

Demnach müssen die Balsamsorten des Handels von wechselnder Zusammensetzung sein, denn ich meinestheils habe die mitgetheilten Operationen mehrmals ausgeführt und stets nur Benzilalkohol erhalten, der sich gerade durch seine Reinheit und Constanz des Siedepunktes auszeichnete, so dass das, was ich als „rohes Oel“ bezeichnete (nach dem Mischen des Balsams mit Kali durch Ausziehen mit Aether erhalten), nur ein Gemenge von Zimmtsäure-Benziläther und Benzilalkohol gewesen sein kann.

Reiner Zimmtsäure-Benziläther ist nach der kürzlich erschienenen Untersuchung von E. Grimaux (Chem. Zeitschrift, 1869, 157) eine krystallisirende, bei 39° schmelzende Substanz.

Befremdlich ist nur, dass Delafontaine angiebt, der von ihm aus dem Balsam erhaltene Zimmtalkohol sei ein farbloses Oel vom Siedepunkt 222°, während man weiss, dass der Zimmtalkohol (Styron) krystallisirt und bei 250° siedet.

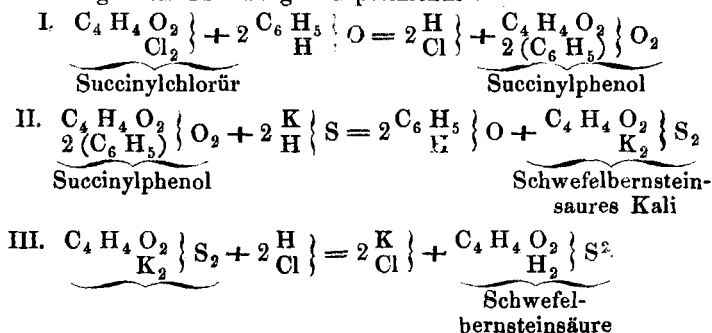
177. P. Weselsky: Ueber einige Succinylderivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Professor Hlasiwetz in Wien.)

Nach einer Beobachtung von Kekulé setzen sich essigsaures Phenol und Kaliumsulfhydrat nicht, wie man erwarten könnte, in essigsaures Kali und Sulfophenylalkohol, sondern in Phenol und thiacet-saures Kali um.*)

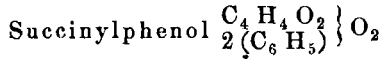
Diese zunächst zur Charakterisirung der chemischen Natur des sogenannten Phenylalkohols von Kekulé ausgeführte Reaction zeigt auch zugleich einen Weg zur Darstellung schwefelhaltiger Säuren, von denen bis jetzt nur einige und zwar nur einbasische bekannt sind.

Ich habe versucht, auf demselben Wege zu der der zweibasischen Bernsteinsäure entsprechenden Schwefelbernteinsäure zu gelangen, und nach folgenden Gleichungen experimentirt:



*) Zeitschrift für Chemie, Jahrg. 1867, S. 196.

Ich werde im Folgenden beschreiben, dass die Umsetzung der betreffenden Verbindungen so erfolgt, wie die Schemata I. und II. erwarten lassen, dass der Verlauf der Reaction III. jedoch ein etwas verschiedener ist.



Succinylchlorür und Phenylalkohol wurden in dem Verhältnisse von 20 zu 25 in einem mit einem Rücklaufkühler versehenen Kolben im Wasserbade erwärmt. Die bald eintretende Zersetzung verläuft unter reichlicher Salzsäure-Entwicklung, und vollendet sich etwa in einer Stunde.

Beim Abkühlen wird der Inhalt des Kolbens fest und krystallinisch. Er wurde vor dem Umkrystallisiren durch Abpressen zwischen Leinwand und Papier von einer kleinen Menge eines öligen Antheiles befreit.

In siedendem absoluten Alkohol löst er sich leicht auf, und die filtrirte Lösung lässt während des Abkühlens schon die Verbindung in schönen perlmutterglänzenden Blättchen fallen, die nach wiederholter Krystallisation vollständig farblos und chemisch rein sind.

Succinylphenol ist im Wasser unlöslich, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schmilzt bei 118° C. und ist bei 330° C. unzersetzt destillirbar.

