohlensäure und etwas Bromoform auf. Die Behandlung mit Silberoxyd zeigte keine neuen Erscheinungen.

*) Diese Annalen **155**, 120.

) Daselbst **120, 281.

***) Daselbst **162**, 297.



Die aus dem basischen Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure wurde zur Darstellung des Kalk-, Baryt- und Cadmiumsalzes verwendet, indem die erhaltene Flüssigkeit mit den kohlensauen Salzen dieser Metalloxyde abgesättigt wurde.

Das Kalksalz krystallisirte nach einiger Zeit aus der dicklichen Lauge und zeigte nach dem Umkrystallisiren genau die Verhältnisse des *dextronsauren Kalkes*.

Ich habe zur Bestätigung, aufer den Analysen, auch noch die Löslichkeitsverhältnisse ermittelt, die nach meinen früheren Untersuchungen die Differenz zwischen diesem und dem isomeren gluconsauren Kalk constataren.

- I. 0,297 Grm. bei 125 bis 130° C. getrocknetes Salz gaben 0,362 Kohlensäure und 0,144 Wasser.
- II. 0,300 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,3615 Kohlensäure und 0,1465 Wasser.
- III. 0,322 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,042 Calciumoxyd.
- IV. 0,306 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0405 Calciumoxyd.
- V. 0,769 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 125 bis 130° C. 0,0295 Wasser.

	$C_6H_{11}CaO_7$	I.	II.	III.	IV.
C	33,49	33,24	32,90	—	—
H	5,12	5,22	5,46	—	—
Ca	9,35	—	—	9,30	9,45

	$C_6H_{11}CaO_7 + \frac{1}{2}H_2O$	V.
$\frac{1}{2}H_2O$	4,00	3,84.

- I. 14,550 Grm. einer bei 16,5° C. gesättigten Lösung des Salzes gaben 0,160 schwefelsauren Kalk.
- II. 15,537 Grm. derselben Lösung gaben 0,172 schwefelsauren Kalk.

Demnach enthalten 100 Theile der Lösung :

I.	II.
3,1	3,1 Theile des Salzes.

Vom dextronsauren Kalk lösen 100 Theile Wasser bei derselben Temperatur 3,0 Gewichtstheile.



Das Barytsalz der Dextronsäure ist zum Unterschiede von dem der Gluconsäure schwieriger krystallisirt zu erhalten.

Das *Barytsalz* der aus der Stärke gebildeten Säure trocknete gummiartig ein. Ich habe diese Masse wiederholt aufgelöst und hingestellt, bis sich endlich in der Flüssigkeit Krystalle zu bilden begannen, die sich indessen nicht sehr vermehrten; mindestens die Hälfte des Salzes blieb in den Lagen gelöst.

Die Krystalle ließen sich nun ganz gut umkrystallisiren, erwiesen sich aber nach der Bestimmung ihres Krystallwasser-gehaltes als *gluconsaurer Baryt*.

I. 0,525 Grm. bei 120° C. getrocknetes Salz gaben 0,229 schwefel-sauren Baryt.

II. 0,9325 Grm. lufttrockene Substanz verlor bei 120° C. 0,0885 Wasser.

	$C_6H_{11}BaO_7$	I.
Ba	26,0	25,65.
	$C_6H_{11}BaO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$	II.
$1\frac{1}{2}H_2O$	9,64	9,50.

Aus diesen Thatsachen ließe sich schließen, daß die Stärke zunächst Dextronsäure geliefert hatte, welche sich in der Form des Baryumsalzes allmähig in die isomere Glucon-säure verwandelte, so daß sich bei diesen Säuren derselbe Uebergang, wie von Dextrin zu Glucose wiederholt.

Das *Cadmiumsalz* gab über diese Verhältnisse keine weiteren Aufschlüsse. Seine Lauge trocknete gummiartig ein, und die Analyse des mit Weingeist gefällten flockigen, nach dem Trocknen und Zerreiben ein kreidiges Pulver darstellenden Präparats bestätigte nur die empirische Formel der vorhan-denen Säure :

	$C_6H_{11}CdO_7$	Gefunden
Cd	22,80	21,78.

Paramylum. — Ich verdanke die Quantität dieses seltenen Kohlehydrats, mit welcher die Versuche ausgeführt wurden,



der grossen Gefälligkeit des Herrn Prof. Gottlieb in Graz, dem ich hierfür meinen verbindlichsten Dank abstatte.

Das Paramylum zeigt bei seiner Umwandlung in eine Säure keine von den beim Amylum beobachteten abweichenden Erscheinungen.

Das erhaltene Oxydationsproduct wurde gleichfalls in die drei aus dem Amylum dargestellten Salze verwandelt.

Das Kalksalz krystallisirt ähnlich dem dextronsauren Kalk. Allein ich möchte es doch noch nicht ohne Weiteres als mit diesem identisch betrachten, denn es weicht im Krystallwassergehalt sowohl, wie in den Löslichkeitsverhältnissen von diesem ab.

Es krystallisirt nämlich wasserfrei, während der dextronsaure Kalk $\frac{1}{2}$ Molecül und der gluconsaure Kalk ein Molecül Krystallwasser enthält. 100 Theile einer bei 165° C. gesättigten wässerigen Lösung enthalten ferner 3,8 Theile des Salzes, während vom dextronsauren Kalk unter gleichen Verhältnissen nur 3 Theile gefunden wurden.

Die Analyse beweist die Formel $C_6H_{11}CaO_7$:

- I. 0,887 Grm. bei 125 bis 130° C. getrocknetes Salz gaben 0,4115 Kohlensäure und 0,168 Wasser.
 II. 0,3075 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,0395 Calciumoxyd.

	$C_6H_{11}CaO_7$	I.	II.
C	33,49	33,31	—
H	5,12	5,54	—
Ca	9,35	—	9,17.

Diese abweichenden Verhältnisse des Kalksalzes der aus dem Paramylum erhaltenen Säure lassen vermuthen, dafs dieselbe mit der Dextronsäure nur isomer, nicht identisch ist.

An dem Barytsalze hingegen gelang es mir nicht diese Verschiedenheit aufzuweisen, denn ich erhielt ein Salz, welches unzweifelhaft dextronsaurer Baryt war, so dafs nur übrig bliebe anzunehmen, auch diese vielleicht neue Säure verwandle

sich unter dem Einflusse einer Base wie Baryt in die entsprechende isomere.

Ich fand für das Barytsalz aus Paramylum 26,0 pC. Baryum (bezogen auf wasserfreie Substanz) und 12,4 pC. Krystallwasser.

Der Formel des dextronsauren Baryts entsprechen 26,0 pC. Ba und 12,0 pC. Krystallwasser.

Das *Cadmiumsalz* glich in allen Stücken dem aus Amylum dargestellten.

Es gab bei 100° C. getrocknet 22,41 pC. Cd, während die Formel $C_6H_{11}CdO_7$ 22,31 pC. Cd verlangt.

Leider konnte ich bei der beschränkten Menge Materials diesen Versuchen keine weitere Ausdehnung geben und aus der Darstellung der freien Säure (durch Umsetzung des Kalksalzes in das basische Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff) gewann ich keinen entscheidenden Beweis für die Besonderheit der Säure aus Paramylum.

Sie sowohl, wie jene aus Amylum bilden saure farblose Syrupe, die äußerlich der Dextronsäure und Gluconsäure gleichen. In Beziehung auf diese letztere muß ich indeß nachträglich mittheilen, daß das von der früheren Untersuchung erübrigte und in der Sammlung des Laboratoriums aufbewahrte Präparat, welches über ein Jahr lang syrupös geblieben war, nunmehr beginnt, sich mit Krystallen zu erfüllen.

Es ist daher die frühere Angabe über die Unkrystallisirbarkeit der Gluconsäure dahin zu berichtigen, daß sie, wenngleich sehr schwer, doch krystallisirbar ist.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.



Ueber den Natrongehalt der Pflanzenaschen;

von G. Bunge.

Assistent am chemischen Laboratorium zu Dorpat.

(Eingelaufen den 23. Februar 1874.)

Es ist in neuerer Zeit unter den Agriculturchemikern und Pflanzenphysiologen mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, daß das Natron nicht zu den unentbehrlichen Nahrungsstoffen der Pflanze gehöre, daß viele Pflanzen auch bei völliger Entziehung der Natronsalze in ihrer normalen vollen Entwicklung vom Samen zum Samen in keiner Weise gehemmt werden. Hauptsächlich beriefen sich die Anhänger dieser Ansicht auf die Ergebnisse der „Wasserculturen“, auf das ungestörte Wachsthum einiger Pflanzen in angeblich natronfreien Salzlösungen. Einen anderen Weg zur Entscheidung dieser Frage schlug Peligot ein: er unterwarf die Asche einer großen Zahl von Pflanzen der *qualitativen* Prüfung auf Natron und erhielt dabei für eine ganze Reihe wildwachsender und cultivirter Pflanzen ein negatives Resultat *). Peligot hat schliesslich die Asche der Gartenbohne (*Phaseolus vulgaris*, Haricot) auch einer *quantitativen* Analyse unterworfen **) und bei Anwendung der Trennungsmethode mit Platinchlorid nur Kali, kein Natron in derselben gefunden.

0,235 Grm. Chloralkalien gaben $0,765 \text{ KPtCl}_2 = 0,2336 \text{ KCl}$.

Bei einer zweiten Bestimmung gaben :

0,350 Grm. Chloralkalien $1,138 \text{ KPtCl}_2 = 0,3475 \text{ KCl}$.

Peligot zieht daraus den Schluss, daß die Bohnen frei von Natron gewesen seien.

*) Ann. chim. phys. [4] **12**, 431 oder Compt. rend. **65**, 729; ferner Ann. chim. phys. **18**, 353 und **23**, 406.

) Ann. chim. phys. [4], **30, 218.



Dieses Resultat, welches um so auffallender ist, als die von Peligot analysirten Bohnen in natronreichem Boden waren gezogen worden, glaube ich aus einem Fehler in der von diesem Forscher angewandten Methode der Alkalibestimmung erklären zu müssen.

Peligot hat nämlich die Alkalien nur im Wasseraus-
zuge der Bohnenasche bestimmt *), das Natron aber geht in

- *) Bei der *qualitativen* Prüfung auf Natron hat Peligot gleichfalls meist nur den Wasserauszug der Asche untersucht. Nur einmal (quelquefois) wurde auch der in Wasser unlösliche Theil der Asche geprüft, da Peligot glaubte, das Natron könne mit der Kieselsäure eine unlösliche Verbindung eingegangen sein. Außerdem aber scheint mir Peligot's Methode der Prüfung nicht frei von Fehlerquellen zu sein. Sie bestand wesentlich darin, die Alkalien in salpetersaure Salze überzuführen und durch Einengen ihrer Lösung den größten Theil des Kali's als salpetersaures Kali herauskrystallisiren zu lassen. Die Mutterlauge wurde darauf mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand gegläht, die neutralen schwefelsauren Salze gelöst und wiederum ein Theil des Kali's durch Herauskrystallisiren entfernt. Die so erhaltene Mutterlauge wurde der spontanen Verdunstung überlassen. Es schieden sich hierbei meist nur die klaren, durchsichtigen Krystalle des schwefelsauren Kali's aus, während in den Fällen, wo die Asche natronhaltig war, zugleich die matten, mehligen, efflorescirenden Krystalle des schwefelsauren Natrons auftraten. Gegen diese Methode läßt sich der Einwand erheben, daß der größte Theil des Natrons möglicherweise schon vor der letzten Verdunstung als Doppelsalz mit dem salpetersauren und schwefelsauren Kali herauskrystallisirt war. Diesen Einwand, soweit er die *schwefelsauren* Doppelsalze betrifft, sucht Peligot durch synthetische Versuche zu beseitigen, aus denen hervorgeht, daß bei der spontanen Verdunstung eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und Natron das letztere noch erkennbar ist, wenn dasselbe nur 2 pC. des Salzgemenges beträgt. In Bezug auf das salpetersaure Doppelsalz aber bleibt der Einwand bestehen. Es könnte durch die Bildung dieses Doppelsalzes sehr wohl ein so großer Theil des Natrons abgeschieden worden sein, daß in der letzten Mutterlauge das schwefelsaure Natron weniger als 2 pC. des Salzgemenges betrug.

Gegen die andere, von Peligot zum qualitativen Nachweis des Natrons angewandte Methode, bei welcher das Kali als Kalium-



einigen Aschen nur zum geringeren Theil in das Wasser-extract über; der gröfsere Theil bildet mit den phosphorsauren alkalischen Erden unlösliche Doppelsalze*); er kann somit nur in der salzsauren oder salpetersauren Lösung bestimmt werden.

Auf dieses Verhalten des Natrons wurde ich bei Gelegenheit meiner zahlreichen Bestimmungen des Alkaligehaltes der Milch aufmerksam. Ich theile daher beispielsweise eine dieser Bestimmungen mit.

300 CC. *Kuhmilch* wurden in einer Platinschale eingedampft und bei beginnender Rothgluth verkohlt. Die Kohle wurde mit heifsem Wasser extrahirt, worauf sie sich bei beginnender Rothgluth vollständig einäschern liefs. Die kohlenfreie Asche wurde darauf so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silberlösung nicht mehr reagierte. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salpetersäure**) gelöst und die Alkalibestimmung in der salpetersauren und in der Wasserlösung getrennt ausgeführt. Ich erhielt aus der *Wasserlösung* :

platinchlorid gefüllt und das Filtrat auf Natron geprüft wird, läfst sich zwar nichts einwenden; ob aber diese Methode auch bei der Prüfung des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche angewandt worden, giebt Peligot nicht an.

*) Auf die Bildung der Doppelposphate der Alkalien und alkalischen Erden in der Asche hat meines Wissens zuerst H. Rose aufmerksam gemacht. Pogg. Annalen **26**, 230 u. 330; **27**, 288.

