

Mittheilungen.

178. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 21. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

I. Ueber gebromte Chlorsalylsäure und gebromte Chlorbenzoësäure.

Nach der von den HH. Beilstein und Kuhlberg gemachten Beobachtung, dass aus der Chlorbenzoësäure und der Chlordracylsäure dieselbe Dichlorbenzoësäure derivirt, musste es wahrscheinlich erscheinen, dass auch bei der einfachen Bromirung der beiden genannten Säuren in jede derselben das einzuführende Bromatom gerade an diejenige Stelle treten würde, an welcher die andere ihr Chloratom gebunden enthält — dass also zwei isomere Brom-chlorbenzoësäuren entstehen müssten, die nur durch die umgekehrte Stellung der Brom- und Chloratome unterschieden wären. Um die hierdurch bedingten Differenzen in den chemischen Eigenschaften kennen zu lernen und sie mit denjenigen zu vergleichen, welche die ganz verschiedene Stellung wenigstens eines der Halogenatome (in der Brom-chlorsalylsäure) bewirkt, habe ich Hrn. Dr. Pfeifer veranlasst, die gebromten Derivate der drei isomeren Chlorbenzoësäuren darzustellen und zu studiren.

Die Einführung eines Bromatoms durch directes Behandeln der freien Säuren mit Brom in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung scheint bei den drei verschiedenen Chlorbenzoësäuren nicht in gleicher Weise zu gelingen: die Chlorsalylsäure wenigstens wird durch diese Behandlung auch nach längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr so gut wie gar nicht verändert, während sich die Chlorbenzoësäure verhältnissmässig leicht bromirt. — Alle drei Säuren gehen dagegen leicht Bromsubstitution ein, wenn man die heisse Lösung ihrer Silbersalze mit Brom versetzt.

Die gebromte Chlorsalylsäure fällt aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in weissen, aus feinen, glänzenden Nadelchen bestehenden Krystallflocken aus, der Chlorsalylsäure sehr ähnlich. — Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151° C., aber schon bei 130° C. verflüchtigt sie sich in kleinen Mengen, und über 160° C. sublimirt sie unzersetzt, einen stechenden, stark zum Husten reizenden Dampf verbreitend, der zu feinen büschelförmig vereinigten Nadeln erstarrt. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie, wie die Chlorsalylsäure; ist aber leichter löslich als diese — bei 21° C. löst sich 1 Theil in 380 Theilen Wasser.

Ebenso sind die meisten ihrer Salze in Wasser leichter löslich,

als die entsprechenden Verbindungen der Chlorsalylsäure, namentlich ihr Barytsalz ist charakteristisch und besonders zur Trennung von chlorsalylsaurem Baryt geeignet.

Bei der Analyse der umkrystallisirten Säure erhielt Hr. Dr. Pfeifer die folgenden, mit der Berechnung genau stimmenden Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I	II
C ₇	35,67	35,46	—
H ₄	1,69	1,82	—
Br, Cl	49,0	—	48,98
O ₂	—	—	—

Das Kalisalz, in Wasser sehr leicht löslich, bleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung als eine krystallinische, hygroskopische Masse, die gern an den Gefässwänden ausblüht, zurück: es entspricht der Formel $K \cdot C_7 H_3 Br Cl O_2 + 1 H_2 O$.

Das Kalksalz ist noch leichter löslich, als chlorsalylsaure Kalk; beim Eintrocknen erhält man es in büschelförmig gruppirten, mikroskopischen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, dieses aber erst bei 140° C. vollständig verlieren: die Analyse führte zur Zusammensetzung $Ca \cdot 2(C_7 H_3 Br Cl O_2) + 2 H_2 O$.

Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung in ganz charakteristischen, concentrisch - kugeligen Warzen, die aus farblosen Nadelchen zusammengesetzt sind: es enthält in dieser Form 3 Mol. Krystallwasser, entsprechend der Formel: $Ba \cdot 2(C_7 H_3 Br Cl O_2) + 3 H_2 O$.

