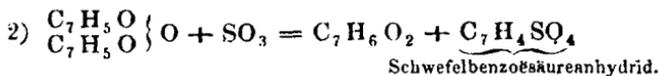
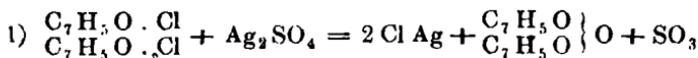


69. Hermann Kämmerer: Ueber organische Schwefelsäure-derivate.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Als Hr. Oppenheim vor einiger Zeit in dieser Gesellschaft die Mittheilung machte, dass er durch vergleichende Bestimmungen der Löslichkeit der sauren Bariumsalze der Schwefelbenzoësäure und Benzoschwefelsäure zur Ueberzeugung von der Identität beider Säuren gekommen sei, war ich ebenfalls durch eine vergleichende Untersuchung des Verhaltens der freien Säuren selbst, der sauren Barium- und Kupfersalze und der neutralen Natrium- und Bleisalze bereits zu dem gleichen Resultate gelangt. Seit der Umgestaltung unserer Ansichten über die Constitution der aromatischen Körper war mir die Identität beider Säuren wahrscheinlich geworden. Auch die beiden Reactionen ihrer Entstehung lassen sich als nahezu identisch ansehen, wenn man die Einwirkung von Benzoylchlorid auf schwefelsaures Silber als in folgende zwei Phasen zerfallend betrachtet:



Aus der Lösung des sauren schwefelbenzoësäuren Bariums wird das Barium durch verdünnte Schwefelsäure nicht sofort und nicht vollständig ausgefällt. Aus diesem unerwarteten Verhalten erklärt sich die von Carius und mir gemachte falsche Beobachtung und Angabe, dass sich die wässrige Lösung der Benzoschwefelsäure beim Abdampfen unter Bildung von Schwefelsäure zersetze.

Die weitere Mittheilung meiner Beobachtungen werde ich an einem anderen Orte veröffentlichen, und ich erlaube mir hier noch anhangsweise einige Mittheilungen über andere Schwefelsäurederivate anzufügen. Wie schon von Carius und mir in unserer gemeinschaftlichen Abhandlung über die Benzoschwefelsäure angegeben wurde, sind noch eine Reihe anderer organischer Halogenverbindungen fähig, mit schwefelsaurem Silber unter Bildung von Schwefelsäurederivaten Umlagungen einzugehen. Ich habe nun begonnen, die Produkte dreier solcher Umlagungen, die bei Gegenwart von Wasser ungemein glatt und leicht vor sich gehen, zu studiren. Es sind dies die, welche Jodoform, Monochloressigsäure und Jodäthyl erleiden. Diese zersetzen sich, wie es scheint, ohne Bildung von Nebenprodukten. Aus Jodoform erhält man, nachdem dasselbe verschwunden ist, überschüssiges Silber durch Schwefelwasserstoff dieser durch Kohlensäure entfernt worden ist, nach dem Uebersättigen mit Bariumcarbonat und Einengen des Filtrates ein unter

dem Mikroskope in charakteristischen Blättchen erscheinendes Salz, welches die überraschendste Beständigkeit gegen alle Oxydationsmittel mit den Salzen der Methintrisulfonsäure gemein hat. Seine Zusammensetzung scheint jedoch nicht mit der des letzteren Salzes identisch zu sein, denn zwei Bariumbestimmungen des lufttrockenen Salzes gaben 46,90 und 46,82 pCt. Ba und bei 200° einen Wasserverlust von 3,32 pCt. H₂O, während das methintrisulfonsaure Barium 15 pCt. H₂O und wasserfrei 44,70 pCt. Ba verlangt.

Ich habe in zwei verschiedenen Darstellungen Salze erhalten, welche unter dem Mikroskope scheinbar verschiedene Formen zeigten; es liegt daher die Möglichkeit zweier isomerer oder zweier verschiedener Säuren vor. Die Wiederholung meiner Versuche mit sehr grossen Mengen Materials wird diese Frage zur Entscheidung bringen.

Wenn zwei Moleküle Monochloressigsäure mit einem Molekül schwefelsaurem Silber und einer passenden Menge Wasser am Rückflusskühler erhitzt werden, verschwindet nach etwa 24 Stunden alles Silber aus der Lösung, die dann nur noch sehr geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, ohne dass die Bildung von Essigsäure dabei nachgewiesen werden könnte. In der Hoffnung, ein sehr beständiges Bariumsalz zu bekommen, verfuhr ich mit dem in Lösung befindlichen Produkte wie mit dem aus Jodoform erhaltenen. In der That ging ein Bariumsalz in reichlicher Menge in Lösung, allein bei dem Versuche, es daraus durch Abdampfen auf dem Wasserbade zu gewinnen, erlitt es eine partielle Zersetzung unter Bildung von kohlensaurem Barium und starker Gelbfärbung. Ich beschränkte mich darauf, zu constatiren, dass das theilweise in mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Tafeln krystallisirte Salz, welches ich nicht frei von den Zersetzungsprodukten erhalten konnte, reichlich Schwefel enthielt. Die Darstellung von Blei-, Kupfer- und Silbersalzen liess sich ebenfalls nicht realisiren, da diese nach kurzem Stehen oder durch gelindes Erwärmen sich unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzen. Durch Fällen mit Alkohol lässt sich indess das Barium- und Natriumsalz, wie es scheint, im unzersetzten Zustande erhalten. Leider reichte mein Material nicht hin, um weitere Versuche anzustellen.

Monochlorbenzoesäure ging auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit schwefelsaurem Silber keine Umlegungen ein.

Jodäthyl sätzt sich dagegen sehr leicht um und bildet ein gut fassbares Produkt, das ich soeben unter den Händen habe. Ich beabsichtige, das Studium dieser Reaction noch weiter auszudehnen, und alsdann eingehender darüber zu berichten.

Nürnberg, den 4. März 1871.