

als complicirterer Oxydationsvorgänge, welche ausserhalb des Thierkörpers durch zellige Fermente eingeleitet werden\*). Beim Verbrennen im Kreislauf muss der Alkohol zwar ebensogut Wärme entwickeln, wie jede andere noch weiter oxydirbare Verbindung; diese Wärme kommt aber als Zuwachs und Steigerung thermometrisch nicht zum Ausdruck, sondern wird unter den angegebenen Verhältnissen sogar übercompensirt.

Aus den constatirten Thatsachen erklärt sich die fernere Beobachtung, das gerade solche Warmblüter, bei denen die Oxydationen krankhaft erhöht sind — was einen hervorragenden Theil des complicirten Vorganges „Fieber“ ausmacht — starke Quantitäten Alkohol viel besser als Gesunde zu vertragen pflegen. Es tritt keine Berausung ein, sondern eher Hebung der darniederliegenden sensoriiellen Functionen. In den flüssigen Excreten findet man hier, entsprechend der verstärkt oxydirenden Thätigkeit des Organismus, wie beim Gesunden nach geringern Mengen keinen oder doch nur sehr wenig Alkohol wieder. Handelt es sich dabei um kräftige Thiere, denen man durch Injection fauliger Flüssigkeit künstlich ein hohes Fieber erregt hat, so ist die Herabsetzung der Verbrennung, gemessen durch das Thermometer, mit Hilfe sonst durchaus unschädlicher Dosen Alkohol relativ noch leichter zu erzielen als im gesunden Zustand.

### 298. C. W. Blomstrand: Ueber Toluoldisulfosäure.

(Aus dem Laboratorium in Lund; eingegangen am 28. December.)

Ich habe früher (diese Berichte 1871 S. 717) eine Mittheilung gemacht über die Disulfotoluolsäure  $\begin{matrix} \text{HOSO}^2 \\ \text{HOSO}^2 \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^3\text{CH}^3$ , dabei nur erwähnend, dass sie ein leicht lösliches Bariumsalz und ein schön krystallisirendes Ammoniumsalz giebt, und dass beim Schmelzen mit Kali die Bildung von Oxysäuren kaum zu vermeiden zu sein scheint.

Phil. Cand. P. Hakansson hat nun die Verbindungen der Säure und ihre Derivate vollständiger untersucht.

Es war nach der genannten vorläufigen Notiz nicht meine Absicht über die Ergebnisse dieser Untersuchung, ehe die Abhandlung im Druck erschienen war, der Gesellschaft zu berichten. Weil aber später Senhofer in den Annalen B. 164 Heft 1 (das mir zufällig verspätet erst vor kurzer Zeit zu Gesicht kam) einen Aufsatz über „Toluoldisulfosäure und einige Abkömmlinge derselben“ publicirt hat, finde ich mich veranlasst hiermit eine möglichst kurzgefasste Mittheilung darüber zu machen.

\*) Vgl. Virchow's Archiv. Bd. 51, S. 167—172.

Die Methode von Barth und Senhofer, die Disulfobenzoesäure durch starkes Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Vitriolöl und Phosphorsäure darzustellen, wollte Senhofer auch auf andere Körper prüfen, bei welchen das zwei- oder mehrmalige Einführen des Schwefelsäurerestes „durch die bis jetzt üblichen Methoden nicht gelungen war“, behandelte also in dieser Weise das Toluol und erhielt die gesuchte Disulfosäure.