Die gebromte Chlorbenzoësäure, auf verschiedene Weise dargestellt, krystallisirt aus der heissgesättigten, wässrigen Lösung beim Erkalten in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, der gebromten Salylsäure sehr ähnlich; doch ist sie schwerer löslich, als diese, denn 1 Theil erfordert 1080 Theile Wasser bei 21° C. Sie ist bedeutend leichter löslich als die Chlorbenzoësäure (bei 0° C. 1 Theil in 2840 Theilen Wasser), und ebenso verhalten sich ihre Salze den Salzen der letzteren Säure gegenüber. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie nicht, fängt im trockenen Zustand bei 120° C. an sich in geringen Mengen zu verflüchtigen, und sublimirt über 160° C. zu mikroskopisch-kleinen, nicht glänzenden Nadeln. — Ihren Schmelzpunkt konnte Hr. Pfeifer bis jetzt noch nicht ganz constant erhalten.

Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in, den Krystallen des bromchlorsalylsauren Baryts täuschend ähnlichen, kugeligen Warzen. — Allein dieses Salz enthält nur 2 Mol. Wasser, entspricht also der Formel $Ba \cdot 2(C_7 H_3 Br Cl O_2) + 2 H_2 O$.

Bei der Darstellung der Chlorbenzoësäure nach dem üblichen Verfahren: durch Behandeln der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, hat Hr. Dr. Pfeifer, im Widerspruch mit den Angaben des Hrn. R. Otto, gefunden, dass nicht unbeträchtliche Mengen von Dichlorbenzoësäure gebildet werden, wenn man, unter Beibehaltung des von Hrn. Otto vorgeschriebenen Mengenverhältnisses, das chlorsaure Kali, in Wasser gelöst, nach und nach der kochenden Lösung von Benzoësäure in Salzsäure zusetzt. Diese Dichlorbenzoësäure, mit deren genauerer Untersuchung Hr. Pfeifer augenblicklich beschäftigt ist, scheint mit den beiden, bis jetzt bekannten Dichlorbenzoësäuren (wenn die Angaben über dieselben richtig sind) nicht identisch zu sein; denn die von Hrn. Pfeifer erhaltene Säure ist in Wasser weit löslicher, als die Chlorbenzoësäure, und das Barytsalz derselben ist in Wasser äusserst löslich, während Hr. Otto*) von seiner, aus Dichlorhippursäure erhaltenen Säure angiebt, dass sie in Wasser schwerer löslich sei, als die Chlorbenzoësäure, und die HH. Beilstein und Kuhlberg**) das Barytsalz ihrer Dichlorbenzoësäure als in Wasser ziemlich schwer löslich bezeichnen. — Hr. Dr. Pfeifer wird in Bälde die Frage über diesen Punkt zur Entscheidung bringen und zugleich seine Untersuchung über die gebromten Chlorbenzoësäuren durch Beschreibung der Bromchlor-dracylsäure vervollständigen.

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung erlaube ich mir zu erwähnen, dass ich gerade damit beschäftigt bin, die verschiedenen zweifach-halogenisirten Benzoësäuren durch Schmelzen mit Kalihydrat in die entsprechenden Dioxysäuren überzuführen: eine Reihe vorläufiger Versuche, die ich mit gebromter Chlorsalylsäure, welche ich der Güte des Hrn. Dr. Pfeifer verdanke, anstellte, hat mich so gut wie mit vollkommener Sicherheit davon überzeugt, dass es gelingt, auf diesem Wege Dioxibenzoësäuren zu erhalten; aber ebenso habe ich auch andererseits bei diesen Untersuchungen die Erfahrung gemacht, dass es, um das gewünschte Resultat zu erhalten, nothwendig ist, äusserst genau bei dem Schmelzprocess bestimmte Grenzen in der Temperatur und in der Concentration des Kalis zu beobachten, da sonst leicht tiefer gehende Umsetzungen erfolgen. Ohne meinen ausführlicheren Mittheilungen, die ich in Bälde einsenden zu können hoffe, vorzugreifen, möchte ich nur hervorheben, dass beim vorsichtigen Eindampfen von Bromchlorsalylsäure mit concentrirter Kalilauge, nachdem alles Brom und Chlor in Verbindung mit Kali getreten ist,

*) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 147.