**) In Salpetersäure und nicht wie gewöhnlich in Salzsäure löste ich bei dieser Analyse den Rückstand, weil ich zugleich den Chlorgehalt desselben bestimmen wollte, um die Frage zu entscheiden, ob die Alkalien mit den alkalischen Erden blofs Doppelposphate oder auch chlorhaltige, apatitähnliche Verbindungen bilden. Ich fand blofs 0,0008 Grm. AgCl. Das überschüssige Silber wurde mit Schwefelwasserstoff gefüllt und darauf im Filtrate die Alkalibestimmung ausgeführt.



0,9925 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 2,8208 KPtCl_6 ;

daraus berechnet :

0,5436 Grm. KO und 0,0700 NaO ;

aus der salpetersauren Lösung wurden erhalten :

0,3675 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 0,4861 Grm. KPtCl_6 ;

daraus berechnet :

0,0937 Grm. KO und 0,1162 NaO .

Bei einer zweiten Bestimmung, bei welcher der Wasserauszug mit der salzsauren Lösung vereinigt analysirt wurde, erhielt ich aus 150 CC. derselben Milch :

0,6781 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 1,6475 Grm. KPtCl_6 .

Berechnet man die bei der ersten Bestimmung in der salpetersauren und Wasserlösung zusammen gefundenen Mengen der Chloralkalien und des Kaliumplatinchlorids auf 150 CC. Milch, so erhält man :

0,6800 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 1,6534 Grm. KPtCl_6 .

Das Ergebniss der getrennten Bestimmung der Alkalien in der salpetersauren und Wasserlösung wird also durch die Bestimmung derselben in der salzsauren Lösung der Gesamtasche bestätigt.

Von den 0,1862 Grm. NaO , welche in 300 CC. Milch enthalten waren, kamen 0,1162 auf den in Wasser unlöslichen Theil der Asche und nur 0,0700 auf den löslichen. In dem ersteren war das Verhältniss von $\text{NaO} : \text{KO} = 1 : 0,8$, in dem letzteren $= 1 : 7,8$. Man ersieht hieraus, *dass, wenn die Alkalien blofs in dem Wasserextracte der Asche bestimmt werden, man nicht nur zu niedrige Werthe erhält, sondern auch ein ganz falsches Verhältniss der beiden Basen, und dass das Natron in gewissen Aschen weit sicherer in dem unlöslichen, als in dem löslichen Theile derselben nachweisbar ist.*

Dieses Ergebniss fand H. v. Behaghel durch im hiesigen Laboratorium ausgeführte synthetische Versuche bestätigt, aus



denen hervorging, daß beim Glühen von Chloralkalien mit dreibasisch-phosphorsaurem Kalk hauptsächlich das Natron mit dem Kalksalze unlösliche Verbindungen eingeht, in weit geringerer Menge das Kali.

Die von mir zur *Bestimmung der Alkalien* angewandte *Methode* war folgende. Der *Wasserauszug* wird in einer Platinschale mit so viel Barytwasser versetzt, daß sich an der Oberfläche der Lösung, nach vorhergegangenen Umrühren, ein Häutchen bildet; darauf wird die Mischung erwärmt und heiß filtrirt, wobei der Trichter mit einem Uhrglase bedeckt ist; es wird darauf durch das Filtrat in einer Platinschale zur Ausfällung des überschüssigen Baryts ein Strom von Kohlensäure geleitet, erwärmt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, mit wenig Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure in einer kleinen Platinschale eingedampft. Die Chloralkalien werden geglüht, gewogen und mit Platinchlorid getrennt.

Die *salpetersaure oder salzsaure Lösung* wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit ein paar Tropfen Salpetersäure, resp. Salzsäure und Wasser wieder gelöst, mit Barytwasser bis zur Bildung des Häutchens versetzt und heiß filtrirt. Es wird darauf aus dem Filtrate der Kalk und Baryt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon gefällt, filtrirt und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Die Ammoniaksalze werden vorsichtig, bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht. Da die mit kohlensaurem Ammon und Ammoniak versetzte Lösung immer noch eine geringe Menge kohlensaurer alkalischer Erden enthält, welche sich beim Eindampfen und Abrauchen mit dem Chlorammonium resp. salpetersauren Ammon in die entsprechenden löslichen Salze umsetzen, so wird der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, mit Oxalsäure eingedampft, geglüht,



bis kein Aufschäumen mehr bemerkbar ist, nochmals mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, in einer kleinen Platinschale eingedampft, geglüht und darauf in wenig Wasser gelöst. In den Fällen, wo die Lösung nicht klar ist, wird nochmals durch ein kleines Filter filtrirt und darauf erst die Lösung mit Salzsäure eingedampft. Die geglühten und gewogenen Chloralkalien werden in der bekannten Weise durch Platinchlorid getrennt.

Um mich von der Genauigkeit meiner *Ausführung* dieser Methode zur *Trennung der Alkalien* zu überzeugen, habe ich geglühte und gewogene Mengen vollkommen reinen Chlorkaliums und Chlornatriums zusammen gelöst, mit Platinchlorid eingedampft u. s. w.

0,4556 Grm. KCl mit 0,6570 NaCl gaben 1,4963 KPtCl_2 = 0,4565 KCl.

Aus dem Filtrate erhielt ich nach Ausfällung des Platins mit Schwefelwasserstoff:

0,6588 Grm. NaCl.

Um mich von der Genauigkeit meiner *Ausführung* der obigen *Trennungsmethode der Alkalien von den übrigen Aschenbestandtheilen* zu überzeugen, habe ich folgenden Versuch ausgeführt:

0,2726 KCl und 0,3472 NaCl wurden mit phosphorsaurem Kalk, freier Phosphorsäure, schwefelsaurer Magnesia und Eisenchlorid in eine Platinschale zusammengebracht; das Ganze wurde durch Zusatz von Salzsäure gelöst, eingedampft, mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser wieder gelöst, mit Barytwasser übersättigt u. s. w.

Ich erhielt auf diese Weise:

0,6187 Grm. KCl + NaCl; daraus 0,8903 Grm. KPtCl_2 ;

daraus berechnet:

0,2716 Grm. KCl und 0,3471 NaCl.

Nach dieser Methode habe ich nur die Alkalien in den *Samen der Gartenbohne* bestimmt. Dieselben wurden



mit destillirtem Wasser wiederholt gewaschen, getrocknet, grob zermahlen und nochmals bei 100° C. getrocknet. 165,21 Grm. des getrockneten Bohnenmehls wurden darauf in einer Platinschale verkohlt, mit Wasser extrahirt, nochmals geglüht u. s. w. Erst nach dreimaliger Extraction mit Wasser gelang es, bei beginnender Rothgluth eine vollkommen kohlenfreie Asche zu erhalten. Diese wurde mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis sie auf eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Silberlösung nicht mehr reagirte. Die vereinigten Wasserauszüge wurden auf 500 CC. verdünnt. 50 CC. von dieser Lösung gaben :

0,4777 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 1,5587 Grm. $\text{KPtCl}_3 = 0,4755 \text{ KCl}$.

Der ganze in Wasser unlösliche Theil der Asche wurde in Salzsäure gelöst. Nachdem die geringe in demselben enthaltene Menge Kieselsäure durch Eindampfen in einer Platinschale, Erwärmen auf ca. 150° C. u. s. w. vollständig abgeschieden worden, wurden in der oben angegebenen Weise die Alkalien bestimmt. Ich erhielt :

0,8628 Grm. $\text{KCl} + \text{NaCl}$; daraus 2,7692 Grm. KPtCl_3 ;
daraus berechnet :

0,8448 Grm. KCl und 0,0180 NaCl .

Aus dem nach Abscheidung des Kaliumplatinchlorids erhaltenen Filtrate wurde das Platin durch Chlorammonium gefällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und mit Wasser aufgenommen. Da hierbei ein wenig Platinschwamm zurückblieb, so wurde nochmals filtrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale eingedampft, geglüht und gewogen. Ich erhielt :

0,0177 Grm. NaCl .

Um mich davon zu überzeugen, daß dieses Chlornatrium frei von alkalischen Erden sei, löste ich dasselbe wieder in etwas Wasser, dampfte mit Oxalsäure ein und glühte. Der geglühte Rückstand löste sich in Wasser fast vollkommen



klar wieder auf. Er war somit frei von Kalk, Magnesia oder Baryt. Die Lösung wurde nun nochmals mit Salzsäure eingedampft, um die Flammenreaction mit Alkohol vorzunehmen: ich erhielt die vollkommen reine gelbe Natronflamme. Es wurde darauf das Chlornatrium mit Platinchlorid versetzt, eingedampft und mit ein paar Tropfen Wasser und etwas Alkohol wieder gelöst. Es schied sich nur eine unwägbare geringe Menge Kaliumplatinchlorid am Boden der Platinschale ab.

Die gewogenen 0,0177 Grm. muß ich daher für nahezu reines Chlornatrium halten.

Selbstverständlicherweise waren alle bei der Analyse angewandten Reagentien auf ihre Reinheit geprüft worden: das Barytwasser erwies sich als frei von Alkalien, die Salzsäure, das Ammoniak und kohlensaure Ammon verdampften auf einem blanken Platinblech ohne Rückstand; eben so war auch nach dem Abrauchen des Chlorammoniums und der Oxalsäure kein Rückstand auf dem Platinblech bemerkbar; das Platinchlorid war vollkommen rein.

Wir sehen also, daß der Natrongehalt des löslichen Theiles der Bohnenasche allerdings ein sehr geringer ist. Die Differenz zwischen dem aus dem Kaliumplatinchlorid berechneten Chlorkalium und den gewogenen Chloralkalien ist ungefähr dieselbe, wie in den Bestimmungen Peligot's, aus welchen dieser den Schluß zog, die Bohnenasche sei frei von Natron.

Der Natrongehalt des unlöslichen Theiles der Asche aber ist nicht zu bezweifeln; er ist zwar gering, aber doch mit Sicherheit nachweisbar und quantitativ genau bestimmbar.

Es muß hierzu bemerkt werden, daß ich die Alkalien bloß in den Samen der Bohnen bestimmt habe, Peligot dagegen in der ganzen Pflanze. Da nun nach den bisherigen Analysen der Natrongehalt der übrigen Pflanzentheile größer



ist, als der der Samen, so hätte Peligot einen noch höheren Natrongehalt finden sollen, als ich. Andererseits aber ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Samen weit reicher an Phosphorsäure und ärmer an Kalk sind, als die übrigen Theile der Pflanze, daß daher beim Einäschern der letzteren die Bedingungen zur Bildung der Doppelphosphate des Natrons mit dem Kalk weit ungünstiger sind. Es könnte daher wohl sein, daß beim Einäschern der ganzen Pflanze der relative Natrongehalt des unlöslichen Theiles der Asche geringer und der Nachweis des Natron in demselben daher schwieriger ist, als in der Asche der Samen. Die phosphorsäurearmen Aschen sind jedoch meist reich an Kieselsäure, welche gleichfalls mit den Alkalien und alkalischen Erden unlösliche Doppelverbindungen eingehen kann. Es ist also unter *allen* Umständen unzulässig, die Alkalien bloß in dem löslichen Theile der Asche zu bestimmen.

In derselben Weise wie in der Asche der Bohnen habe ich den Alkaligehalt des *Klee's*, des *Wiesenheues*, der *Aepfel* und der *Erdbeeren* bestimmt. Nur wurde hier die Bestimmung in der vereinigten salzsauren und Wasserlösung nach vorhergegangener Abscheidung der Kieselsäure ausgeführt. Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

52,54 Grm. lufttrockenen *Wiesenheues* gaben $1,3305 \text{ KCl} + \text{NaCl}$;
daraus 4,2542 Grm. KPtCl_6 ;

daraus berechnet :

1,2978 Grm. KCl und 0,0327 NaCl.

Die nach der oben angegebenen Methode im Filtrate ausgeführte directe Bestimmung des NaCl ergab:

0,0323 Grm. NaCl.

Da diese nach dem Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure sich nicht klar wieder lösten, so wurde nochmals durch ein kleines Filter filtrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale mit Salzsäure eingedampft, gegläht und gewogen; ich erhielt:



0,0294 Grm. NaCl.

Diese zeigten die reine gelbe Natronflamme und hinterließen bei der Behandlung mit Platinchlorid und Alkohol nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

Auf 1000 Theile des lufttrockenen Heues kommen also:

15,61 Grm. KO und 0,297 NaO.

67,05 Grm. lufttrockenen *Kleeheues* *) gaben 2,1043 KCl + NaCl;
daraus 6,8295 KPtCl₃.

daraus berechnet:

2,0835 Grm. KCl und 0,0208 NaCl.

Die directe Bestimmung des NaCl im Filtrate ergab:

0,0192 Grm. NaCl;

nach dem Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure, nochmaliger Filtration u. s. w.:

0,0183 Grm. NaCl.

Diese zeigten die reine gelbe Alkoholflamme und lieferten bei der Behandlung mit Platinchlorid nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

Auf 1000 Theile lufttrockenen Kleeheues kommen also:

19,63 Grm. KO und 0,145 NaO.

49,265 Grm. bei 100° C. getrockneter *Aepfel*, welche vor dem Trocknen mit destillirtem Wasser wiederholt waren gewaschen worden, gaben:

0,8355 Grm. KCl + NaCl; daraus 2,7207 Grm. KPtCl₃.

Daraus berechnet:

0,8300 Grm. KCl und 0,0055 NaCl,

direct bestimmt:

0,0065 Grm. NaCl.

Dasselbe gab die reine gelbe Alkoholflamme und mit Platinchlorid nur eine Spur von Kaliumplatinchlorid.

1000 Grm. Trockensubstanz der Aepfel enthielten also:

10,64 Grm. KO und 0,070 NaO.

*) Dasselbe bestand nicht bloß aus Klee, sondern enthielt auch Gramineen u. s. w.



29,003 Grm. bei 100° C. getrockneter *Erdbeeren* gaben 1,0077 KCl + NaCl; daraus 3,2720 KPtCl₆.