	$\alpha$ Säure	$\beta$ Säure	$\gamma$ Säure
Freie Säure.	Dickflüssig, verträgt weit mehr als 100° ohne Zersetzung.	—	Dickflüssig, mit Krystallen durchsetzt, wird schon auf dem Wasserbade zersetzt.
Kalisalz.	Fest zusammenhängende Krusten am Boden des Gefäßes; Krystalle mit weber-schiff förmig gekrümmten Flächen. 1 Mol. H <sup>2</sup> O, das kaum vor 160°, jedenfalls nicht bei 110° weggeht.	Warzenförmig gruppierte mikroskop. Krystalle.	„Kurze wohl ausgebildete Prismen. 1 Mol. H <sup>2</sup> O; verliert an der Luft Wasser und wird opak“.
Ammoniumsalz.	Schöne, wasserhelle, 6 flächige Prismen oder Tafeln. 1 Mol. H <sup>2</sup> O.	Kleine, dünne Tafeln.	„Leicht lösliche Krystallnadeln die häufig gekreuzt erscheinen“.
Bariumsalz.	Schwer krystallisierbar in kleinen Prismen; Lösung bei 17° auf 1 Th. Salz 1,33 Th. Wasser. Bei gewöhnlicher Temp. 1½ bis 2, bei 100° 1 Mol. H <sup>2</sup> O.	Undeutlich krystallinische Krusten, die Lösung enthält bei 15° auf 1 Th. Salz 11,66 Th. Wasser. 1 Mol. H <sup>2</sup> O.	„Leicht löslicher Krystallbrei, entspricht lufttrocken der Formel: Salz + 3½ H <sup>2</sup> O.“
Cadmiumsalz.	Strahlig krystallinische Masse oder lange, feine Nadeln.	—	„Leicht lösliche, gummiartige Masse.“
Silbersalz.	Farblose ziemlich grosse Krystalle mit gekrümmten Flächen. Das einzige wasserfreie Salz. Wird am Lichte wenig geschwärtzt.	—	„Gelbe Krystallansätze, die am Lichte sich allmählig schwärzen. 2 Mol. H <sup>2</sup> O; schwer lufttrocken zu erhalten.“

Ich wandte meinestheils von Anfang an die gewöhnliche Methode an, d. h. erhitzte die Monosulfosäure (oder ein Salz derselben) mit rauchender Schwefelsäure bei etwa 160°. Auch bei den späteren Versuchen Hakanssons ist keine andere in Anwendung gebracht.

Es hat sich bei genauerer Untersuchung ergeben, dass (ausser

nach unzersetzter Monosäure) neben der in der Notiz erwähnten Säure sich in geringer Menge auch eine andere Disulfosäure bildet, wie es scheint, besonders bei stärkerer Erhitzung (etwa 180°).

Nur jene zuerst erwähnte, in bei weitem grösserer Menge entstehende Säure ist eingehender untersucht worden. Allerdings war zu erwarten, dass sich die eine oder andere dieser Säuren in derjenigen von Senhofer wiederfinden würde. Es scheint aber nach den jetzt vorliegenden Angaben ganz ausser Zweifel zu sein, dass sie mit keiner von beiden identisch ist.

Bezeichnen wir die anfangs erwähnte Säure als  $\alpha$  Disulfotoluol-säure und die nebenbei entstehende als  $\beta$  Säure, so könnte die Säure Senhofers der Kürze wegen  $\gamma$  Säure genannt werden.

Durch Unlöslichkeit des Barytsalzes in Alkohol zeichnen sich sämtliche Säuren von der Monosäure aus. Auch zur Reinigung der  $\alpha$  Säure (wie der  $\gamma$  Säure) war das Kalisalz besonders geeignet.

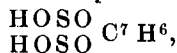
In umstehender Zusammenstellung (S. 1085) werden die wichtigsten Unterschiede angegeben.

Zum weiteren Unterschiede zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  mögen folgende Angaben dienen:

Das Chlorid der  $\alpha$  Säure krystallisirt aus Aether in grossen 4seitigen Prismen und schmilzt bei 51—52°. Das  $\beta$  Chlorid löst sich nicht so leicht in Aether; Krystallform, wie es scheint, verschieden, Schmelzp. 94°.

Das Amid der  $\alpha$  Säure krystallisirt in dünnen, langen Prismen, ziemlich löslich in warmem Wasser, Schmelzp. 186°. Das  $\beta$  Amid ist weniger löslich in Wasser, Schmelzp. etwa 216°.

Von den übrigen Derivaten der  $\alpha$  Säure erwähne ich beiläufig, neben dem Toluoldisulphhydrate (fest, destillirbar), die noch nicht näher untersuchte, den Dicarbonsäuren entsprechende Toluoldisulfinsäure



welche sich, nach der früher (Ber. 1870, S. 965) angegebenen Methode durch Kochen des Chlorides mit Schwefligsaurem Alkali, in kleinen schwerlöslichen Nadeln darstellen lässt, aber wegen der leichten Entstehung eigenthümlich anhydridartiger Produkte schwierig in grösserer Menge rein.