**) Zeitschr. Chem. N. F. IV, 662.

in der schwach erhitzten Schmelze keine Spur von Salicylsäure enthalten ist, dass dagegen, sobald eine etwas gesteigerte Temperatur gegeben wird, sehr beträchtliche Mengen dieser Säure sich bilden. Wenn daher Hr. Otto von seiner Dichlorbenzoëssäure (aus Dichlorhippursäure) angiebt, dass sie beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefere, so glaube ich, dass diese Beobachtung keine ganz genaue ist, sondern dass sich auch in diesem Falle zuerst eine Dioxybenzoëssäure bildet, die erst in secundärer Reaction durch zu weit getriebenes Erhitzen mit Kalihydrat in Salicylsäure verwandelt wird.

II. Ueber Thioisopropylalkohol und Isopropylsulfonsäure.

Von den secundären Thioalkoholen, in denen die Sulfhydrylgruppe an ein mittleres, d. h. an ein mit zweien seiner Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebundenes, nur noch ein Wasserstoffatom führendes Kohlenstoffatom gelagert ist, sind bis jetzt noch keine Beispiele bekannt. — Da das Studium eines solchen Alkohols in mancher Hinsicht zu interessanten Ergebnissen zu führen verspricht, so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Keerl die Untersuchung des Isopropylthioalkohols unternommen.

Bringt man reines Isopropyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammen, so tritt schon beim schwachen Erwärmen der penetrante Geruch eines flüchtigen Sulfhydrates hervor. Wir haben es nach einer längeren Reihe von Versuchen am zweckmässigsten gefunden, die gemischten Flüssigkeiten zunächst einige Zeit in der Kälte stehen zu lassen und dann durch langsames Erwärmen im Wasserbade etwa die Hälfte abzudestilliren; der Rückstand zeigt dann gar keinen Geruch mehr, denn aller Thioalkohol ist im Destillat und kann daraus durch Wasser ausgeschieden werden. Das abgehobene Oel wird noch mehrmals mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Destillation beginnt die Flüssigkeit bei 56° C. zu sieden, und wenn die Operation vorsichtig geleitet war, sind, bis das Thermometer auf 65° C. gestiegen ist, etwa 2 Drittheile der ganzen Menge übergegangen: der Rückstand, der einen entschieden an Knoblauchöl erinnernden Geruch besitzt, destillirt erst bei weit höherer Temperatur, während das Thermometer ununterbrochen steigt bis zu 160° C. Die Bildung dieses schwerer flüchtigen Produktes konnten wir bis jetzt auf keine Weise verhindern; auch bei der grössten Ausbeute an leichter siedendem Oel, die wir erhielten, machte das Erstere immer noch ein starkes Viertel des rohen Oeles aus. Wenn dagegen bei der Darstellung nach dem Vermischen des Jodids mit der Kaliumsulfhydratlösung gleich von vornherein bis zum Siedepunkt des Alko-

hols erhitzt und dieses am Rückflusssäler einige Zeit fortgesetzt wird, so erhält man von der zwischen 56 und 65° C. übergehenden Fraction nur sehr geringe Mengen, unter Umständen kaum isolirbare Spuren. — Ueber die Natur des höher siedenden Productes, das sich also in Folge von anhaltendem Kochen bildet, kann ich gegenwärtig noch nichts Bestimmtes angeben, behalte mir aber die weitere Untersuchung desselben vor.

Der von 56—65° C. destillirte Theil muss, da er stets Schwefelwasserstoffgas gelöst enthält, wiederholt mit Wasser gewaschen werden: nach dem Trocknen über Chlorcalcium konnte bei der Rectifikation daraus ein zwischen 57 und 60° C. siedender Theil isolirt werden, der aus fast reinem Isopropylthioalkohol zu bestehen scheint: eine mit demselben ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 41,8 pCt. S, während die Formel: $C_3 H_8 S$, 42,1 pCt. S verlangt. Von Elementaranalysen wurde wegen des nicht constanten Siedepunkts Abstand genommen, und leider ist es uns bis jetzt nicht gelungen, die Verbindung in reinerem Zustand zu erhalten; denn sie erleidet immer bei der Destillation eine theilweise Zersetzung, in Folge deren sich stets wieder etwas Schwefelwasserstoff bildet. Daher haben wir auch nie einen constanteren Siedepunkt, als den oben angegebenen, beobachten können, doch lässt sich vielleicht von der Destillation im luftleeren Raum ein besseres Resultat erwarten.