Daraus berechnet:

0,9982 Grm. KCl und 0,0095 NaCl,

direct bestimmt:

0,0110 Grm. NaCl.

Die Prüfung auf die Flammenreaction und mit Platinchlorid ergab dasselbe Resultat, wie bei den früheren Bestimmungen.

1000 Theile Trockensubstanz der *Erdbeeren* enthalten also:

21,74 Grm. KO und 0,201 NaO.

Die beiden letzteren Früchte habe ich analysirt, um mich davon zu überzeugen, ob der Natrongehalt derselben wirklich ein so hoher ist, wie er nach der einzigen bisher ausgeführten Bestimmung angegeben wird. Richardson *) fand in den *Aepfeln* auf 1000 Theile Trockensubstanz 4,93 Grm. KO und 3,60 NaO. *Erdbeeren* auf 1000 Theile Trockensubstanz 7,15 Grm. KO und 9,66 NaO (l).

Ueber die Methode dieser Analyse findet sich keine Angabe.

Zur Bestätigung früherer Angaben über den bedeutenden Natrongehalt der *Runkelrüben* theile ich noch das Ergebniss der folgenden Bestimmung mit:

205,5 Grm. der *frischen Wurzeln* gaben 1,8885 KCl + NaCl; daraus 4,5645 KPtCl₆,

daraus berechnet:

4,28 pro Mille KO und 1,28 pro Mille NaO.

Ich bin weit entfernt davon, durch meine wenigen Analysen die Ansicht Peligot's, dafs es natronfreie Pflanzen giebt und dafs das Natron für den Lebensprocefs vieler Pflanzen entbehrlich sei, als widerlegt anzusehen. Eben so wenig aber kann ich diese Ansicht durch die Analysen Peligot's als erwiesen gelten lassen.

*) Thomas Richardson, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Vegetabilien, diese Annalen 67, Tabelle am Ende des Bandes.



Auch durch die Ergebnisse der „Wasserculturen“ scheint mir die Entbehrlichkeit des Natrons vorläufig noch keineswegs festgestellt zu sein. Unter allen Versuchen dieser Art sind meines Wissens die von Nobbe, Schröder und Erdmann *) die einzigen, bei denen die in der natronfreien Lösung gezogenen Pflanzen nach Beendigung des Versuches einer Aschenanalyse unterworfen wurden. Die genannten Forscher aber fanden in den von ihnen gezogenen Pflanzen eine quantitativ sehr wohl bestimmbare Menge Natron**), und geben die Möglichkeit zu, daß ihre Salzlösungen nicht vollkommen natronfrei gewesen seien***). Dasselbe muß auch für alle anderen Versuche schon aus dem Grunde zugegeben werden, weil die Pflanzen in Glasgefäßen gezogen wurden. Die That- sache, daß in den Versuchen Nobbe's die Pflanzen trotz des jedenfalls geringen Natrongehaltes der Nährsalzlösung dennoch eine quantitativ bestimmbare Menge dieser Base aufgenommen hatten, scheint mir eher für als gegen die physiologische Wichtigkeit des Natrons zu sprechen.

Die *Möglichkeit* muß jedenfalls Jeder zugeben, daß ein im Organismus constant vorkommender Stoff, selbst wenn er immer nur in äußerst geringer Menge angetroffen wird, dennoch eine wichtige Rolle spielt und für den Lebensproceß unentbehrlich ist. Ich habe im Gesamtorganismus eines jungen Kaninchens (105 Grm. schwer) nur 0,0066, in dem einer jungen Katze (182 Grm.) 0,0122 Grm. Eisenoxyd gefunden. Wer wollte daraus den Schluß ziehen, das Eisen sei für den animalischen Lebensproceß von keiner Bedeutung!?

Dorpat, den 16. Februar 1874.

*) Landw. Versuchsstationen **13**, 321.

**) A. a. O. 383, 384, 418, 419 und 420.

***) A. a. O. 384.



Ueber Oxysulfobenzid und einige neue Derivate desselben;

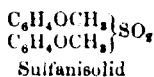
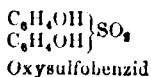
von Dr. J. Annaheim.

(Eingelaufen den 23. December 1873.)

In diesen Annalen **74**, 311 giebt Cahours Kenntniss von einer Substanz, dem Sulfanisolid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2$, über die im Allgemeinen bis auf heute wenig mehr bekannt geworden ist, als was der Entdecker derselben bereits mitgetheilt hat, nämlich dafs sie bei der Destillation von rauchender Schwefelsäure in abgekühltes Anisol sich bildet, dafs sie sich in Aether und Weingeist löst, schmilzt und sublimirt und dafs sie endlich mit Schwefelsäure Anisolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ liefert. Ueber ihr Verhalten zu den Halogenen, zu Salpetersäure u. s. w. wissen wir hingegen nichts, trotzdem von der Muttersubstanz, dem Anisol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$), zahlreiche Abkömmlinge bekannt sind. Ich hatte mir nun vorgenommen, diese Lücke auszufüllen, und es handelte sich zunächst um die Beschaffung des nöthigen Materials.

Ich habe genau nach den von Cahours gegebenen Vorschriften gearbeitet, das Verfahren wurde auch nach verschiedenen Richtungen abgeändert, allein bei all' meinen Anstrengungen erhielt ich nicht eine Spur der gewünschten Substanz. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als auf andere Methoden zur Darstellung des Sulfanisolids zu denken.

Vergleicht man nun die Formel des Sulfanisolids mit derjenigen des Oxysulfobenzids, so findet man



sofort, dafs eine nahe Beziehung zwischen diesen beiden Sub-



stanzen bestehen muß und daſs Sulfanisolid nichts anderes sein kann, als ein Oxysulfobenzid, worin die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch das Radical Methyl CH_3 ersetzt sind.

Ohne sofort auf die specielle Beschreibung der angestellten Versuche einzugehen, theile ich jetzt schon mit, daſs die erhaltenen Resultate obige Auffassung vollkommen bestätigen, daſs sich durch Einführung verschiedener Alkoholradicale auf dem noch zu beschreibenden Wege beliebig viele Verbindungen herstellen lassen, und gehe nun über zur Darstellung von Oxysulfobenzid.

1. Darstellung von Oxysulfobenzid und Phenoltrisulfosäure.

Das Oxysulfobenzid erhält man nach L. Glutz (diese Annalen **147**, 52), indem man 3 Theile englische Schwefelsäure mit 2 Theilen chemisch reinen Phenols mischt und die Mischung 3 bis 4 Stunden im Oelbad auf 160° erhitzt, worauf sich beim Eingieſsen der erkalteten Masse in wenig Wasser das Oxysulfobenzid krystallinisch ausscheidet.

Bei mehreren auf diese Weise angestellten Versuchen machte ich die Beobachtung, daſs sich unter Umständen kein Oxysulfobenzid ausscheidet und daſs im Allgemeinen die Ausbeute auffallend gering ist. Diefs veranlafste mich schon früher (Journal für pract. Chemie, 1870, 14), das von Glutz angegebene Verfahren in der Weise abzuändern, daſs gleiche Theile englische Schwefelsäure und Phenol 5 bis 6 Stunden lang auf 190 bis 195° erhitzt wurden, wobei sich die Masse tief dunkelroth färbt und aus der sich durch Eingieſsen in wenig Wasser etwa 20 pC. vom Gewicht des angewandten Phenols Oxysulfobenzid ausscheidet, während Glutz nur 10 bis 12 pC. erhielt. Während mich damals dieses Resultat ziemlich befriedigte und ich glaubte es allgemein empfehlen zu können, machte ich leider seither wieder die Erfahrung, daſs es Umstände giebt, unter denen sich absolut kein Oxy-



sulfobenzid ausscheidet, und ich war deshalb genöthigt, mich aufs Neue mit der Frage über die Herstellung des Oxysulfobenzids zu beschäftigen.

Zunächst handelte es sich darum, zu erfahren, wie verhält sich Oxysulfobenzid zu concentrirter Schwefelsäure. Glutz giebt an, dafs sich beim Erwärmen der Mischung beider Substanzen vermuthlich Oxyphenylschwefelsäure und Oxyphenylendisulfosäure bilde, oder richtiger gesagt (Kekulé, Zeitschrift für Chemie 1867, 197) Phenolmonosulfosäure und Phenoldisulfosäure. Eine Barytbestimmung des dargestellten Salzes hatte ihm 23 pC. Baryum ergeben.

Phenolmonosulfosaures Baryum verlangt 28,36 pC. und phenoldisulfosaures Baryum 35,21 pC. Baryum, oder, wenn man annimmt, wie Glutz gethan hat, wofür aber keine That-sachen sprechen, es sei vielleicht in der Phenoldisulfosäure nur die Hälfte des vertretbaren Wasserstoffs durch Baryum ersetzt, also eine Art saures Salz, 21,30 pC. Wenn nun auch ohne Weiteres zugegeben werden mufs, dafs sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxysulfobenzid nicht leicht etwas anderes bilden kann, als irgend eine Phenolsulfosäure, so weichen die von Glutz gefundenen Zahlen doch so sehr von den berechneten ab, dafs mindestens eine Controle nöthig schien.

Zu dem Zwecke wurden 50 Grm. Oxysulfobenzid mit 150 Grm. rauchender Schwefelsäure zusammengebracht und etwa 1 bis 2 Stunden im Oelbad auf 180 bis 190° erhitzt. Die Mischung färbt sich allmähig ziemlich dunkel und entwickelt gegen das Ende etwas schweflige Säure. Nach theilweisem Erkalten wird die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie sich klar löst und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und sogleich abfiltrirt. Sofort nach dem Filtriren und theilweise schon während desselben scheiden sich aus der noch warmen Lösung auf der Oberfläche und auf 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 Blick den Eindruck macht, als hätte man es mit schwefelsaurem Baryum zu thun.

Beim Verbrennen von etwas Substanz auf dem Platinblech überzeugte ich mich aber sofort, daß hier eine organische Verbindung vorlag. Dieselbe wurde hierauf in mehrere kleine Portionen getheilt und jede einzeln für sich im Reagirrohr in stark siedendem Wasser gelöst und möglichst rasch abfiltrirt. Aus der Gesamtflüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine glänzende tafelförmige prismatische Krystalle von sehr charakteristischer Gestalt aus. Dieselben wurden nach dem soeben mitgetheilten Verfahren noch 2 bis 3 mal umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und endlich der Analyse unterworfen.

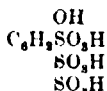
- I. 0,3766 Grm. Substanz (erste Krystallisation) auf 180° erhitzt, haben abgegeben 0,056 Wasser, und beim Erhitzen mit Schwefelsäure ergeben 0,2096 schwefelsaures Baryum = 0,12324 Baryum.
- II. 0,5462 Grm. Substanz (zweite Krystallisation) auf 180° im Luftbad erhitzt haben abgegeben 0,0800 Wasser, und mit Schwefelsäure behandelt geliefert 0,3058 BaSO_4 = 0,1798 Ba.
- III. 0,405 Grm. auf 180° erhitzt haben abgegeben 0,0584 H_2O .

Die Formel		Gefunden		
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Ba} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3 \\ \text{SO}_3\text{Ba} + 10\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3\text{Ba} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3 \\ \text{SO}_3 \\ \text{OH} \end{array}$				
	verlangt	I.	II.	III.
Ba_2	32,80	32,72	32,91	—
$10\text{H}_2\text{O}$	14,36	14,86	14,64	14,41

Diese Zahlen stimmen so genau mit der Formel des phenoltrisulfosauren Baryums überein, daß wenn auch eine Bestimmung des Schwefels und des Kohlenstoffs nicht vorliegt,



die bisher aus Mangel an Material nicht möglich war, an der Existenz dieser interessanten Verbindung, der *Phenoltrisulfosäure*,



über die meines Wissens bis auf heute noch nichts veröffentlicht worden, nicht mehr gezweifelt werden kann.

Der so eben beschriebene Versuch wurde mit denselben Quantitäten Oxysulfobenzid und Schwefelsäure und in derselben Weise wiederholt und in Bezug auf die Phenoltrisulfosäure genau die gleichen Resultate erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß genannte Verbindung schon direct bei der Einwirkung von Phenol auf rauchende Schwefelsäure sich bildet, ja daß sie vielleicht schon oft in Händen von Chemikern gewesen ist, aber in Folge der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes sich der Beobachtung entzogen hat.

In der Voraussicht, daß sich von dieser neuen Verbindung zahlreiche Abkömmlinge darstellen lassen, daß vielleicht durch Schmelzen mit Kalihydrat ein Körper von der Formel



erhältlich ist, schien es geboten, die Phenoltrisulfosäure etwas weiter zu untersuchen. Allein weil einerseits der Zweck meiner Arbeit mehr nach einer andern Seite hin gerichtet ist, andererseits weil es mir momentan am nothwendigen Material fehlt und mir meine amtliche Stellung nicht erlaubt, mich ununterbrochen mit demselben Gegenstand abzugeben, bin ich genöthigt, in Bezug auf genannten Körper mich auf das bis dahin Mitgetheilte zu beschränken, und hoffe, später Ausführlicheres mittheilen zu können *).

*) Obige Zeilen waren bereits niedergeschrieben und ihrem Hauptinhalte nach in den Berichten der deutschen chemischen Gesell-



Was nun die weitere Untersuchung der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Oxysulfobenzid erhaltenen

schaft **B**, 1306 veröffentlicht worden, als mir am 1. December 1873 von C. Sennhofer aus Innsbruck eine Abhandlung über Phenoltrisulfosäure zugeschiedt wurde, die seither in diesen Annalen **170**, 110 erschienen ist.

So weit nach dem bis jetzt Vorliegenden eine Vergleichung der beiderseitig erhaltenen Resultate möglich ist, stimmen unsere Angaben über Phenoltrisulfosäure insofern mit einander überein, als von beiden Seiten das Barytsalz sehr schwerlöslich gefunden wurde, weichen aber darin von einander ab, daß das Barytsalz von C. Sennhofer weniger Krystallwasser enthält, als das meinige.