Durch Schmelzen einer Disulfosäure mit Kali erhielt Senhofer nur Salicylsäure und sog. Isorcin.

Die  $\alpha$  Säure verhält sich sehr ähnlich. Vergeblich wurden die Versuche in verschiedener Weise variirt, einestheils um die Oxydation des Methyles, andererseits um die gleichzeitige Reduktion des Hydroxyles zu vermeiden. Neben dem Orcin-artigen Körper und nicht bestimmbareren öligen Zersetzungsprodukten wurde immer eine bedeutende Menge von Salicylsäure erhalten. Eine Dioxysäure, die ins-

besondere gesucht wurde, war mit Sicherheit gar nicht nachzuweisen, wohl aber neben der Salicylsäure Paraoxybenzoesäure, wenn auch in viel geringerer Menge.

Vollkommene Identität des hierbei erhaltenen Phenolkörpers mit dem gewöhnlichen Orcin war von Anfang an, den Eigenschaften zufolge, nicht anzunehmen. Dass er mit dem Isorcin Senhofers identisch sei, war andererseits bei Kenntnise von der Verschiedenheit der Sulfosäuren theoretisch nicht wahrscheinlich. Nennen wir ihn bis auf weiteres, der Sulfosäure entsprechend,  $\alpha$  Isorcin, das Isorcin Senhofers ebenso  $\gamma$  Isorcin (l. c. S. 133).

Zum Vergleich führe ich die gewöhnlichen Orcinreactionen an:

	Orcin	$\gamma$ Isorcin	$\alpha$ Isorcin
an der Luft	röthlich,	keine Veränderung,	keine Veränderung,
Eisenchlorid	tief schwarzviolett,	braungrün,	bald verschwindende violett-blaue Färbung,
Silbernitrat und Ammoniak	beim Erhitzen wird Silber reducirt,	schon in der Kälte,	ebenso nach kurzer Zeit,
Chlorkalk	tief violett, allmählig braun und gelb,	roth, allmählig gelb,	gelb,
Ammoniak und feuchte Luft	intensiv roth, mit Essigsäure rothe Flocken,	bräunlich, mit Essigsäure farblos ohne Fällung,	blau, mit Essigsäure roth ohne merkbare Fällung,
Schmelzpunkt	86°,	87°,	87°—88,
Kochpunkt	290°,	260°,	um 270°.

Aus der Wasserlösung krystallisirt das  $\alpha$  Isorcin, ganz wie das Isorcin Senhofers, in dicht verwebten Aggregaten von feinen Nadeln. Beim Destilliren geht die dicke Flüssigkeit sehr langsam in festen Zustand über, indem sich einzelne feste Punkte bilden und allmählig wachsen.

Der wasserfreie destillirte Körper schmilzt bei der angegebenen Temperatur (87—88°). Der krystallisirte, wasserhaltige braucht höhere Temperatur zum Schmelzen, etwa 95°.

Für die absolute Reinheit der Verbindung ist es sehr schwierig vollkommen entscheidende Merkmale zu finden.

Zur ganz erschöpfenden Untersuchung sind noch weitere Versuche nöthig.

Senhofer stellte ferner durch Schmelzen der Disulfosäure mit formylsaurem Natron ein isomeres der Uvitinsäure dar (l. c. 135). Ein ähnlicher Versuch zur Erhaltung der Methylcarbonsäure wurde

schon vor längerer Zeit mit der  $\alpha$  Säure angestellt, aber wegen der geringen Menge des Produktes nicht weiter durchgeführt. Die Säure bildet sehr schwerlösliche, weisse Flocken, zeigt vor  $270^{\circ}$  Anzeichen der Schmelzung, aber verkohlt dabei.

Bei der Unmöglichkeit, die gesuchte Dioxysäure unmittelbar aus der Disulfosäure zu erhalten, schien mir der Versuch wünschenswerth, durch vorherige Oxydation des Methyles die Ausgabe von Wasserstoff zu verhindern und somit die Entstehung der Säure zu sichern.

Der Versuch wurde ausgeführt und das Kalisalz der  $\alpha$  Disulfosäure mit Chromsäuremischung oxydirt. Die Oxydation geht sehr langsam und auch nach mehrtägiger Einwirkung bei weitem nicht vollständig von Statten.