Der Thioisopropylalkohol ist leichter als Wasser, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar und auch in Wasser nicht ganz unlöslich; aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilberchlorid die Quecksilberverbindung als weissen, dicken, flockigen Niederschlag, der allmählig krystallinische Struktur annimmt, aber auch von kochendem Wasser nicht gelöst wird. — Von concentrirter Salpetersäure wird der Thioalkohol sehr energisch angegriffen: beim Bewegen der übereinander geschichteten Flüssigkeiten erfolgt plötzlich unter bedeutender Erhitzung explosionsartige Reaction. Verdünnte Salpetersäure reagirt erst beim Erwärmen: es tritt dann, indem sich das Oel allmählig löst, eine prachtvolle, tiefdunkelrothe Färbung ein, die bei fortgesetztem Erwärmen wieder verschwindet. In beiden Fällen wird neben wechselnden Mengen von Schwefelsäure eine neue Säure gebildet:

Isopropylsulfonsäure: $C_3 H_7 \cdot SO_2 \cdot OH$. Man erhält dieselbe nach vollständigem Eindampfen der salpetersauren Lösung beim Erkalten als strahlighkrystallinische Masse, die durch Ueberführung in das Bleisalz, Abfiltriren der Lösung vom schwefelsauren Blei, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und wiederholtes Eindampfen ganz rein erhalten wird. Die Säure schmilzt unter 100° C. und bildet meist gut krystallisirende Salze, von denen das Kali- und Natronsalz, in kochendem Alkohol löslich, besonders charakteristisch sind: eine Reihe von Analysen bestätigen die oben gegebene Formel.

Dieselbe Säure erhalten wir direct aus dem Isopropyljodid durch Behandlung desselben mit schwefligsaurem Kali: eine ausführliche Beschreibung der neuen Säure und ihrer Verbindungen werden wir in Bälde an einem anderen Orte folgen lassen.

Ich habe gegenwärtig mit dem Thioisopropylalkohol noch eine weitere Versuchsreihe, nämlich über die Einwirkung anderer Oxydationsmittel, begonnen: besonders die Reaction mit Chromsäure, die bei Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse zu dem bis jetzt noch unbekanntem Thioacetone zu führen scheint, möchte von hervorragendem Interesse sein. — Ich hoffe in Bälde Näheres darüber mittheilen zu können.

Freiburg i. B., 19. Juli 1872.

179. Hugo Schiff: Synthese geschwefelter Gerbsäuren.

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich im Früheren dargethan hatte, dass das Phosphoroxchlorid zwei Moleküle Gallussäure zu einem ätherartigen Anhydrid vereinigt und dieses mit Gerbsäure identisch ist, habe ich zu prüfen gesucht, in wie weit aromatische Sulfosäuren sich den Carbonsäuren analog verhalten und bin dabei in der That zur Synthese einer neuen Klasse von Körpern gelangt, welche sämtliche Eigenschaften der Gerbsäure besitzen.

Phenolsulfosäure löst sich in Phosphoroxchlorid schon bei 50 bis 60° unter reichlicher Salzsäureentwicklung und Abscheidung von Metaphosphorsäure. Destillirt man überschüssiges POCl_3 im Oelbade ab, so bleibt eine gefärbte, beim Erkalten erhärtende Masse, welche sich mit Wasser stark erwärmt. Man wäscht zunächst mit etwa dem dreifachen Volum Wasser, welches nur Salzsäure und Phosphorsäure, aber wenig organische Substanz aufnimmt; auch eine zweite etwas geringere Wassermenge nimmt nur wenig auf. Eine dritte grössere Wassermenge löst die Masse bei einigem Erwärmen leicht auf. Auf Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ Volum concentrirter Salzsäure wird aber auffallender Weise die organische Substanz fast vollständig gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und bei der Fällung Lösung und Säure auf 0° abgekühlt. Man erhält schliesslich ein vollkommen weisses mehliges Pulver, welches sich in Wasser und Weingeist leicht löst und die ausgesprochenen Eigenschaften einer Säure besitzt.