Woher diese Unterschiede kommen, vermag ich einstweilen nicht zu entscheiden, vielleicht liegen verschiedene Modificationen derselben Säure vor.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, die Phenoltrisulfosäure direct durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenol darzustellen, und die bisher erhaltenen Resultate sind insofern von Interesse, als durch dieselben die Existenz einer *Phenoltetrasulfosäure* angezeigt erscheint. Es wurden nämlich 125 Grm. chemisch reines Phenol mit 500 Grm. rauchender Schwefelsäure gemischt und im Oelbad etwa 2 bis 3 Stunden auf 190 bis 200° C. erhitzt. Die Masse bräunt sich sehr stark und entwickelt bedeutend schweflige Säure. Nach dem Erkalten wurde mit BaCO_3 neutralisirt und abfiltrirt. Da das Barytsalz der Phenoltrisulfosäure in Wasser fast unlöslich ist, so lag der Gedanke sehr nahe, es möchte die Hauptmenge des genannten Salzes verunengt mit BaSO_4 sich im Rückstand befinden, der bei der Neutralisation entsteht. Das dabei erhaltene Filtrat, das der Hauptsache nach nur aus phenoldisulfosaurem Baryum bestehen konnte, wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt, der Rückstand hingegen einige Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen und nachher mit 15 Grm. K_2CO_3 längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim Abdampfen auf der Oberfläche eine Menge kleiner weißer Krystalle ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem aber leicht löslich waren. Dieselben wurden aus Wasser dreimal umkrystallisirt und erwiesen sich unter dem Mikroskop als bestehend aus kleinen, durchaus gleichartigen, stumpfen, ortho- oder klinorhombischen Pyramiden.

Eine dreimalige Kaliumbestimmung des entwässerten Salzes hatte ergeben I 28,07, II 28,07 und III 27,49 pC. Kalium (I und II dieselbe Krystallisation, III nachdem noch einmal umkrystallisirt



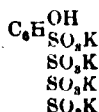
Producte anbetrifft, so wurde die bei obigen Versuchen erhaltene Mutterlauge weiter abgedampft, und daraus ein zweites, in prachtvollen prismatischen Krystallen anschliessendes Barytsalz erhalten. Dasselbe wurde mit einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Kalium gekocht und so das Kaliumsalz dargestellt, das in ausgezeichneten durchsichtigen glänzenden prismatischen Krystallen anschofs. Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen. Dasselbe hat ergeben :

0,5562 Grm. Substanz bei 160° getrocknet haben abgegeben 0,0292 Wasser und mit Schwefelsäure erhitzt geliefert 0,280 K_2SO_4 = 0,1256 Kalium.

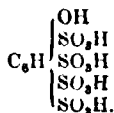
Die chemische Formel

	OH	
	$C_6H_5SO_3K, H_2O$	
	SO_3K	
	verlangt	gefunden
K_2	22,45	22,58
H_2O	5,17	5,25.

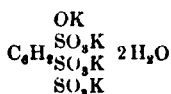
war). Diese Zahlen stimmen mit der Formel des phenoltetrasulfosauren Kaliums



welches 27,61 pC. Kalium verlangt, in einer solchen Weise überein, daß dadurch die Existenz der Phenoltetrasulfosäure angezeigt erscheint



Aus der Mutterlauge schieden sich durch weiteres Eindampfen eine Menge Krystallnadeln aus, die möglicherweise das von C. Sennhofer beschriebene basische phenoltrisulfosaure Kalium sein können.



Durch diese kurzen Notizen, die durch spätere Untersuchungen bestätigt und ergänzt werden sollen, mögen einstweilen meine Prioritätsrechte bezüglich der Phenoltetrasulfosäure gewahrt bleiben.



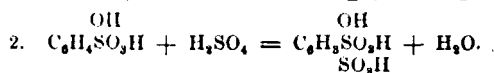
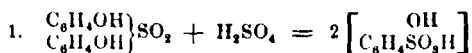
Bei der Einwirkung von 150 Grm. rauchender Schwefelsäure auf 50 Grm. Oxysulfobenzid bei 180 bis 190° Hitze bildet sich also Phenoldisulfosäure und Phenoltrisulfosäure.

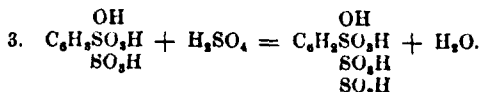
Um zu erfahren, wie sich englische Schwefelsäure zu Oxysulfobenzid verhält, wurden 20 Grm. der letzteren Substanz mit einem Ueberschufs der ersteren gemischt und etwa 1 bis 2 Stunden im Oelbad auf 180 bis 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wieder mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und mit kohlensaurem Kalium gekocht und so das Salz der letzteren Base dargestellt. Die mikroskopische Untersuchung und eine Kalibestimmung haben ergeben, dafs sich Paraphenolmono- und Phenoldisulfosäure gebildet hatte.

Endlich wurde noch ein letzter Versuch ausgeführt, um zu erfahren, wie sich die beiden Körper in niederer Temperatur verhalten, indem 20 Grm. Oxysulfobenzid mit einem Ueberschufs englischer Schwefelsäure gemischt und längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt wurden.

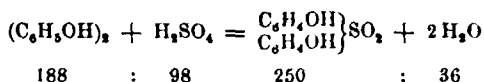
Aus der mit Wasser verdünnten angesäuerten Lösung liefs sich mit Aether noch eine bedeutende Quantität unveränderten Oxysulfobenzids ausziehen, so dafs daraus hervorgeht, dafs bei der Siedetemperatur des Wassers Oxysulfobenzid nur unvollständig angegriffen wird.

Fassen wir nun endlich die Resultate der sämtlichen bis dahin angestellten Versuche zusammen, so geht daraus hervor, dafs Oxysulfobenzid in höherer Temperatur von concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, und zwar in der Weise, dafs sich je nach Umständen Phenolmonosulfosäure, Phenoldisulfosäure oder Phenoltrisulfosäure bildet nach den Gleichungen :





Und für die Darstellung des Oxysulfobenzids folgt die praktische Regel, daß jeder Ueberschuß von Schwefelsäure vermieden werden muß und daß voraussichtlich die genannte Verbindung sich einfach nach der Gleichung bildet :



In der That haben hierüber angestellte Versuche ergeben, daß obige Auffassung die richtige ist, und nach meinen zahlreichen Erfahrungen verfährt man nun zur Darstellung des Oxysulfobenzids am besten in folgender Weise.

Chemisch reines Phenol und rauchende Schwefelsäure werden im Verhältniß obiger Gleichung, d. i. 188 Phenol und 98 Schwefelsäure, oder in runden Zahlen 2 : 1, in einem offenen Kolben gemischt und im Oelbad 3 bis 5 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. Bei dieser Temperatur gelangt die Mischung allmählig in's Sieden, färbt sich nach und nach tief dunkelroth, aber ohne irgend welche Spur von Verkohlung oder nennenswerther Entwicklung von schwefliger Säure zu zeigen, und stößt beim Umschütteln, das sehr häufig wiederholt werden muß, gewaltig Wasserdämpfe aus. Läßt man die Masse im Oelbad erkalten, so schießen lange Krystallnadeln an, und der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einem großen Krystallklumpen, der sich in dieser Form sehr schwierig herausbringen läßt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, thut man am besten, die noch warme zähflüssige Masse in wenig Wasser zu gießen, wobei man die Vorsicht anwendet, daß man mit dem weiteren Zugießen wartet, bis die ersten Antheile, die man mit einem Holz- oder Glasstab an den Wänden des Gefäßes reibt, in eine Krystallmasse verwandelt sind.



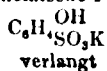
Die Ausbeute an Oxysulfobenzid ist bei dieser Methode eine ganz vorzügliche. Bei drei in dieser Weise angestellten Versuchen wurden aus je 700 Grm. Phenol und 350 rauchender Schwefelsäure 445 Grm. Oxysulfobenzid erhalten, d. h. 63,5 % vom Gewicht des angewandten Phenols. Hätte man es in der Gewalt, die beiden wirksamen Substanzen genau in der berechneten Menge zusammen zu bringen, würde man dieselben vielleicht in einem Glasrohr eingeschmolzen auf 180° erhitzen, so wäre voraussichtlich die theoretische Ausbeute erhältlich.

Es schien mir noch von Interesse, zu erfahren, was sich bei dem Proceß neben Oxysulfobenzid gebildet hatte.

Das schwach-röthliche Filtrat wurde deshalb mit BaCO₃ neutralisirt, filtrirt, abgedampft und das Barytsalz mit kohlensaurem Kalium zersetzt. Das Kalisalz krystallisirte in wohl ausgebildeten sechsseitigen länglichen Tafeln, die, wie die Untersuchung ergeben hatte, kein Krystallwasser enthalten. Dasselbe wurde einige Male umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,8106 Grm. ergaben mit Schwefelsäure behandelt 0,333 schwefelsaures Kalium = 0,14948 Kalium.

Die chemische Formel



	verlangt	gefunden
K	18,43	18,43

d. h. es hat sich Paraphenolsulfosäure gebildet.

Um zu erfahren, ob vielleicht noch Metaphenolmonosulfosäure vorhanden sei, wurde, nachdem das Salz der Parasäure abgeschieden war, die Mutterlauge weiter eingedampft, allein immer die charakteristischen sechsseitigen länglichen Tafeln des paraphenolsulfosauren Kaliums erhalten. Endlich wurde ein Theil des Kalisalzes noch mit Kaliumhydroxyd in einer Silberschale geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Aether extrahirt und abdestillirt. Es blieben einige schwach gelblich gefärbte Oeltropfen zurück, die auf

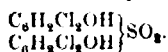


der Zunge süßlich - bitter schmecken, mit Ammoniak sich röthlich färben und in wässriger Lösung mit Bromdämpfen übergossen feine weisse Krystallnadeln absetzen alles Eigenschaften, welche als charakteristisch für Resorcin angegeben werden, das sich beim Schmelzen von paraphenolsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat bildet.

Was nun endlich die Reinigung des Oxysulfobenzids anbelangt, so kann man im Allgemeinen in der von Glutz angegebenen Weise verfahren, wobei man allerdings kein weisses Product erhält. Handelt es sich aber darum, auch die letzten Spuren des anhängenden röthlichen Farbstoffs zu entfernen, so verfährt man am besten in folgender Weise. Das Rohmaterial wird mit Wasser ausgekocht, das Oxysulfobenzid löst sich und ein dunkelroth gefärbtes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, bleibt zurück. Diese Operation wird mit den ausgeschiedenen Krystallen noch einmal wiederholt und endlich eine grössere Menge in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Oxysulfobenzid aus und der grösste Theil des Farbstoffs bleibt in Lösung. Werden die ausgeschiedenen Krystalle noch einmal in siedendem Wasser gelöst, so erhält man das Oxysulfobenzid in absolut rein weissen, glänzenden, halb Zoll langen prismatischen Krystallnadeln, die bei 239° C. schmelzen.

Nach diesen Erörterungen glaube ich die Frage über die beste Methode der Darstellung des Oxysulfobenzids als ziemlich erledigt ansehen zu dürfen und gehe nun über zur Beschreibung der einzelnen Derivate desselben.

2. *Tetrachloroxysulfobenzid,*



Behandelt man Oxysulfobenzid mit Salzsäure und chloresurem Kalium, so entsteht neben verschiedenen chinonartigen



Zersetzungsproducten, unter denen namentlich Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$ nachgewiesen wurde, oben genannte Verbindung. Zu ihrer Darstellung verfährt man in folgender Weise.

Ein inniges Gemenge von 1 Theil Oxysulfobenzid und 2 Theilen chlórsaurem Kalium, beide vorher zusammen fein pulverisirt, wird in einem geräumigen Kolben allmählig mit der 120 bis 150fachen Menge Salzsäure übergossen. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth und auf dem Boden des Kolbens bildet sich eine röthlichbraune Masse. Nach ungefähr einer Stunde ist die Operation vollendet. Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand anfangs mit kaltem, dann mit warmem Wasser und endlich mit kaltem Alkohol aus. Es bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die aus Tetrachloroxysulfobenzid besteht.

Zur Reinigung löst man dasselbe in heissem Alkohol, filtrirt ab und setzt der Lösung das gleiche Volumen siedenden Wassers zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in Form weisser langer nadelförmiger Krystalle ab, die, noch zwei- bis dreimal umkrystallisirt, genügend rein zur Analyse sind. Läßt man die alkoholische Lösung ohne Zusatz von Wasser etwa 12 Stunden stehen, so erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von grossen perlmutterglänzenden Prismen. Die so dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0,456 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben 0,6227 CO_2 , entsprechend 0,1696 C, und 0,0742 H_2O , entsprechend 0,00824 H.
- II. 0,6325 Grm. Substanz mit Salpetersäure und Kaliumbichromat im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt ergaben 0,374 $BaSO_4$, entsprechend 0,0513 S.
- III. 0,4497 Grm. Substanz mit Kalk geglüht ergaben 0,6762 $AgCl$, entsprechend 0,1629 Cl.



Die Formel			gefunden		
$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$					
verlangt			I.	II.	III.
C ₁₂	144	37,11	37,23	—	—
H ₂	6	1,54	1,80	—	—
S	32	8,24	—	8,11	—
Cl ₄	142	36,59	—	—	36,66
O ₄	64	—	—	—	—
388.					

Je nach seiner Darstellung erhält man das Tetrachloroxysulfobenzid in Form von kurzen, dicken, perlmutterglänzenden Prismen, oder als weisse lange Krystallnadeln. Es ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich hingegen in Aether, Benzol und heissem Alkohol, ebenso in caustischen und kohlensauen Alkalien, aus denen es die Kohlensäure austreibt. Die dadurch entstehenden Salze sind noch nicht weiter untersucht. Bei 288 bis 289° schmilzt es zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu langen Krystallnadeln.

