

Sitzung vom 25. Juli.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Das Protokoll der Sitzung vom 11. Juli wird genehmigt. Es kommen zur Wahl:

1) als einheimische Mitglieder:

Die Herren

Bischoff, stud. chem.	} Berlin;
Krell, cand. pharm.	
P. Rother, stud. phil.	

2) als auswärtige Mitglieder:

Die Herren

A. Bosse, Director der Zuckerfabrik Waghäusel, Baden.
Chandler Roberts, chemist to the R. Mint, London.

Mittheilungen.

209. A. Oppenheim: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf sauerstoffhaltige organische Chloride.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, LIX. Vorgetr. vom Verf. am 11. Juli).

Indem ich früher mitgetheilte Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Chloride weiter fortsetze, habe ich zunächst sauerstoffhaltige Verbindungen in Betracht gezogen und bei ihnen im Allgemeinen bestätigt gefunden, was sich bei sauerstofffreien Monochloriden ergeben hatte. Je nach der Sättigung der Substanz tritt dieselbe entweder direct mit H_2SO_4 zusammen oder es tritt Cl als HCl aus und der Rest HSO_4 an seine Stelle. Der letztere wird mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit durch Hydroxyl ersetzt.

1. So verhält sich $C_2H_4.OH.Cl$ das Monochlorhydrin des Glycols dem Chloräthyl C_2H_5Cl völlig analog. Es bildet sich unter Austritt von HCl die conjugirte Säure $C_2H_4.OH.SO_4H$, welche früher von Maxwell Simpson aus Glycol und Schwefelsäure erhalten und unter dem Namen Sulfoglycolsäure beschrieben worden ist. Das von mir bereitete Barytsalz stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Simpson beschriebenen überein.

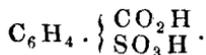
2. Da voraussichtlich die Chlorwasserstoffäther höherer Alkohole sich analog verhalten, wurden sie nicht näher untersucht. Dagegen schien das Epichlorhydrin des Glycerins zu weiteren Versuchen aufzufordern. Liesse sich auch in ihm das Chlor durch SO_4H und

dieses durch OH ersetzen, so würde man eine neue Art alkoholartiger Verbindungen erhalten. Das Epichlorhydrin C_3H_5ClO verbindet sich jedoch ebenso wie das Chlorallyl C_3H_5Cl direct mit der Schwefelsäure. Wie aus diesem ein gemischter Aether des Propylglycols, so geht aus jenem der gemischte Aether des Glycerins $CH_2OH \cdot CHSO_4H \cdot CH_2Cl$ hervor.

Die Verbindung geht unter starker Erwärmung vor sich und bildet ein dickes Oel (aus welchem Kali die Schwefelsäure abspaltet).

3. Ein besonderes Interesse bieten die Säurechloride dar. Es liess sich erwarten, dass aus ihnen gepaarte Schwefelsäuren erhalten werden können, die mit den Sulfosäuren isomer sind, z. B.

$C_6H_5 \cdot COCl + H_2SO_4 = HCl + C_6H_5 \cdot CO \cdot SO_4H$
isomer mit



Wenn man Benzoylchlorid mit Schwefelsäure in Berührung bringt, so tritt sofort eine viel heftigere Einwirkung als bei Zusatz von Wasser ein und Salzsäuregas tritt stromweise aus, ohne dass merkliche Erwärmung Statt hat.

Nimmt man einen Ueberschuss von Schwefelsäure, so krystallisirt die neue Verbindung beim Erkalten in Prismen aus der Lösung. Sofort mit Wasser in Berührung gebracht, schied die Substanz grosse Mengen von Benzoësäure aus. Ich versuchte sie nun von der überschüssigen Schwefelsäure dadurch zu befreien, dass ich sie auf ungebrannten Porcellanscherben im luftleeren Raum liegen liess. Hierbei veränderte sie ihr Ansehen, ward undurchsichtig, amorph und löste sich nunmehr in Wasser ohne Ausscheidung von Benzoësäure vollständig auf. Der Versuch wurde nunmehr so abgeändert, dass Schwefelsäure zu einem Ueberschuss von Benzoylchlorid gefügt, die Reaction unter Erwärmen vollendet und das überschüssige Benzoylchlorid im Kohlensäurestrom abdestillirt wurde.

Hierbei blieb eine geschmolzene, harte, hygroscopische Masse zurück, welche ebenso wie die zuletzt beschriebene, vollständig in Wasser löslich war. Die Lösung gab mit kohlensaurem Baryt ein leicht lösliches, krystallinisches, weisses Salz, das analysirt ward.

Die vorausgesetzte Säure $C_6H_5 \cdot CO \cdot SO_4H$ ist einbasisch. Die Barytbestimmung des gewonnenen Salzes ergab, dass auf ein Molecül desselben nicht zwei sondern nur ein Molecül Säure kommen, d. h. dass die letztere nicht einbasisch, sondern zweibasisch ist. Das heisst mit anderen Worten, dass die gebildete Benzoylschwefelsäure durch längeres Liegen allmählig, durch Erwärmen sofort, in die isomere Sulfobenzoësäure übergeht.

Der Formel des bekannten sulfobenzoësauren Baryums mit 3 Molecülen Wasser entspricht 100 Theilen: 35.04 Ba.

In dem bei 50° getrockneten Salze wurde gefunden 34.86 Ba.