Es wurde so eine Disulfobenzoesäure  $\begin{array}{c} \text{H O S O}^2 \\ \text{H O S O}^2 \text{ C}^6 \text{H}^3 \\ \text{H O C O} \end{array}$  erhalten.

Aus der vorher erwähnten Arbeit von Barth und Senhofer (Ann. 159, 217) kennen wir eine solche Säure, unmittelbar aus Benzoesäure dargestellt. Die hier in Rede stehende ist jedenfalls eine entschieden andere. Wir brauchen auch hier die Benennung  $\alpha$  Säure.

Es genügt die Eigenschaften der Kali- und Barytsalze zu vergleichen.

Barth und Senhofer beschreiben das neutrale Kalisalz als „feine, weiche Nadeln, die lufttrocken der Formel  $\text{C}^7 \text{H}^3 \text{K}^3 \text{S}^2 \text{O}^8 + 1\frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$  entsprechen“.

Das  $\alpha$  Kalisalz ist  $\text{K}^3 \text{C}^7 \text{H}^3 \text{S}^2 \text{O}^8 + 2\text{H}^2 \text{O}$  und bildet grosse, spröde, wasserhelle Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Von dem sauren Kalisalze wird von Barth und S. nichts gesagt, woraus zu folgen scheint, dass es wenig Charakteristisches darbietet, was dagegen mit dem  $\alpha$  Salze in hohem Grade der Fall ist. Zusammengesetzt nach der Formel  $\begin{array}{c} \text{K}^2 \text{O}^2 \text{S}^2 \text{O}^4 \\ \text{H O C O} \end{array} \text{C}^6 \text{H}^3 + \text{H}^2 \text{O}$  zeichnet es sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus. Aus der Lösung des neutralen Salzes wird es durch Salzsäure ausgefällt, weshalb es zur Reindarstellung der Säure guten Dienst leistet.

Zu demselben Zwecke und in derselben Weise benutzten Barth und S. die Barytsalze, was umgekehrt hier nicht in Frage gekommen ist. Das neutrale Barytsalz wird als „kleine, gut ausgebildete Prismen“ beschrieben. Das  $\alpha$  Salz bildet nach starker Verdampfung unendlich krystallinische, krümelige Massen. Auch das saure Salz ist nicht schwerlöslich.

Die Reaction mit Kali fordert starke und anhaltende Hitze, aber geht sehr glatt und ohne Nebenprodukten von Statten. Die dabei

entstehende Säure wird sogleich rein und fast ganz schneeweiss erhalten.

Dass diese  $\alpha$  Dioxibenzoessäure, wie sie bis auf weiteres genannt werden mag, nicht mit derjenigen von Barth und Senhofer zusammenfalle, lässt sich natürlich von vornherein annehmen. Die Bemerkung Barths (Ann. 159, 234), dass die Erfahrung nicht dafür zu sprechen scheint, dass beim Schmelzen mit Kali die Atome ihren Platz tauschen, bestätigt sich auch hier, allem Anscheine nach, vollkommen.

Die Säure von Barth u. S. ist  $C^7 H^6 O^4 + 1\frac{1}{2}H^2 O$  und giebt keine Reaction mit Eisenchlorid.

Die  $\alpha$  Säure enthält entweder weniger oder mehr Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine Farbenreaction, die jedenfalls ebenso empfindlich ist, wie diejenige der Salicylsäure. Auch die Farbe ist sehr ähnlich, aber nicht wie bei jener Säure entschieden ins Violette spielend. Man könnte sagen, dem Rosenroth ist Schwarz eher als Blau beigemischt.

Aber daraus folgt allerdings nicht, dass die Säure neu ist. Es sind in der letzten Zeit so viele Dioxibenzoessäuren beschrieben, oder wenigstens flüchtig erwähnt worden, dass es sich schon weniger darum handelt neue darzustellen, als schon bekannte genauer zu charakterisiren, um sie mit anderen identificiren zu können.