Die Ausbeute an Tetrachloroxysulfobenzid ist bei der so eben angegebenen Methode im Allgemeinen eine sehr geringe zu nennen, indem das Oxysulfobenzid durch das nascenten Chlor leicht zu stark angegriffen und in chinonartige Körper übergeführt wird. Um zu erfahren, was sich als Nebenproduct noch gebildet hatte, wurde der mit kaltem Alkohol erhaltene Auszug abdestillirt und ein dunkles Oel erhalten, das allmählig erstarrte.

Durch Sublimation wurde daraus eine bedeutende Menge eines goldgelben Körpers in rhombischen Blättchen erhalten. Derselbe war in Kalilauge löslich und aus der Lösung schieden sich bald lange dunkelgefärbte Krystallnadeln aus (Chloranilsaures Kalium). Eine Chlorbestimmung des gelben sublimirten Körpers hat folgende Zahlen ergeben :



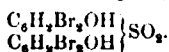
0,074 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem salpetersaurem Silber nach Carius im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, lieferten 0,1995 AgCl, entsprechend 0,04239 Chlor.

Die chemische Formel des Tetrachlorchinons $C_6Cl_4O_2$

		verlangt	gefunden
C ₆	72	—	—
Cl ₄	142	57,72	57,27
O ₂	32	—	—
	246		

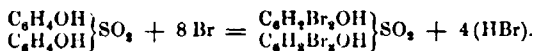
somit zu den jetzt schon zahlreichen eine neue Bildungsweise dieses Körpers.

3. Tetrabromoxysulfobenzid.



Diese der so eben beschriebenen vollkommen analoge Verbindung kann nach zwei Methoden erhalten werden.

1. Eine abgewogene Menge Oxysulfobenzid wird in einem entsprechenden Kölbchen ohne Weiteres mit der berechneten und gemessenen Menge Brom übergossen und fortwährend herumgeschüttelt. Es beginnt sofort eine lebhaft Gasentwicklung von Bromwasserstoffsäure, das Oxysulfobenzid löst sich auf und in wenigen Minuten ist die Reaction, die nach beistehender Gleichung verläuft, vollendet :

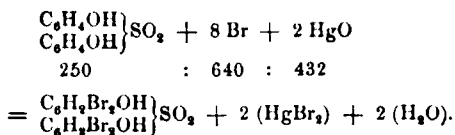


Das überschüssige Brom und die Bromwasserstoffdämpfe werden durch Erhitzen im Wasserbade verjagt, die festgewordene Masse mit Wasser ausgekocht und endlich in Alkohol gelöst.

Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Tetrabromoxysulfobenzid in kurzen, dicken, klinorhombischen Prismen aus. Versetzt man die Lösung sofort mit Wasser, so fällt ein Theil in ölförmigen Tropfen nieder, die in kurzer Zeit erstarren, ein anderer Theil in feinen mikroskopischen Nadeln.



2. Die Verbindung kann auch erhalten werden nach der von Hlasiwetz (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 551) für die Jodsubstitutionsproducte angegebenen Methode mit Brom und Quecksilberoxyd in alkoholischer oder wässriger Lösung nach der Gleichung:



Zum Versuch wurden 75 Grm. Oxysulfobenzid mit der durch die Gleichung ausgedrückten nöthigen Menge Quecksilberoxyd zusammengerieben, in einen Kolben gebracht, mit Wasser übergossen und allmählig die berechnete Menge Brom zugesetzt, wobei eine ziemliche Erwärmung stattfand und eine Braunfärbung eintrat. Nach Vollendung der Reaction, die etwa eine Viertelstunde dauerte, wurde das Ganze mit Wasserdämpfen destillirt, weil nach der dunklen Färbung und dem Geruch zu schliessen war, daß sich wieder chinonartige Körper gebildet hatten. In dem Destillat fanden sich erstens ein gelber ölförmiger Körper, der in kurzer Zeit erstarrte (Bromanil?); zweitens schied sich bald eine Menge feiner, weißer, fadenförmig verschlungener Krystalle aus, und endlich färbte sich das anfangs vollkommen farblose Destillat in kurzer Zeit tief weinroth und liefs bis den andern Morgen einen braunen, harzartigen Körper fallen.

Ein in gleicher Weise mit gasförmigem Chlor statt mit Brom ausgeführter Versuch ergab im Wesentlichen dieselben Resultate; wiederum erschien jener fadenförmig krystallisirende weißse Körper, der schmilzt, wieder krystallinisch erstarrt, und, wie eine vorläufige Untersuchung ergab, keinen Schwefel, wohl aber Chlor resp. Brom enthielt. Allein die Ausbeute an allen diesen Destillationsproducten war so gering, daß an eine genauere Untersuchung nicht gedacht werden konnte, und es

müssen zuerst später die näheren Bedingungen ihrer Entstehung festgestellt werden. Die Hauptmasse der Substanz befand sich noch im Destillationskolben, theils in Lösung, theils in fester Form. Es wurde abfiltrirt und der Rückstand zur Entfernung des Bromquecksilbers und des Quecksilberoxyds mit kohlensaurem Natrium ausgekocht. Das Tetrabromoxysulfobenzid löste sich auf und konnte nachher als eine noch ziemlich dunkelgefärbte Masse mit Salzsäure wieder ausgefällt werden. Zur Reinigung wurde sie etwa 2 bis 3 Mal mit Alkohol umkrystallisirt, getrocknet und nachher der Analyse unterworfen.

I. 0,318 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben 0,304 CO_2 , entsprechend 0,0829 C, und 0,0385 H_2O , entsprechend 0,0042 H.

II. 0,433 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt ergaben 0,5789 AgBr, entsprechend 0,2463 Br.

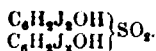
Die Formel			gefunden	
$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{OH} \end{array} \right\} \text{SO}_2$				
verlangt			I.	II.
C_{12}	144	25,44	26,06	—
H_6	6	1,06	1,32	—
Br_4	320	56,53	—	56,89
O_4	64	—	—	—
S	32	—	—	—
	566.			

Tetrabromoxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in heissem Aethyl- und Amylalkohol, caustischen und kohlensauren Alkalien; die dadurch entstehenden Salze sind in Wasser und Alkohol löslich und konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Auf 278 bis 279° erhitzt schmilzt es unter ziemlich starker Bräunung.

Zur Darstellung verfährt man am besten nach der ersten Methode, und zwar sowohl wegen der größeren, ja sogar theoretischen Ausbeute und dem viel reineren Product.



4. Tetrajodoxysulfobenzid.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 12,5 Grm. chemisch reines Oxysulfobenzid mit 51 Grm. Jod gemischt, in Alkohol gelöst und der Lösung auf einmal 30 Grm. gefälltes Quecksilberoxyd zugesetzt. Es erfolgt eine schwache Wärmeentwicklung, das Jod verschwindet, rothes und gelbes Quecksilberjodid kommen zum Vorschein und das Ganze verwandelt sich ungefähr innerhalb 10 Minuten in einen dicken Brei. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Masse zuerst einige Mal mit Alkohol und nachher mit Aether ausgewaschen und endlich mit kohlensaurem Kalium gekocht und abfiltrirt. Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure das Tetrajodoxysulfobenzid in weissen amorphen Flocken ab.

Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, noch einmal in reinem kohlensaurem Natrium gelöst, mit HCl ausgefällt, sorgfältig gewaschen und endlich der Analyse unterworfen.

- I. 0,4364 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt haben ergeben 0,5593 AgJ, entsprechend 0,29377 J.
- II. 0,419 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt und nachher mit BaCl₂ gefällt, haben ergeben 0,13534 BaSO₄, entsprechend 0,01858 S.

Die chemische Formel

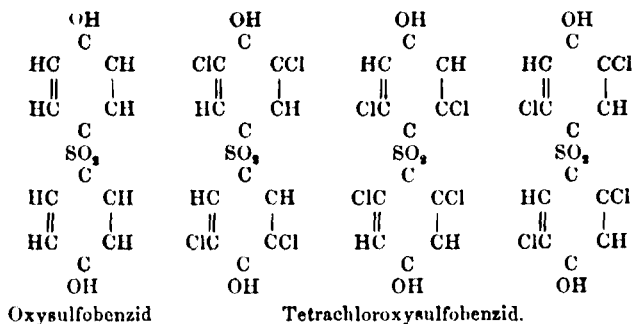
		gefunden	
		I.	II.
	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_4\text{OH} \end{matrix} \text{SO}_2$		
	verlangt		
J ₄	67,37	67,31	—
S	4,24	—	4,43.

Tetrajodoxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fast nur spurweise löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, aus welchen es in feinen mikroskopischen Krystallnadeln sich

ausscheidet; leicht löslich hingegen ist es in caustischen und kohlensauen Alkalien. Bei ungefähr 260 bis 270° schmilzt es und zersetzt sich sofort.

Bei den bisher mitgetheilten Verbindungen wurde versucht, diejenigen Wasserstoffatome im Benzolkern, die direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, zu substituiren. Welche Stellung den einzelnen Chlor-, Brom- und Jodatomen zukommt, ist aus den bisher bekannten Thatsachen noch nicht mit Sicherheit zu schliessen, aber jedenfalls läßt sich vermuthen, aus Gründen, die später noch angeführt werden sollen, dafs sie gleichmäfsig in beiden Benzolkernen vertheilt sind.

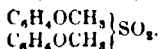
Hat das Oxysulfobenzid, wie ich später versuchen werde nachzuweisen, beistehende Formel, so sind unter andern folgende Isomeren möglich:



Welche von den möglichen Formeln die richtige ist, muß erst durch später noch anzustellende Versuche ermittelt werden.

In den nachfolgenden Verbindungen ist nun der Wasserstoff des Hydroxyls, theilweise auch der mit dem Kohlenstoff verbundene, substituiert.

5. Methyloxysulfobenzid,



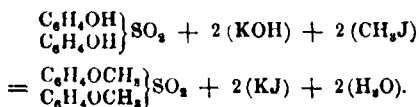
Behandelt man Phenolkalium mit Jod-Methyl-, -Aethyl oder -Amyl, so entstehen, wie von Cahours und Anderen nachge-



wiesen wurde, die Anisole, d. h. Phenole deren Hydroxylwasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, und es liefs sich daher mit ziemlicher Sicherheit erwarten, dafs dieselbe Reaction auch hier zu Resultaten führen mufste.

Das Methyloxysulfobenzid erhält man, indem die äquivalenten Mengen Oxysulfobenzid, Kalihydrat und Jodmethyl in Alkohol gelöst und ungefähr eine Stunde im Wasserbad mit aufrechtstehendem Kühler gekocht werden.

Die Reaction verläuft einfach nach der Gleichung



Schon während des Kochens scheidet sich das gebildete Jodkalium an der Gefäfswand ab, und beim Erkalten, falls nicht zu viel Alkohol genommen wurde, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Methyloxysulfobenzid. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und kaltem Alkohol ein wenig ausgewaschen und nachher aus siedendem Alkohol ein oder zwei Mal umkrystallisirt, und die Substanz ist zur Analyse rein. Dieselbe hat folgende Zahlen geliefert:

0,3244 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, haben geliefert 0,7226 CO₂, entsprechend 0,19707 C, und 0,1640 H₂O, entsprechend 0,1822 H.

Die chemische Formel

	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2$	
	verlangt	gefunden
C ₁₄	60,43	60,74
H ₁₄	5,03	5,61.

Methyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, caustischen und kohlen sauren Alkalien, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es in ausgezeichneten quadratischen dünnen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung oft in centimeterlangen, flachen, prismatischen Krystallen. Bei 130° C.

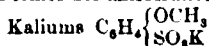


schmilzt und in höherer Temperatur sublimirt es in glänzenden Blättchen. Wie man aus der Formel ersieht, ist Methyloxysulfobenzid isomer mit dem von Cahours dargestellten Sulfanisolid und es fragt sich, ob vielleicht auch identisch. Die bisher angegebenen Eigenschaften stimmen vollkommen mit den vom Sulfanisolid bekannten überein (Schmelzpunkt des Sulfanisolids ist nirgends zu finden) und es ist nur noch zu untersuchen, wie sich die Verbindung zu Schwefelsäure verhält.

Zum Versuch wurden genommen 10 Grm. Methyloxysulfobenzid und 25 Grm. englische Schwefelsäure und im Oelbad etwa 1 Stunde auf 160 bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit BaCO_3 neutralisirt und abgedampft und aus einem Theil des Barytsalzes das Kalisalz dargestellt. Letzteres lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3346 Grm. Substanz (ohne Krystallwasser) ergaben mit Schwefelsäure behandelt 0,130 K_2SO_4 , entsprechend 0,05835 K.

Die Formel des anisolsulfosauren

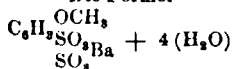


	verlangt	gefunden
Kalium	17,29	17,43.

Der andere Theil des Barytsalzes wurde noch einmal in Wasser gelöst und über Nacht stehen gelassen. Es bildete sich eine Krystaldecke und an derselben hingen einige grofse (bis 5 MM. lange, breite und hohe), farblose, durchsichtige, klinorhombische, dem Feldspath ähnliche Krystalle. Dieselben wurden sorgfältig gesammelt, zwischen Fließpapier abgepreßt, bei 70° getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,224 Grm. Substanz, im Luftbad bis 180° erwärmt haben abgegeben 0,035 Wasser und mit Schwefelsäure behandelt, 0,110 BaSO_4 geliefert, entsprechend 0,06467 Baryum.

Die Formel



	verlangt	gefunden
Ba	28,84	28,87
4 H ₂ O	15,15	15,18.



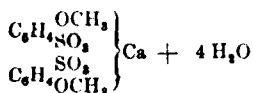
Aus dem Mitgetheilten geht somit hervor, dafs durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Methyloxysulfobenzid bei 160 bis 180° sich Anisolmono- und Disulfosäure bildet, und dafs somit Sulfanisolid und Methyloxysulfobenzid als identisch zu betrachten sind.

Endlich wurde noch das anisolmonosulfosaure Calcium, das bis dahin noch nicht beschrieben, dargestellt.