Bei 100° getrocknet, verlor das Salz zwei Molecüle Wasser. Es ergab jetzt bei der Analyse

	1	2	Theorie
Ba	37.63	37.96	38.59
aq.	4.48	4.85	5.07

Dem Salz der gesuchten Benzoylschwefelsäure $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{SO}_4)_2$ dagegen entspricht 24.95 Ba.

Als weiterer Beweis für die Bildung der Sulfobenzoësäure wurde das saure Barytsalz dargestellt. Mit der genau nothwendigen Menge Salzsäure versetzt, ward das neutrale in das saure Salz verwandelt, welches 3 Molecüle Wasser enthält, wie es Fehling festgestellt hat. Es ward in undeutlichen Krystallen erhalten. Die Analyse ergab

	1	2	Theorie
Ba	22.53	22.67	23.10

Die so gewonnene Methode, ohne Anwendung von Schwefelsäureanhydrid Sulfobenzoësäure auf leichtem Wege darzustellen, giebt ein reines Product und eine vortreffliche Ausbeute. 12 Gramm H_2SO_4 geben der Theorie nach 22 Gramm Sulphobenzoësäure und gaben 20 Gramm, während, um Schwefelsäure aus dem Product fern zu halten, nur ein kleiner Ueberschuss von Benzoylchlorid angewandt wurde.

Andere Säurechloride verhalten sich nicht völlig analog. Acetylchlorid entwickelte mit Schwefelsäure ebenfalls Ströme von Salzsäure. Destillirt man auch hier das überschüssige Acetylchlorid ab, so bleibt ein dickflüssiges Oel, das keine Krystalle von Sulfacetsäure und keine selbständige Salze bildet, sondern mit Wasser unter Erwärmung in Essigsäure und Schwefelsäure zerfällt.

Auf ein Molecül Schwefelsäure tritt nur ein Molecül Acetylchlorid in die Reaction ein, deren Product man füglich nicht anders als für die leicht zersetzliche Acetylschwefelsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SO}_4\text{H}$ ansehen kann.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des Chlorids der Phtalsäure. Auf ein Molecül desselben treten 2 Molecüle Schwefelsäure in die Reaction ein. Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört, bleibt ein dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel übrig. Der Destillation unterworfen, geht bei 280° eine rasch erstarrende Krystallmasse über. Später steigt die Temperatur weit über den Siedepunkt der Schwefelsäure und selbst des Quecksilbers. Giesst man ohne zu destilliren das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein Krystallmehl aus.

Diese Krystalle und das krystallinische Product der Destillation wurden beide aus Wasser wieder umkrystallisirt. Sie balten Schwefelsäure und eine färbende Substanz hartnäckig zurück. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man schwach gelblich gefärbte tafelförmige Krystalle.

förmige Krystalle. Ihr Aussehen, ihr Schmelzpunkt und ihre Analyse liessen keinen Zweifel darüber, dass man es mit einer noch etwas verunreinigten Phtalsäure zu thun habe. Beim Schmelzen entwickelte sich im Capillarrohr Wasserdampf und der Schmelzpunkt ergab sich = 174—178° (statt 184° Lossen).

Die Analyse ergab:

C 56.73 statt 57.83

H 4.83 - 3.62

Die gebildete Phthalylschwefelsäure $C_6H(CO SO_4 H)_2$ giebt bei der Destillation also Phthalsäureanhydrid, Schwefelsäure und hochsiedende, schlecht definirte Producte, während sie durch Wasser sofort in Phtalsäure und Schwefelsäure zerlegt wird.

Auffallend bleibt, dass, während die Benzoylschwefelsäure in Sulphobenzoëssäure übergeht, die so ähnlich constituirte Sulphophtalsäure nicht auf analogem Wege erhalten werden konnte.

Ich glaube durch diese Versuche bewiesen zu haben, dass in der Schwefelsäure ein Atom Wasserstoff durch Säureradicale vertretbar ist, dass aber die so entstehenden Säuren durch Wasser zersetzt werden und deshalb nicht wie die von Menschutkin untersuchten ähnlichen Derivate der pyrophosphorigen Säure, selbständige Salze zu bilden vermögen.

4. Endlich wurden noch solche sauerstoffhaltigen Chloride mit Schwefelsäure behandelt, welche das Chlor im Radical enthalten. So wie die Monochloressigsäure kann jedoch auch die Trichloressigsäure mit Schwefelsäure gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden.

210. Ador und Oppenheim: Zur Kenntniss der Sulfbenzoëssäure.

(Vorgetragen am 11. Juli von Hrn. Oppenheim.)

Der Zweck der folgenden Untersuchung war, die in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte Sulfbenzoëssäure mit derjenigen zu vergleichen, welche auf anderen Wegen dargestellt worden ist.

Es erschien eine solche Untersuchung geboten, weil Kämmerer und Carius (Ann. Chem. u. Pharm. CXXXI. 153) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Silbersulfat ein Sulfbenzoëssäureanhydrid und daraus eine Säure erhalten haben, welche von der gewöhnlichen abweichende Eigenschaften haben soll. Die Chloride der beiden Säuren sollen sich beim Erhitzen mit Phosphorchlorid verschieden verhalten: während das schon früher bekannte Chlorid Chlorthionyl abspalte, soll die von Kämmerer und Carius bereitete Chlorsulfuryl liefern. Ein leichteres Unterscheidungsmittel soll aber in den sauren Barytsalzen der beiden Säuren existiren, von denen das neuere leichter löslich sein soll, als das früher von Fehling beschriebene.