Ausser der oben erwähnten, eigentlichen Dioxibenzoessäure von Barth und S., bieten sich folgende zum Vergleich dar: 2) die Protocatechusäure, 3) Oxysulicylsäure, 4) die Säure von Max Ascher aus Nitrotoluol (Ber. 1871. 649), 5) die von Barth neben Protocatechusäure aus Sulfoparaoxybenzoessäure erhaltene (Ber. 1871. 633, Ann. 159. 233), 6) die von Ira Remsen, die ebenfalls neben Protocatechusäure aus Sulfoxybenzoessäure erhalten wurde, (Zeitschr. f. Ch. 1871, 294) wozu noch kommt, dass auch die Sulfosalicylsäure neben Oxysalisäure eine andere Säure geben soll (Remsen l. c. 296, Barth l. c. 233).

Die unter 6) erwähnte Säure giebt, wie die erstgenannte, keine Eisenchloridreaction, die unter 2) und 3) dagegen, jene eine dunkelgrüne, diese eine tiefblaue. Barths Säure aus Paraoxybenzoessäure gab allerdings „rothviolette“ Eisenreaction, war aber, wie die Protocatechusäure, mit Bleizucker fällbar, was hier nicht der Fall ist. Es bleibt also nur Max Aschers Säure zum näheren Vergleich übrig.

Aus rein theoretischen Gründen sollte auch die neue Säure eben mit dieser Säure identisch sein.

Weil die  $\alpha$  Disulfotoluolsäure auch aus einer Mischung von Para- und Metasulfotoluolsäure in überwiegender Menge und bei niedriger Temperatur (etwa  $150^\circ$ ) fast ausschliesslich entsteht, und weil sie andererseits neben Salicylsäure auch Paraoxybenzoessäure giebt, wäre sie allerdings, nach der gewöhnlichen Auffassung, sehr wahrscheinlich als

die nach der Stellung 1, 2, 4 zusammengesetzte zu betrachten. Die Schritt für Schritt daraus entstandene Dioxybenzoesäure wäre also ebenfalls die 1, 2, 4 Säure.

Eben diese Lagerung der Atome im Benzolcomplexe nimmt Max Ascher aus guten Gründen in seiner Säure an. Leider sind die Angaben über die Eigenschaften (wegen der geringen Menge der Substanz) sehr ungenügend für einen vollkommen entscheidenden Vergleich.

Stellen wir die von Max Ascher angeführten Eigenschaften mit den entsprechenden der hier fraglichen sogenannten  $\alpha$  Säure zusammen.

Säure von Ascher.	$\alpha$ Säure.
„Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.“	Löst sich leicht in warmem, schwierig in kaltem Wasser. Fordert 381 Th. Wasser bei 17°, während sich z. B. Oxysalicylsäure in 58, Protocatechusäure nach Hesse in 40—50 Th. löst.
„Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. H <sup>2</sup> O. Trocknet man die Säure bei 120°, so verliert sie alles Krystallwasser.“	Entweder mit $\frac{1}{2}$ H <sup>2</sup> O und frei ausgebildeten, plattgedrückten Prismen, oder bei schneller Erkältung kugelförmige Aggregate feiner Nadeln, wozu die ganze Flüssigkeit gesteht, oder bisweilen aus kalter Lösung in sehr langen, weichen Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H <sup>2</sup> O, die schon bei 60° weggehen.
„Mit Eisenchlorid schöne rothbraune Färbung.“	Die früher erwähnte dunkelrothe Färbung (nicht ins Braune).
Schmilzt krystallwasserhaltig bei 148°, getrocknet (bei 120°) dagegen bei 194°.	Schmilzt bei 194°. Eine vorhergehende Schmelzung bei 148° lässt sich auch bei der wasserhaltigen nicht bemerken.

Es ist noch zu früh, diese zum Theil nicht unerheblichen Unterschiede aufzuklären zu suchen. Weitere Angaben über die Säure von Ascher wären allerdings sehr wünschenswerth.

Lund, 24. December 1872.

### 299. C. Liebermann und A. Dittler: Ueber Pentabromresorcin. (Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der letzten Nummer dieser Berichte theilt Hr. O. Hesse für die drei isomeren Bioxybenzole neue Formeln mit, welche schon deshalb nicht wohl annehmbar erscheinen dürften, weil es nicht klar ist, wie man aus dem Phenol durch Einführung eines Hydroxyls für ein H-Atom zu dieser Formulirung gelangt. Die Nothwendigkeit, die Kekulé'sche Auffassung der genannten Verbindungen als C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> aufzugeben,