Das lufttrockene Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,134 Grm. Substanz im Luftbad bis 150° erhitzt haben abgegeben
0,020 Wasser und mit Schwefelsäure geliefert 0,0374 CaSO₄,
entsprechend 0,011 Calcium.

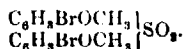
Die Formel



	verlangt	gefunden
Ca	8,23	8,20
4 H ₂ O	14,81	14,92.

Das anisolsulfosaure Calcium krystallisirt mit 4 Moleculen Krystallwasser in langen weissen glänzenden Krystallnadeln, verliert aber das Krystallwasser schon weit unter 100° und zerfällt im Vacuum über Schwefelsäure in ein weisses amorphes Pulver.

6. Bibrommethyloxysulfobenzid,



Diese Verbindung bildet sich einfach beim directen Ueber-giessen von trockenem Methyloxysulfobenzid mit einer abge-messenen Menge Brom.

Nachdem die Gasentwicklung, die anfangs ziemlich lebhaft ist, aufgehört hat, wird der zuerst ölförmige Körper mit Wasser, dem man etwas Natronlauge zusetzen kann, ausgewaschen und nachher ein bis zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.



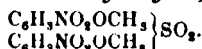
Die Analyse hat ergeben :

0,406 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt haben geliefert 0,579 CO_2 , entsprechend 0,1579 C, und 0,1155 H_2O , entsprechend 0,0128 H.

	Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \end{array} \right\} \text{SO}_2$	
	verlangt	gefunden
C_{14}	38,53	38,89
H_{12}	2,75	3,15.

Bibrommethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem, hingegen leicht in siedendem Alkohol, woraus es in blendend weissen Krystallblättchen erhalten wird. Schmilzt bei 166° . Es gelingt nicht, auch bei einem grossen Ueberschuss von Brom, eine Tetrabromverbindung zu erhalten.

7. Dinitromethyloxysulfobenzid,



Die Nitrirung von Methyloxysulfobenzid ist ausserordentlich leicht ausführbar. Uebergiessst man in einer Porcellanschale die trockene Verbindung mit rother rauchender Salpetersäure, so löst sich dieselbe sofort auf und bei gelindem Erwärmen ist die Reaction in wenigen Minuten vollendet und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Nitroproduct krystallinisch aus. Zur Entfernung der Salpetersäure wird auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und der trockene Rückstand in einem grossen Quantum siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich in feinen mikroskopischen Prismen aus.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,3926 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt, haben ergeben 0,6614 CO_2 , entsprechend 0,18038 C, und 0,124 H_2O , entsprechend 0,013777 H.

II. 0,4316 Grm. Substanz, mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzt, haben ergeben 0,266 BaSO_4 , entsprechend 0,03653 S.



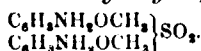
III. 0,3966 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom erhitzt, haben ergeben 27,2 CC. Stickstoff bei 11° C. und 717,5 MM. Barometerstand.

Die Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{OCH}_3 \end{matrix} \right\} \text{SO}_2$

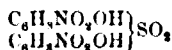
			gefunden		
		verlangt	I.	II.	III.
C ₁₄	168	45,65	45,94	—	—
H ₁₂	12	3,27	3,50	—	—
N ₂	28	7,60	—	7,70	—
O ₃	128	—	—	—	—
8	32	8,69	—	—	8,46
	368.				

Nitromethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol, spurweise löslich in siedendem Alkohol und schwer löslich in siedendem Eisessig. Aus den beiden letztgenannten Stoffen erhält man es in feinen mikroskopischen Prismen, die dem klinorhombischen System anzugehören scheinen. Schmilzt bei 214 bis 215°.

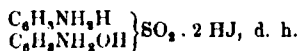
8. Diamidomethyloxysulfobenzid,



Es schien mir aus theoretischen Gründen von großem Interesse, zu erfahren, wie sich Dinitromethyloxysulfobenzid zu Reductionsmitteln verhält. Glutz hat nämlich Nitrooxysulfobenzid



mit Jodphosphor behandelt und will dabei eine Verbindung von der Zusammensetzung



jodwasserstoffsaurer Amidomonooxysulfobenzid erhalten haben, und zieht daraus den Schluss, dass wahrscheinlich die Nitrierung nur in einem Phenyl erfolgt sei und die beiden Hydroxyle verschiedenen Werth besitzen. Ohne mich über die Gründe, die mich veranlassen, an der Existenz jener Verbin-



dung zu zweifeln, jetzt schon auszusprechen (ich werde am Schlusse darauf zurückkommen), führe ich einstweilen nur an, dafs ich bei der Amidirung von Dinitromethyloxysulfobenzid andere Resultate erhalten habe.

Als Reductionsmittel benutzte ich ebenfalls Jodphosphor. Es wurden 60 Grm. Jod in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, allmählig 8 Grm. Phosphor in kleinen Stücken eingetragen und der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade rasch verdampft und die letzten Reste mit einem trockenen Luftstrom verjagt. Vier Gramm der zu reducirenden Substanz wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und sofort mit etwa 30 bis 50 CC. siedendem Wasser übergossen. Es begann augenblicklich eine lebhaft Gasentwicklung, Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, die Masse verflüssigte sich und in wenigen Minuten war die Reaction vorbei. Der Inhalt wurde nachher in eine Porcellanschale gegossen und im Laufe eines Tages schied sich eine Menge gröfser prismatischer Krystalle aus. Dieselben wurden auf einem Platintrichter gesammelt, dreimal in Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

- I. 0,2478 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt, haben ergeben 0,2646 CO_2 , entsprechend 0,07216 C, und 0,0724 H_2O , entsprechend 0,0080 H.
- II. 0,1761 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben 0,1916 CO_2 , entsprechend 0,05225 C; 0,070 H_2O , entsprechend 0,0077 H.
- III. 0,1378 Grm. Substanz, direct mit Silbernitrat gefällt, haben ergeben 0,1149 AgJ, entsprechend 0,06211 J.

Die Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NH}_2\text{OCH}_3\text{SO}_2 \cdot 2\text{HJ}$
 $\text{C}_8\text{H}_5\text{NH}_2\text{OCH}_3\text{SO}_2 \cdot 2\text{HJ}$

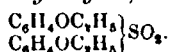
			gefunden		
		verlangt	I.	II.	III.
C_{14}	168	29,78	29,12	29,72	—
H_{19}	18	3,19	3,24	3,97	—
N_2	28	—	—	—	—
O_4	64	45,03	—	—	—
J_2	254	—	—	—	45,07
S	32	—	—	—	—
	564				



Die Verbindung ist somit jodwasserstoffsäures Diamidomethyloxysulfobenzid, und wie man ersieht, ist der Sauerstoff des Hydroxyls nicht angegriffen worden. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in langen weissen Nadeln, die sich an der Luft allmähig etwas gelb färben. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich die Basis in feinen Krystallnadeln aus, die sich an der Luft nur schwach bräunen.

Die nun nachfolgenden Aethyl- und Amylderivate werden im Allgemeinen nach der gleichen Methode dargestellt, wie die soeben besprochenen Methylverbindungen, und was von diesen gesagt wurde, gilt auch von jenen.

9. Aethyloxysulfobenzid,



Aethyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und alkalischen Lösungen, fast unlöslich in kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten in weissen glänzenden quadratischen Krystallblättchen ab. Auf 159° erhitzt schmilzt es, aber sublimirt nicht und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse.

Die Analyse hat folgende Zahlen ergeben :

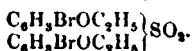
- I. 0,245 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben 0,564 CO₂, entsprechend 0,1538 C, und 0,1405 H₂O, entsprechend 0,01561 H.
- II. 0,4435 Grm. Substanz, mit Salpetersäure und Kaliumbichromat im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, ergaben 0,341 BaSO₄, entsprechend 0,0468 S.



Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			gefunden	
			I.	II.
C ₁₆	192	62,74	62,77	—
H ₁₆	18	5,88	6,36	—
S	32	10,45	—	10,55
O ₄	64	—	—	—
306.				

10. Dibromäthylloxysulfobenzid,



Diese Verbindung ist in ihren Eigenschaften dem Methyl-derivat außerordentlich ähnlich, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus siedendem Alkohol in hübschen Krystallblättchen; schmilzt bei 183°.

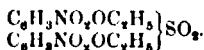
Die Analyse hat folgende Zahlen ergeben :

0,3727 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt, haben ergeben 0,5715 CO₂, entsprechend 0,15586 C, und 0,1285 H₂O, entsprechend 0,0142 H.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{BrOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{BrOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			verlangt	gefunden
C ₁₆	192		41,37	41,81
H ₁₆	16		3,44	3,81
Br ₂	160		—	—
O ₄	64		—	—
S	32		—	—
464.				

11. Dinitroäthylloxysulfobenzid,



Aethylloxysulfobenzid löst sich wie die Methylverbindung in rother rauchender Salpetersäure auf und bildet bei schwachem Erwärmen eine Nitroverbindung, die sich beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser krystallinisch ausscheidet. Zur Rei-



nigung löst man sie 1 bis 2 mal in gewöhnlichem siedendem Alkohol auf. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

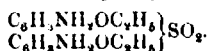
- I. 0,3022 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt haben ergeben 0,5324 CO_2 , entsprechend 0,1452 C, und 0,1190 H_2O , entsprechend 0,013 H.
- II. 0,1679 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom verbrannt haben ergeben bei 12° und 712,9 MM. Barometerstand Stickstoff 11,2 CC., entsprechend 0,012438 Grm.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_4\text{OC}_7\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_4\text{OC}_7\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			gefunden	
			I.	II.
C_{16}	192	48,48	48,04	—
H_{16}	16	4,04	4,30	—
N_2	28	7,07	—	7,40
O_8	128	—	—	—
S	32	—	—	—
396.				

Dinitroäthylloxysulfobenzid schmilzt bei 192°, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol. Bei mäßiger Concentration erhält man es aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallblättchen, bei übersättigter Lösung in verfilzten feinen Nadeln. Diese wie auch die anderen hier beschriebenen Nitroverbindungen zeigen alle einen schwachen Stich in's Grünliche.

12. Diamidoäthylloxysulfobenzid,



Dinitroäthylloxysulfobenzid läßt sich eben so leicht wie Dinitromethylloxysulfobenzid reduciren. Als Reductionsmittel benutzte ich ebenfalls Jodphosphor. Es wurden nämlich 68 Grm. der letzten Substanz mit 4 Grm. der zu reducirenden



Verbindung überschüttet und das Ganze mit wenig siedendem Wasser versetzt. Ströme von Jodwasserstoffsäure entweichen, die Masse verflüssigt sich und in 5 Minuten ist die Reaction vollendet. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer nur schwach röthlich gefärbten Krystallmasse. Die Krystalle wurden auf dem Trichter der Bunsen'schen Wasserluftpumpe getrocknet, dreimal in Wasser umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

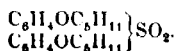
0,2526 Grm. Substanz wurden direct mit Silbernitrat gefüllt und dabei erhalten 0,1999 AgJ, entsprechend 0,10806 J.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{SO}_2 \cdot 2\text{HJ}$

	verlangt	gefunden
J ₂	42,87	42,77.

Die Verbindung ist somit jodwasserstoffsäures Diamidoäthyloxysulfobenzid. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, und beim Behandeln einer wässerigen Lösung mit Ammoniak fällt die Basis krystallinisch aus. Wie man aus der Formel ersieht, ist auch hier das Hydroxyl nicht reducirt worden. Beide Diamidoderivate konnten leider aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden.

13. Amyloxysulfobenzid (Sulfphenamylolid),



Bei der Darstellung dieser Verbindung kann man im Allgemeinen in gleicher Weise verfahren, wie bei der entsprechenden Methyl- oder Aethylverbindung, hingegen muß man die Vorsicht anwenden, den Siedepunkt der Mischung möglichst hoch zu treiben, was dadurch geschehen kann, daß man einen Ueberschuß von Kalihydrat und Jodamyl und möglichst wenig Aethylalkohol nimmt. Wird diese Vorschrift nicht berücksichtigt, so findet eine Umsetzung nicht statt. Das zum Versuch angewendete Jodamyl wurde aus Fuselöl

dargestellt und hatte einen Siedepunkt von 147°. Zur Reinigung verfährt man wie früher. Bei der Analyse wurden gefunden :

- I. 0,298 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt haben ergeben 0,742 CO₂, entsprechend 0,2023 C, und 0,226 H₂O, entsprechend 0,025 H.
- II. 0,555 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure im Glasrohr erhitzt, haben ergeben 0,328 BaSO₄, entsprechend 0,045047 S.

Die Formel $\left. \begin{matrix} C_8H_4OC_6H_{11} \\ C_8H_4OC_6H_{11} \end{matrix} \right\} SO_2$

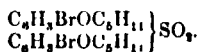
		verlangt	gefunden
C ₂₂	264	67,69	67,90
H ₃₀	30	7,69	8,38
O ₄	64	—	—
S	32	8,20	8,11
	390.		

Amyloxysulfobenzid ist wie die frühern Verbindungen unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, hingegen leicht löslich in siedendem Alkohol und wird daraus in prachtvollen blendend weissen Blättchen erhalten. Merkwürdigerweise hat die Verbindung einen sehr niedern Schmelzpunkt, nämlich bei 98°, also unter der Siedetemperatur des Wassers. Eigenthümlich und im Gegensatz zu Methyloxysulfobenzid ist auch ihr Verhalten zu Schwefelsäure. Uebergießt man nämlich Amyloxysulfobenzid mit englischer Schwefelsäure, so lösen sich anfangs die Krystalle auf, aber bei einigem Erwärmen scheidet sich auf der Oberfläche ein ölförmiger Körper ab, der auch bei stärkerem Erhitzen nicht wieder verschwindet. Verdünnt man mit Wasser, so erfolgt eine momentane Trübung, die aber sofort wieder verschwindet, und neutralisirt man dann mit kohlensaurem Baryt oder Blei und dampft die filtrirte Lösung ab, so bleibt eine amorphe Masse zurück und es zeigt sich keine Spur von Krystallisation.



