

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.

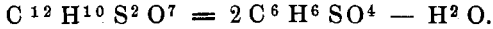
179. Hugo Schiff: Synthese geschwefelter Gerbsäuren.

(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.

Die Bestimmung von C, H und S führt zur Formel:

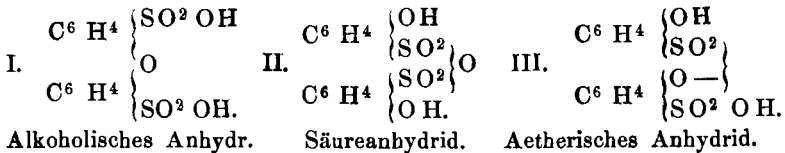


Was die Constitution der Verbindung betrifft, so wurde zunächst durch Normalkali und durch Natriumcarbonat ermittelt, dass die Verbindung einbasisch ist. Eine helle violette Eisenreaction führt zur Annahme freier Phenolhydroxyle und die Einwirkung von Acetanhydrid, wobei sich $C^{12} H^9 (C^2 H^3 O) S^2 O^7$ bildet, beweist, dass die Verbindung nur noch ein Phenolhydroxyl enthält. Es haben also ein Hydroxyl und ein Sulfoxyl ($SO^2 OH$) zur Verkettung gedient und die Constitution der Verbindung ist diejenige eines ätherischen Anhydrids der Phenolsulfosäure.



Das ätherische Sulfophenylanhydrid ist in jeder Beziehung eine wirkliche Gerbsäure. Sie zeigt deren Eigenschaften in der That mit einer solchen Vollständigkeit, dass ich die Ausführung der Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen hier füglich unterlassen kann. Die Fällbarkeit durch Mineralsäuren und Salze ist sogar viel entschiedener ausgesprochen als bei der Digallussäure. Unterschiede sind die hellviolette Eisenreaction, die weniger vollständige Ausfällung des gekochten Stärkemehls und die geringere Tendenz sich an der Luft zu oxydiren. Das Acetylderivat zeigt noch die hauptsächlichsten Gerbsäurereaction, giebt aber keine Eisenfärbung mehr. Das Verhalten gegen Metallsalzlösungen ist im Allgemeinen ebenfalls dasjenige der Gerbsäure.

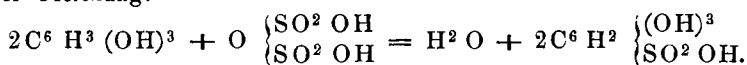
Die Phenolsulfosäure muss drei Arten von primären Anhydriden bilden:



Die Verbindung I. ist ohne Zweifel die aus Phenyläther dargestellte Disulfosäure. Ich versuchte das Anhydrid II. durch Ueberhitzen von Phenolsulfosäure zu erhalten. Bei etwa 200^0 beginnt die Zersetzung unter Aufblähen. Nimmt man nun die Masse in Wasser auf und versetzt mit Salzsäure, so scheiden sich gefärbte Flocken einer Verbindung ab, welche noch einzelne Eigenschaften der Gerbsäuren besitzt. Aber sie entspricht der Zusammensetzung $C^6 H^4 SO^2$ oder $C^{12} H^{10} S^2 O^4$. Das salzsaure Filtrat enthält noch viel unveränderte Phenolsulfosäure.

Die Verbindung III. ist das erste Beispiel eines direct dargestellten Anhydrids einer Sulfosäure. Es sollte die Methode weiter geprüft und zugleich versucht werden, das Pyrogallol (Pyrogallussäure) wieder in eine Sulfosäure überzuführen. Die Resultate waren in der That der Hypothese vollkommen entsprechend. Rösing hat bereits angegeben, dass beim Lösen von Pyrogallol in rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure entstehe. Die Schwierigkeit, dieselbe rein zu erhalten, haben ihn ohne Zweifel von einer näheren Untersuchung derselben abgehalten. Die gewöhnlichen Methoden sind hier nicht anwendbar, denn die sehr löslichen Salze zersetzen sich theilweise schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade. Auch die Lösung der Säure verändert sich sehr leicht. Ich will in dieser vorläufigen Mittheilung auf die Schwierigkeiten nicht eingehen, nach deren Ueberwindung ich zu dem Resultate gelangt bin, das bereits in einer Correspondenz (diese Berichte 1872, S. 437) erwähnt wurde. Auch die anderen probirten Methoden werde ich später darlegen und bemerke hier nur, dass gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure bereits das Pyrogallol in Sulfosäure verwandelt, wenn man dieselbe im geringen Ueberschuss anwendet.