Brom wirkt auf die Verbindung heftig ein; das Ende der Reaction, welche in einem Kolben vorgenommen wurde, kennzeichnet sich durch eine Verflüssigung der ganzen rothbraunen Masse, der bald eine fast völlige Erstarrung folgt. Das stark gefärbte Rohproduct lässt sich zerrieben auf einem Filter mit Aether ganz farblos waschen, es hinterbleibt dann das Bromsuccinylphenol als ein kreideweisses Krystallmehl, welches nur in grossen Mengen siedenden Alkohols löslich ist und daraus in zarten weissen Nadelchen wieder erhalten wird.

Der Analyse nach sind Br₃ für H₃ eingetreten.

Weingeistige Kalilösung zersetzt beim Sieden die Verbindung schnell. Dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, und schüttelt mit Aether aus, so erhält man als Zersetzungsproducte Bernsteinsäure und Bibromphenol, die aus dem Aetherrückstand durch Wasser getrennt werden können.

Das Bibromphenol wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und analysirt. Es wurden erhalten C = 27.7; H = 1.8; Br = 62.8, statt C = 28.5; H = 1.6; Br = 63.4.

Ich werde bei einer anderen Gelegenheit auf diese Verbindung und ihre Zersetzungsweise zurückkommen.

Von Chloracetyl wird das Succinylphenol selbst unter höherem Drucke und bei der Temperatur des Wasserbades nicht angegriffen.

Es löst sich darin auf und krystallisirt in sehr schön ausgebildeten grösseren Krystallen wieder heraus.

Schwefelbernsteinsaures Kali.

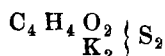
Es ist nicht gleichgültig, wie man die Umsetzung des Succinylphenols mit dem Kaliumsulfhydrat ausführt. Kocht man dasselbe mit einer wässrigen Lösung des letzteren, so wird es zwar allmählig aufgelöst, allein man findet bei entsprechender Behandlung der Flüssigkeit in derselben nur Bernsteinsäure und Phenylalkohol neben Schwefelkalium.

Die Schwefelbernsteinsäure und ihre Verbindungen werden beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen schnell zersetzt, sie sind aber, in absolutem Alkohol gelöst haltbar. Man muss eine Lösung des krystallisirten Kaliumsulfhydrates in absolutem Alkohol auf Succinylphenol oder eine eben solche Lösung desselben einwirken lassen.

In einem Kolben mit einem Verdichtungskühler bis zur Kochhitze des Wassers erwärmt, tritt nach vorausgegangener Lösung ziemlich schnell eine reichlich sich vermehrende Krystallbildung ein, die endlich die ganze Flüssigkeit breiig erstarren macht; man kühlt schnell ab, seihet den Brei durch feine Leinwand und presst ihn schnell in einer Presse trocken, zerreibt die völlig farblose Masse und trocknet unter der Luftpumpe.

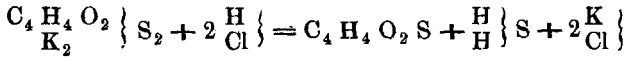
Die Verbindung erscheint unter dem Mikroskope als gruppen- oder bündelweise vereinigte spitze Nadeln, löst sich unter Kälteerzeugung mit grösster Leichtigkeit im Wasser auf und wird auch von Weingeist und Aether leicht gelöst. Die Lösungen besonders die wässrige, zersetzen sich beim freiwilligen Verdunsten an der Luft und hinterlassen schmierige, lauchartig riechende Rückstände. Eine frisch bereitete Lösung reagirt auf Metallsalze, wie die Lösung eines Schwefelalkalis. Alle Säuren zersetzen sie rasch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; waren sie concentrirt, so scheidet sich Schwefelbernsteinsäure als ölige, bald krystallinisch erstarrende Tropfen aus.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz führte zu der Formel



Schwefelbernsteinsäure.

Das Auftreten des Schwefelwasserstoffes beim Zusammenbringen des eben beschriebenen Kalisalzes mit einer Säure, z. B. Salzsäure, beweist schon, dass auf diesem Wege kein Schwefelbernsteinsäurehydrat entstehen kann. In der That findet man, dass die Zersetzung nach der Gleichung



erfolgt, und also Schwefelbernsteinsäureanhydrid, oder was dasselbe ist, Sulfosuccinyl gebildet wird.

Das Product wird in folgender Weise rein erhalten. Man säuert in einer verschliessbaren Flasche die wässrige Lösung der Kaliverbindung mit Schwefelsäure an, schüttelt hierauf mit Aether, trennt den Aetherauszug und trocknet ihn mit Chlorcalcium; nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher, über Aetzkali unter der Luftpumpe stehen gelassen, bald zu einer grosstrahlig blätterigen, aber lange feucht bleibenden Krystallmasse erstarrt, die meist etwas gelblich gefärbt ist; sie wird aber völlig farblos, trocken und geruchlos, wenn man sie nun in einer Presse von einer kleinen Menge eines lauchartig riechenden Nebenbestandtheiles befreit.