Der Versuch, die phenamylolsulfosauren Salze, die bis dahin noch nicht beschrieben sind, auf dem Wege zu erhalten, ist also gescheitert, hingegen müssen jedenfalls die Versuche noch einmal wiederholt werden.

14. Bibromamyloxysulfobenzid,



Zu freiem Brom verhält sich Amyloxysulfobenzid ganz gleich wie die früheren Verbindungen; auch hier will es nicht gelingen, einen vierfach gebromten Körper zu erhalten.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

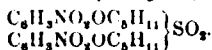
- I. 0,329 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom verbrannt haben ergeben 0,581 CO_2 , entsprechend 0,1584 C, und 0,1501 H_2O , entsprechend 0,0166 H.
- II. 0,2782 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure und festem Silbernitrat erhitzt haben ergeben 0,191 AgBr, entsprechend 0,0813 Br.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{BrOC}_6\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{BrOC}_6\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{SO}_2$

			gefunden	
		verlangt	I.	II.
C_{22}	264	48,17	48,16	—
H_{28}	28	5,109	5,07	—
Br_2	160	29,197	—	29,22
O_4	64	—	—	—
S	32	—	—	—
	548.			

Bibromamyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, krystallisirt aus siedendem Alkohol in blendend weissen Blättchen und hat ebenfalls einen sehr niedern Schmelzpunkt, nämlich bei 100° , erstarrt aber erst weit unter der Siedetemperatur des Wassers wieder.

15. Dinitroamyloxysulfobenzid,



Auch zu rother rauchender Salpetersäure verhält sich Amyloxysulfobenzid ähnlich wie die früheren Verbindungen, nur muß man die Salpetersäure in ihrer Wirkung durch Erwärmen etwas unterstützen.



Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden :

- I. 0,3374 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt haben geliefert 0,6808 CO_2 , entsprechend 0,1856 C, und 0,1846 H_2O , entsprechend 0,0205 H.
- II. 0,545 Grm. Substanz mit concentrirter Salpetersäure nach Carius erhitzt haben ergeben 0,2508 BaSO_4 , entsprechend 0,03444 Schwefel.
- III. 0,214 Grm. Substanz mit chromsauren Blei und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom verbrannt haben ergeben bei 12°C . und 712,9 MM. Barometerstand 11,5 CC., entsprechend 0,01278 Stickstoff.

Die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_6\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_6\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{SO}_2$
gefunden

		verlangt	I.	II.	III.
C_{22}	264	55,00	55,00	—	—
H_{22}	28	5,83	6,07	—	—
N_2	28	5,83	—	—	5,97
O_8	128	—	—	—	—
S	32	6,66	—	6,32	—
	480.				

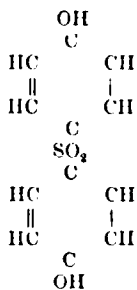
Dinitroamyloxysulfobenzid ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol und ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus letzterem erhält man es in prachtvollen perlmutterglänzenden sechseitigen Blättchen und Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen; auf 150 bis 151° erhitzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit. Es liefs sich ohne Weiteres erwarten, dafs aus Dinitroamyloxysulfobenzid sich auch ein Amidoderivat erhalten liefs und zwar gerade wie früher mit Jodphosphor. Merkwürdigerweise ist das nicht der Fall.

Bei einem ersten Versuch wurden zu 34 Grm. Jodphosphor 3 Grm. Substanz gebracht und mit Wasser übergossen. Es entwickelte sich ebenfalls wie früher Jodwasserstoffsäure, wenn auch wegen der etwas stärkeren Verdünnung nicht so stark wie bei der Aethyl- und Methylverbindung; allein die Nitroverbindung wurde nicht gelöst, sondern blieb mit etwas rothem Phosphor als rothes Pulver in der Flüssigkeit vertheilt.

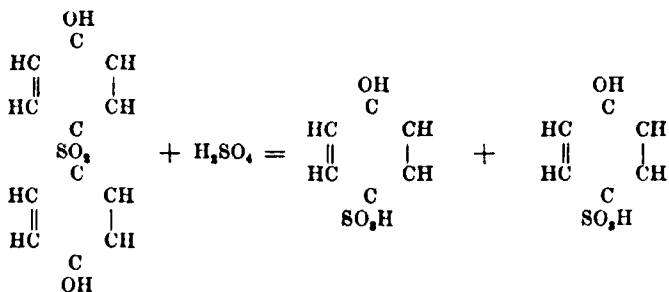


Bei einem zweiten Versuch wurden 68 Grm. Jodphosphor und 2 Grm. Substanz genommen und mit wenig siedendem Wasser übergossen. Die Einwirkung war eine sehr energische, gewaltige Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, allein die Verbindung wurde nicht gelöst, und von einer Amidoverbindung liefs sich keine Spur nachweisen. Auch Zinn- und Salzsäure gegenüber verhält sich Dinitroamyloxysulfobenzid vollkommen indifferent. Worin der Grund dieser grofsen Resistenz liegt, läfst sich einstweilen noch nicht einsehen. Da es aber verschiedene Amylalkohole und Jodamyle giebt, so wäre es jedenfalls von grofsem Interesse, das Verhalten jener Körper zu Oxysulfobenzid und der wo möglich daraus darstellbaren Nitroverbindungen zu Reductionsmitteln zu erfahren. Vielleicht zeigt Amyl- und Nitroamyloxysulfobenzid mit dem Jodid des normalen Amylalkohols dargestellt ein anderes günstigeres Verhalten. Später noch darüber vorzunehmende Versuche werden in der Sache entscheiden.

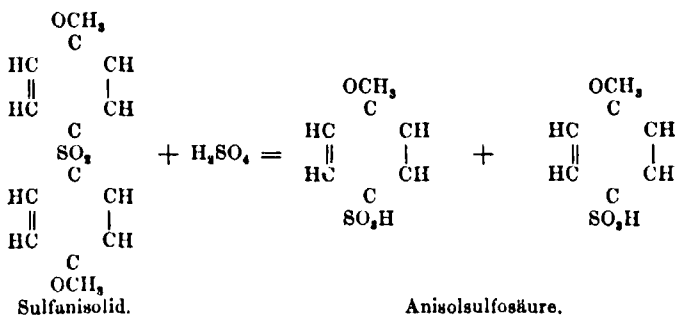
Wenn auch in der Kenntnifs der bis dahin besprochenen Verbindungen, namentlich der Amidoderivate, manche grofse Lücke offen bleibt, die erst durch spätere Untersuchungen ausgefüllt werden kann und auch soll, so reichen die bis dahin bekannten Thatsachen im Allgemeinen doch hin, um sich über die Constitution des Oxysulfobenzids und einiger seiner Derivate ein ziemlich klares Bild verschaffen zu können. Nach dem bis dahin Bekannten kann dem Oxysulfobenzid keine andere als beistehende



Formel zukommen, d. h. es sind zwei Benzolkerne direct mit dem Kohlenstoff durch das Radical SO_2 verbunden und die beiden Hydroxyle nehmen entgegengesetzte, aber gleichwerthige Stellung ein. Für diese Auffassung spricht erstens das Verhalten des Oxysulfobenzids zu Schwefelsäure, welch' letztere ein Molecul der genannten Verbindung in zwei Molecule Paraphenolmonosulfosäure zerlegt nach der Gleichung



zweitens, dafs sich beide Hydroxylwasserstoffatome gleichzeitig durch Alkoholradicale ersetzen lassen und dafs die dadurch entstehenden Verbindungen, z. B. Sulfanisolid, sich durch concentrirte Schwefelsäure wieder in zwei gleichartige Theile zerlegen :



Als fernere Thatsache führe ich an, dafs ich ohne Erfolg versucht habe, die zwei Hydroxylwasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical C_2H_4 zu ersetzen. Bromäthylen ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) wurde theils allein, theils mit Kalihydrat in einer zugeschmol-



zenen Glasröhre mit Oxysulfobenzid auf 180° erhitzt, auch im offenen Kolben wie früher mit alkoholischer Kalilösung gekocht, aber eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \end{matrix} \right\} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2$ hat sich nie gebildet, was doch voraussichtlich hätte geschehen müssen, wenn den beiden Hydroxylen eine benachbarte Stellung zugekommen wäre.

Hierbei bleibt allerdings die von Glutz angegebene und durch eigene Versuche bestätigt gefundene Thatsache unerklärt, warum im Oxysulfobenzid nicht gleichzeitig beide Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt werden können, was vielleicht aber auch gelingen wird, wenn man metallisches Natrium darauf in ätherischer Lösung einwirken läßt.

Endlich führe ich noch an, daß die von mir dargestellten Amidoderivate ebenfalls für die Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle sprechen, und es will mir daher, alle Gründe zusammengenommen, scheinen, als wäre die der von Glutz dargestellten Amidoverbindung zugeschriebene Formel nicht richtig.

An der Richtigkeit der beigebrachten Zahlen läßt sich natürlich nicht im Geringsten zweifeln, allein es wäre denkbar, daß die Substanz noch nicht genügend rein war. Jedenfalls erachte ich es als geboten, jene Versuche später noch einmal zu wiederholen.

Rütti bei Bern, im December 1873.



Ueber das normale Hexylen und einige Derivate desselben;

von *Otto Hecht* und *Julius Straufs*.

(Eingelaufen den 14. Februar 1874.)

Da nach unseren heutigen Anschauungen eine grössere Zahl von Isomeren der Zusammensetzung C_6H_{12} möglich ist und schon ziemlich viel Hexylene verschiedenen Ursprungs dargestellt worden sind, so war es uns von Interesse, dieselben einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Hexylen wurde bis jetzt erhalten:

1) von Frémy durch trockene Destillation von Hydroleinsäure; Ann. chim. phys. [2] **65**, 139;

2) von Williams aus Bogheadkohle; diese Annalen **108**, 384;

3) von Pelouze und Cahours aus Petroleumhexan; Ann. chim. phys. [4] **1**, 27;

4) von Erlenmeyer und Wanklyn aus β -Hexyljodür; diese Annalen **135**, 141;

5) von Carius aus Benzol; diese Annalen **136**, 71 u. 333;

6) von Würtz aus Amylalkohol; diese Annalen **128**, 228;

7) von Würtz aus Diallyl; diese Annalen **132**, 306.

8) von Geibel und Buff aus zweifach-gechlortem Hexan; diese Annalen **145**, 110;

9) von Thorpe und Young aus Paraffin; diese Annalen **165**, 8;

10) von Le Bel aus Erdpech; Bullet. soc. chim. **1872** **18**, 147 bis 165;



11) von Tsch aikowsky aus dem Jodür des Diäthylmethylcarbinols; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 330;

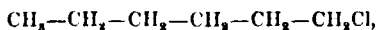
12) von Prunier aus Propylen; Compt. rend. **76**, 98;

13) von Friedel und Silva aus dem tertiären, durch Reduction von Pinacolin dargestellten Hexylalkohol; Compt. rend. **76**, 229;

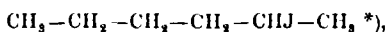
14) von Silva aus gechlortem Dipseudopropyl; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 147.

Ueber die meisten dieser Verbindungen liegen nur spärliche Angaben vor; genauer untersucht ist hauptsächlich das Hexylen von Pelouze und Cahours aus Petroleumhexan und das von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit. Es schien uns daher bei dem Studium der Hexylene verschiedenen Ursprungs unsere erste Aufgabe zu sein, die bisher unerörterte Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der beiden genannten Hexylene zur Entscheidung zu bringen.

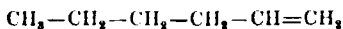
Wenn man sich erinnert, daß das von Pelouze und Cahours aus Petroleum zuerst dargestellte und neuerdings von Schorlemmer wieder untersuchte primäre Hexylchlorür die Constitution besitzt:



sowie daß dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit (und Dulcit) dargestellten β -Hexyljodür die Constitution zukommt



so erscheint es a priori wahrscheinlich, daß jene beiden Verbindungen durch Entziehung von HCl, beziehungsweise HJ das normale Hexylen von der Formel



geben. Mit dieser Voraussetzung stehen nicht im Widerspruch die Angaben, welche von verschiedenen Forschern über die

*) Vgl. Hecht, diese Annalen **105**, 146.



physikalischen Eigenschaften der beiden Hexylene gemacht wurden. Wir haben die vorhandenen Angaben nebst unseren eigenen Beobachtungen in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, in welcher nicht allein die Hexylene aus Mannit und Petroleum, sondern der Vollständigkeit wegen auch die aus anderen Quellen stammenden aufgenommen wurden.

Hexylen aus :	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Hexylchlorür aus Petroleum	68 bis 70°	0,709 bei 12°	Pelouze u. Cahours.
Hexylchlorür aus Petroleum	66 bis 69°	—	Würtz.
Hexylchlorür aus Petroleum	69 bis 70°	—	Schorlemmer.
β -Hexyljodür	68 bis 70°	—	Erlenmeyer u. Wanklyn.
"	—	0,6986 bei 0°	Württemberg.
"	65 bis 66° bei 706 MM. Barometerstand	0,6997 bei 0°	Hecht.
"	67° bei 737,9 MM. Barometerstand	—	Hecht u. Straufs.
Hexyljodür aus Benzol	68 bis 72°	—	Carius.
Dichlorhexan	68 bis 71°	0,702 bei 0°	Geibel u. Buff.
Hydroleinsäure	55°?	—	Frémy.
Bogheadkohle	71°	—	Williams.
Paraffin	65 bis 70°	—	Thorpe u. Young.
Amylalkohol	60 bis 72°	—	Württemberg.
Diallyl	68 bis 70°	0,6937 bei 0°	"
Erdpech	60 bis 70°	—	Le Bel.
Diäthylmethylcarbinol	68 bis 72°	—	Tschaikowsky.
Propylen	70 bis 80°	—	Prunier.
tertiärem Hexylalkohol aus Pinacolin	70°	—	Friedel u. Silva.
Monochlordipseudo-propyl	—	—	Silva.