Die Methode, bei welcher ich zuletzt stehen blieb, leistet Alles, was man bezüglich der Eleganz, Schnelligkeit und Ausbeute von einer Methode verlangen kann, aber eisenfreie Materialien und von empyreumatischen Substanzen (durch Umkrystallisiren aus Benzol) befreites Pyrogallol sind absolut erforderlich. Man löst ein Mol. Schwefelsäureanhydrid in einem Mol. von Eisen und Oxyden des Stickstoffs freier concentrirter Schwefelsäure. Diese reine Disulfurylsäure wandelt das Pyrogallol beim Zusammenreiben vollständig in Sulfosäure um, nach der Gleichung:

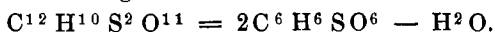


Wendet man auf 25 Gr. Pyrogallol 10 C.C. Säure an, so wird die Masse nach 2 Minuten unter Erwärmung fest und nach 10 Minuten längerer Erwärmung auf dem Wasserbade ist das Pyrogallol gänzlich in krystallisirte, sehr wenig gefärbte Sulfosäure übergeführt.

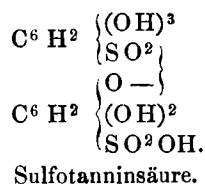
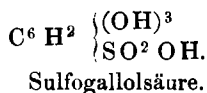
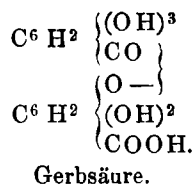
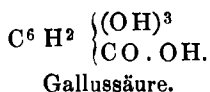
Ich habe bereits gefunden, dass diese Methode auch mit anderen Verbindungen sehr gute Resultate liefert und sie ist ohne Zweifel einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig. Auch Sulfosalicylsäure lässt sich in dieser Weise leicht rein darstellen.

Die Suffogallolsäure $C^6H^2 \begin{Bmatrix} (OH)^3 \\ SO^2OH \end{Bmatrix}$ ist das wirkliche Analogon der Gallussäure, nur ist sie viel löslicher, an der Luft zerfliesslich, auch die Salze sind löslicher und leichter zersetzbar. Mit Barytwasser giebt sie die bekannte Gallussäurereaction und mit $POCl^3$ entsteht die der Digallussäure entsprechende Verbindung.

Das Rohprodukt der Einwirkung der Disulfurylsäure auf Pyrogallol wird mit der 6—8fachen Menge POCl_3 am Rückflusskühler auf $50-60^\circ$ und allmählig bis $90-100^\circ$ erwärmt. Es erfolgt Lösung unter Salzsäureentwicklung und nach 3—4 Stunden verwandelt sich die Flüssigkeit in eine violette Gelatine. Man durchschüttelt mehrmals mit absolutem Aether, entfernt die letzten Antheile desselben bei $60-70^\circ$ und verfäht dann ganz, wie oben bei dem Sulfophenylanhydrid angegeben worden. Die Verbindung wird durch mehrmaliges Ausfällen mit Salzsäure in vollkommen weissen Flocken erhalten, welche sich aber schon beim Abfiltriren und Auspressen etwas färben. Man trocknet im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsäure. Die Analyse der Verbindung führt zur Formel:



Sie verhält sich zur Sulfogallolsäure wie die Gerbsäure zur Gallussäure.



Auch in den Eigenschaften ist die Sulfotanninsäure der Gerbsäure zum Verwechseln ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt sie in Sulfogallolsäure. Die Bihydroxylbenzole verhalten sich ohne Zweifel in analoger Weise. Bedenkt man ausserdem die in mannigfacher Weise möglichen Isomeren und die den Gallussäurederivaten analogen Abkömmlinge, so ersieht man, dass sich hier der organischen Chemie, und speciell der Chemie der Gerbstoffe, eine nach Zusammensetzung und Eigenschaften ganz neue Reihe von Verbindungen bietet.

Florenz. *Istituto superiore.*