Sulfosuccinyl löst sich gleich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt stark sauer, besitzt einen sehr süssen, hinterher Bernsteinsäure ähnlichen Geschmack und schmilzt bei 31° C.; seine Lösung giebt, mit Bleizuckerlösung versetzt, einen eigelben, schnell braun werdenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt und spiegelnd an die Gefässwand ansetzt.

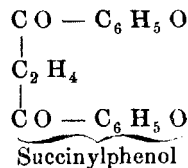
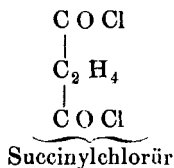
Mit einer Kupfervitriollösung entsteht sofort eine Fällung von Schwefelkupfer.

Der mit Silbernitrat erzeugte Niederschlag ist Anfangs weiss, wird schnell gelb, braun und endlich schwarz.

Eisenchlorid lässt die Lösung Anfangs klar, dann erscheint eine milchige Trübung, die sich zu einem weissen Niederschlage vermehrt. Dieser Niederschlag wird beim Erwärmen grau und auf Zusatz von etwas Ammoniak schwarz.

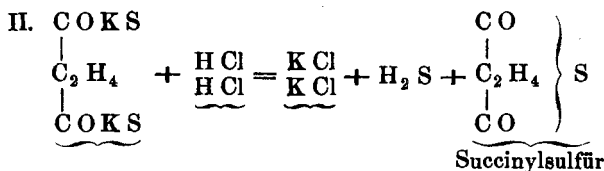
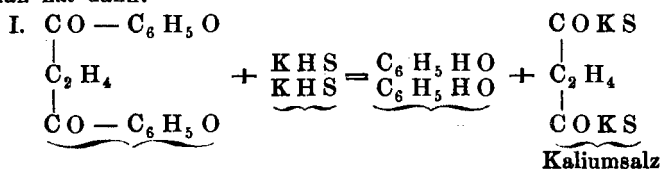
Die Analyse bewies die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$.

Nach diesen Erfahrungen scheint es, dass ein Schwefelbernsteinsäurehydrat und vielleicht die Hydrate solcher schwefelhaltigen mehrbasigen Säuren überhaupt entweder gar nicht existirt, oder einen ganz ephemeren Bestand hat. Die Theorie des Vorganges wird noch etwas klarer, wenn man für die hier in Reaction tretenden Substanzen die näheren Formeln:



gebraucht.

Man hat dann:



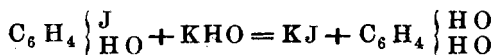
Die vorstehenden Reactionen auf die Oxalsäure ausgedehnt, müssten zu dem Sulfoxalyl oder dem Anhydrid einer Schwefeloxalsäure $\text{C}_2\text{O}_2\text{S}$ führen, einer Verbindung, die dem Kohlenoxysulfid von Than analog constituirt wäre.

Ich bin im Begriff, Versuche in dieser Richtung auszuführen, und noch einige mehrbasische Säuren in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

178. H. Hlasiwetz und P. Weselsky: Ueber das Bijodphenol.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Hlasiwetz in Wien.)

Es sind drei isomere Monojodphenole bekannt, die bei der Auswechslung des Jodes durch HO drei isomere Bihydroxylphenole liefern. Die Reaction vollzieht sich am Besten durch Schmelzen mit Kalihydrat.



In dieser Weise lieferte das Orthojodphenol Hydrochinon; das Parajodphenol Resorcin und das Metajodphenol Brenzcatechin. (Körner, Annal. der Chemie CXXXVII. pag. 215.)

Von den drei theoretisch möglichen Bijodphenolen ist bis jetzt bloß eines, und dieses noch ziemlich unvollkommen gekannt. Es entsteht nach Schützenberger und Sengenwald bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol, nachheriger Behandlung der braunen Masse mit Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Auskochen des niederfallenden Rohproductes mit Alkohol.

Consequenterweise müsste nun von den drei Bijodphenolen zu den drei isomeren Trihydroxylphenolen zu gelangen sein, von denen das eine die Pyrogallussäure, das andere das Phloroglucin sein könnte; das dritte wäre noch zu entdecken.

Um diese Frage durch den Versuch entscheiden zu können, haben wir zuerst eine andere Methode versucht, Jodsubstitutionsproducte des