Die Hexylene von Tschaikowsky, Prunier, Friedel und Silva, sowie das Hexylen von Würtz aus Amylalkohol enthalten ihrer Herkunft zufolge sicher nicht die normale Kohlenstoffkette und sind daher nicht identisch mit den oben erwähnten.

Das Hexylen von Le Bel besteht nach dessen Angabe aus zwei Isomeren, über deren Constitution sich zur Zeit noch



kein Urtheil bilden läßt. Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der übrigen Hexylene mit denen der beiden an die Spitze gestellten, so ergibt sich, daß die physikalischen Eigenschaften überhaupt kaum hinreichen, um über Isomerie oder Identität derselben zu entscheiden. Wir hielten es daher für nothwendig, einige Derivate des Hexylens genauer zu studiren und haben zunächst das Bromür des Hexylens aus Mannit untersucht.

Darstellung und Analyse desselben sind weiter unten angegeben; die von uns gefundenen Eigenschaften dieses Körpers sind zur Vergleichung mit den Angaben früherer Darsteller in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Hexylenbromür aus :	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Beobachter.
Petroleum-Hexylen	192-198° unter einiger Zer- setzung	1,582 bei 19°	Pelouze u. Cahours.
Hexylen aus Mannit	195-197° bei 739,5 MM. Ba- rometerstand unter geringer Zersetzung		
Paraffin-Hexylen	circa 195° unter Zer- setzung	1,6058 bei 0° 1,5809 bei 19° bezogen auf Wasser von 0°	Hecht u. Straufs.
Hexylen aus Amyl- alkohol	190-200° unter Zers.	1,5967 bei 20° bezogen auf Wasser von gleich. Temp.	
		—	Thorpe u. Young.
			Würtz.

Ein Hexylen von so unbestimmtem Siedepunkt (60 bis 72°), wie das von Würtz aus Amylalkohol gewonnene, mußte auch ein zwischen weiten Grenzen siedendes Bromür geben. Das Hexylenbromür aus Paraffin wird von Thorpe und Young *) selbst für identisch mit dem aus Petroleum gehalten. Siedepunkt und spezifisches Gewicht des Bromürs

*) Diese Annalen 105, 8 u. f.



aus Mannit stimmen mit denen des Bromürs aus Petroleum so genau überein, wie es nur bei der nämlichen Verbindung, welche aus verschiedenem Material dargestellt wurde, zu erwarten ist.

Um noch weitere Vergleichungspunkte zu gewinnen, wurde durch Behandlung des (Mannit-) Hexylenbromürs mit alkoholischem Kali Monobromhexylen dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften desselben, worüber die experimentalen Nachweise weiter unten folgen, sind in nachfolgender Tabelle mit bereits vorhandenen Angaben zusammengestellt:

Monobromhexylen aus:	Farbe.	Siedep.	Spec. Gew.	Beobachter.
Petroleum	bernsteingelb	135-140°	—	Caventou.
"	—	138°	1,17 bei 15°	Reboul u. Truchot.
Mannit	anfangs farblos, sich bald bernsteingelb färbend	138-141°	1,2205 bei 0° 1,2025 bei 15°	Hecht u. Straufs.
		MM. Barometerst.		

Abgesehen von der allerdings auffallenden Verschiedenheit in Bezug auf das spezifische Gewicht stimmen die physikalischen Eigenschaften des Monobromhexylens aus Mannit mit denen der entsprechenden Verbindung aus Petroleum überein. Bei der sonstigen Uebereinstimmung kann man um so eher von der Abweichung in Bezug auf das spezifische Gewicht absehen, als eine Verunreinigung durch Kohlenwasserstoff schwer zu vermeiden ist, da sich bei der Darstellung des Monobromhexylens durch Verseifung des Hexylenbromürs stets eine beträchtliche Menge Hexylen (Hexoylen?) bildet, das nur durch mehrmalige fractionirte Destillation von dem Monobromhexylen zu trennen ist. Außerdem dürfte ein spezifisches Gewicht, welches mit nur zwei Decimalstellen angegeben ist, keinen Anspruch auf sehr große Genauigkeit machen.

Wir glauben daher aus unseren Beobachtungen den Schluss ziehen zu dürfen, *dass die Hexylene aus Mannit und Petro-*



leumhexylchlorür, sowie ihre parallelen Derivate nicht isomer, sondern identisch sind. Dasselbe dürfte für das von Geibel und Buff auf einem andern Wege ebenfalls aus Petroleumhexan dargestellte Hexylen anzunehmen sein. Auch für das Hexylen aus Diallyl, das beiläufig bemerkt wahrscheinlich aus Pseudohexyljodür entstanden ist, sowie für die aus Benzol, Paraffin (und Bogheadkohle?) gewonnenen Verbindungen von der Formel C_6H_{12} halten wir nach den vorliegenden Angaben die Identität mit dem normalen Hexylen für sehr wahrscheinlich.

Wir lassen nun die Beschreibung unserer Versuche folgen.

Hexylenbromür, $C_6H_{12}Br_2$.

Zur Darstellung des Hexylenbromürs wurde reines Hexylen, welches nach Erlenmeyer und Wanklyn aus secundärem Hexyljodür dargestellt war, benutzt. Es siedete unter 737,9 MM. Druck bei 67°. Brom vereinigt sich mit Hexylen, wie schon Erlenmeyer und Wanklyn angegeben, unter heftigem Zischen zu einer farblosen, schweren, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{12}Br_2$. Vorversuche hatten ergeben, daß diese Reaction, selbst wenn man das Hexylen mit Eis umgibt und das Brom tropfenweise zufließen läßt, so heftig verläuft, daß eine beträchtliche Erwärmung stattfindet, wobei sich reichliche Mengen von Bromwasserstoff entwickeln. Es wurde daher die schon von Thorpe und Young in Anwendung gebrachte Methode befolgt, das Hexylen durch eine Mischung von Eis und Kochsalz abzukühlen. Zu dem Zwecke brachten wir das Hexylen in einen Becherkolben, welcher in einem Wasserbade mit der Kältemischung umgeben wurde. Das Wasserbad war mit einer seitlichen Ansatzröhre versehen, womit eine kleine Heberöhre



verbunden wurde, durch welche die entstandene Kochsalzlösung von Zeit zu Zeit abfloß, während Eis und Kochsalz von oben nachgefüllt wurden. Auf diese Weise war es möglich, die Temperatur der Kältemischung während der ganzen, mehrere Stunden dauernden Operation auf circa -17° zu erhalten. Die berechnete Menge Brom wurde mittelst einer Kugelhahnbürette langsam und tropfenweise zugesetzt. Anfangs ließen wir die Bürette in das Hexylen eintauchen und benutzten dieselbe zugleich, um die Flüssigkeit damit umzurühren. Dabei stellte sich aber der Uebelstand heraus, daß das Brom vorzugsweise nur mit der kleinen, durch die Capillarität in der Trichterröhre aufgesaugten Menge von Hexylen in Berührung kam und sich erst nach stattgefundener Reaction mit der Hauptmenge mischte. Um dies zu vermeiden, befestigten wir später die Bürette in der Art über dem Kolben, daß sie nicht in die Flüssigkeit eintauchte, und rührten diese mit einem Thermometer um.

Wenn die Temperatur niedrig genug gehalten wird, so darf man nur ein kaum vernehmbares Zischen hören. Wenn trotz der Kältemischung und des langsamen Zutropfens von Brom die Temperatur der Flüssigkeit, wie es manchmal vorkam, über 0° stieg, wurde der Zufluß von Brom unterbrochen und gewartet, bis die Flüssigkeit wieder auf etwa -10° abgekühlt war.

Durch die angegebenen Vorsichtsmafsregeln wird die Operation außerordentlich verlangsamt, so daß beispielsweise die Bromirung von 78 Grm. Hexylen eine Zeit von 5 bis 6 Stunden in Anspruch nahm. Trotz aller Cautelen konnte indessen eine geringe, gegen das Ende der Reaction auftretende Bildung von Bromwasserstoff nicht vermieden werden. Das Ende der Reaction wird dadurch angezeigt, daß das Brom nicht mehr entfärbt wird.



Das gebildete Bromür wurde zur Entfernung von freiem Brom und Bromwasserstoff mit Kalilauge und Wasser mehrmals gewaschen, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit von starkem Geruch. Nur wenn das Bromür unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmafsregeln in einer Kältemischung dargestellt wurde, läfst es sich destilliren, während das nur mit Eis gekühlte Hexylenbromür sich beim Destilliren zersetzt. Diese Zersetzung tritt selbst dann ein, wenn man das Bromür vorher zu seiner Reinigung mit Wasserdampf destillirt hat. Selbst das nach der angegebenen Methode dargestellte Hexenbromür erleidet bei der Destillation eine nicht ganz geringe Zersetzung, welche sich durch Bräunung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Jedoch gelang es uns durch mehrmalige fractionirte Destillation, bei welcher folgende Temperaturgrenzen eingehalten wurden :

160 bis 190°; 190 bis 195°; 195 bis 197°; 197 bis 200°; 200 bis 210°, und wobei jedesmal eine schwarze kohlige Masse als Rückstand verblieb, die Hauptmasse des Bromürs als eine bei 195 bis 197° unter einem Druck von 739,5 MM. siedende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zu erhalten. Die Reinheit derselben wurde durch eine nach der Carius'schen Methode ausgeführte Brombestimmung bestätigt.

0,2375 Grm. Bromür gaben 0,3647 Bromsilber, woraus sich 65,34 pC. Brom berechnen, während die Formel $C_6H_{11}Br_2$ 66,57 verlangt.

Das specifische Gewicht des Hexylenbromürs von dem Siedepunkt 195 bis 197° wurde bei 0° und zur Vergleichung mit der Angabe von Cahours und Pelouze auch bei + 19° bestimmt. Die Bestimmung geschah in einem mit Marke versehenen Gläschen. Dasselbe enthielt :



	bei 0°	bei + 19°
Bromür	5,3426	5,2597
Wasser	3,3270	—

Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht bei 0° zu 1,6058 und bei + 19° zu 1,5809 (Cahours und Pelouze 1,582), beide bezogen auf Wasser von 0°.

Monobromhexylen, C₆H₁₁Br.

Schon von Caventou wurde angegeben, daß Hexylenbromür beim Behandeln mit weingeistigem Kali Monobromhexylen giebt nach der Gleichung:



Bei einer Darstellung dieses Körpers wurden auf 500 Grm. Bromür 200 Grm. Kalihydrat (berechnet 115 Grm.) und 400 Grm. Alkohol angewandt. Das Kali wurde mit dem Alkohol in einem Kolben am aufsteigenden Kühler bis zur Lösung erwärmt, dann das Hexenbromür durch einen Hahntrichter nach und nach zufließen lassen. Es schied sich sofort Bromkalium aus; jedoch war die hierbei eintretende Reaction weit weniger heftig, als bei der Verseifung des Hexyljodürs. Nachdem das Bromür vollständig zugesetzt war, wurde noch 2 bis 3 Stunden lang am aufsteigenden Kühler erwärmt, hierauf der Kühler umgekehrt und die Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Bromür als klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit unten abschied. Dasselbe wurde gewaschen, vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium möglichst getrocknet. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation wurde die Flüssigkeit in 10 Fractionen von folgenden Siedepunkten zerlegt:

88 bis 125°; 125 bis 135°; 135 bis 136°; 138 bis 140°; 140 bis 141°; 141 bis 143°; 143 bis 146°; 146 bis 155°; 155 bis 160°; Rückstand über 160°.



Die Hauptfraction siedete unter einem Druck von 738,5 MM. bei 140 bis 141°; aber auch bei 138 bis 140° ging eine beträchtliche Menge Flüssigkeit über, so daß der Siedepunkt des Monobromhexylens einstweilen zwischen den Grenzen 138 bis 141° angenommen werden muß (Reboul und Truchot fanden ihn bei 138°). Die niedriger siedenden Fractionen enthalten neben wenig Bromür sehr viel Hexylen, (Hexoylen?), welches sich bei der Verseifung des Hexylenbromürs stets in erheblicher Menge bildet. Auch bei der Fractionirung des Monobromhexylens findet stets eine geringe Zersetzung statt. Das zwischen 138 und 141° siedende Monobromhexylen ist frisch dargestellt farblos, höchstens mit einem Stich in's Gelbliche, färbt sich jedoch bald bernsteingelb und bei monatelangem Stehen sogar braun. Es besitzt einen starken, penetranten, jedoch nicht unangenehmen Geruch.

Eine mit der Fraction von dem Siedepunkt 140 bis 141° nach der Carius'schen Methode ausgeführte Brombestimmung bewies die Reinheit derselben.

0,2244 Grm. Substanz gaben 0,2527 Bromsilber und 0,0036 Silber, welche 49,10 pC. Brom entsprechen, während die Formel $C_6H_{11}Br$ 49,08 pC. Brom verlangt.

Das spezifische Gewicht dieser Fraction wurde bei 0° und zur Vergleichung mit der Angabe von Reboul und Truchot auch bei + 15° bestimmt. Die Bestimmung wurde in einem mit Marke versehenen Gläschen ausgeführt, welches enthielt:

	bei 0°	bei + 15°
$C_6H_{11}Br$	6,3417	6,2481
Wasser	5,1961	—

Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht zu 1,2205 bei 0° und zu 1,2025 bei + 15°, beide bezogen auf Wasser von 0°, (Reboul und Truchot 1,17). Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, weicht das spezifische Gewicht erheblich



von dem von Reboul und Truchot angegebenen ab; es dürfte jedoch hieraus eine Verschiedenheit der beiden Bromüre nicht zu folgern sein, wenn man in Betracht zieht, daß bei einer nicht ganz sorgfältigen Fractionirung ein Product erhalten wird, welches noch mit Kohlenwasserstoffen von sehr niedrigem specifischen Gewicht verunreinigt ist.

Ausgegeben am 15. April 1874

