

wie auch Schmelzpunkt mit einem zur Paraffingruppe gehörenden Kohlenwasserstoff¹⁾ übereinstimmen, welcher nach der Formel

$C_n H_{2n+2}$ (wie $C_{20} H_{42}$ mit 85.11 pCt. C und 14.89 pCt. H) zusammengesetzt ist.

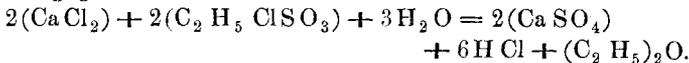
Agriculturchemische Versuchsstation in Münster, den 10. April 1873.

149. Th. v. Purgold: Ueber die Einwirkung von Chloräthyl auf wasserfreie Schwefelsäure.

(Eingegangen am 15. April.)

Im Jahre 1868 beschäftigte ich mich mit der Untersuchung über die Einwirkung von $C_2 H_5 Cl$ auf SO_3 und bewies, dass das Hauptprodukt jener Reaction Chlorschwefelsäureäther $C_2 H_5 ClSO_2 Cl$ ist²⁾. Die Analyse sowohl; als das Verhalten des von mir beschriebenen Aethers liessen keinen Zweifel über die chemische Natur desselben übrig³⁾. — Meine weiteren Arbeiten waren hauptsächlich auf die Nebenprodukte dieser Reaction gerichtet, über deren Natur in meiner Abhandlung (s. u.) nur kurze Erwähnung geschah; — und da ich gegenwärtig nicht in der Lage bin jener Frage einen vollständigen Abschluss zu geben, so erlaube ich mir dennoch im Folgenden die von mir bis jetzt erhaltenen und gesammelten Resultate mitzutheilen, welche meiner Meinung nach nicht ohne Interesse sein dürften.

Die Einwirkung von $C_2 H_5 Cl$ auf SO_3 wurde nach der von mir seiner Zeit angegebenen Methode ausgeführt. — Das dabei entstandene ölige Rohprodukt wurde portionsweise in Eiswasser eingetragen, das niedergesunkene Oel — resp. der Chlorschwefelsäureäther — vom Waschwasser vermittelst des Scheidetrichters getrennt und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen. — Das Trocknen des Aethers geschah mit wasserfreiem Kupfervitriol, da Chlorcalcium denselben allmählig unter Ausgabe von HCl zersetzt, eine Reaction, welche weiter nicht untersucht ward, deren Gang aber meines Erachtens gemäss folgender Gleichung geschieht:



Der auf beschriebene Weise gereinigte Aether destillirt fast vollständig zwischen 80—96° bei einem Luftdruck von 6 Linien. — Auf einige seiner Reactionen komme ich weiter unten zurück, will aber

¹⁾ *ibid.* 4. Bd. S. 2139—2142.

²⁾ *Compt. rend.* LXVII, 451; *Ann. Chem. Pharm.* CXLIX, 124; *Zeitschrift für Chemie* 1868, pag. 669.

³⁾ Vergl. Kahlmann, *Ann. Chem. Pharm.* XXXIII, 108 und R. Williamson, *Jour. f. prakt. Chem.* LXXXIII, 73.

vorher die Verarbeitung und Untersuchung der bei oben geschilderter Reinigung des Aethers erhaltenen Waschwässer beschreiben. —

Ein Theil derselben wurde nach Zusatz eines geringen Ueberschusses von Ba Cl_2 erwärmt und vom Ba SO_4 filtrirt. — Die filtrirte Lösung schied beim Abdampfen weitere Mengen von Ba SO_4 aus, und enthielt nach vollständiger Abscheidung des Letzteren, eine organische, Schwefel und Chlor anzeigende Säure¹⁾.

Nach diesem vorläufigen Versuch erhitze ich alle Waschwässer zum Kochen, neutralisirte mit kohlenurem Blei und zersetzte das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. — Die vom Schwefelblei filtrirte, die freien Säuren enthaltende Lösung wurde bis zur vollständigen Austreibung der H Cl eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Ba CO_3 neutralisirt, wieder filtrirt und auf dem Wasserbade abgedampft. — Aus der concentrirten dicken Flüssigkeit setzten sich nach dem Erkalten feine zu warzenähnlichen Gruppen vereinigte Kryställchen ab; die Mutterlaugen ergeben nach fortgesetzter Concentration noch weitere Mengen von Barytsalz.

Aus 2 Kilogramm SO_3 erhielt ich ungefähr 600 Grm. nichtdestillirten, aber über entwässerten Kupfervitriol getrockneten Aethers und circa 300 Grm. Barytsalz. — Die Analyse der ersten Krystallisation desselben ergab 32.4 pCt. Ba und 10.37 pCt. Cl. — Fast dieselben Zahlen wiesen die Analysen der folgenden Krystallisation auf. — Isaethionsaures Baryum verlangt 35.4 pCt. Ba; Chlorisaethionsaures Baryum ($\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl SO}_3$)₂ Ba + 2H₂O (s. w. u.) 29.78 pCt. Ba und 15.43 pCt. Cl. — Man sieht, dass die Zahlen der Analyse gerade in der Mitte liegen, und ich hielt es in Folge dessen für sehr wahrscheinlich, dass ich es mit einem Gemenge jener beiden Salze zu thun habe, eine Vermuthung, welche sich in der Folge vollkommen bestätigte.

Die gesammte Menge der Barytsalze wurde darauf in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit einer Schicht 90 pCt. Alkohols bedeckt und in Ruhe gelassen. — Nach einiger Zeit zeigte sich an der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten eine Trübung, wenige Tage darauf verschwanden die Schichten und es schied sich ein reichlicher aus undeutlichen feinen Krystallen bestehender Niederschlag aus. — Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit setzten sich nach abermals wenigen Tagen beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur grosse, durchsichtige, homogene und nur leicht gelblich gefärbte Krystalle ab, welche sich aber nach ausgeführter Baryumbestimmung als noch nicht rein erwiesen, — Sie enthielten 31.5 pCt. Ba. — Ein Mal aus Wasser umkrystallisirt bildeten sich vollständig farblose und homogene Nadeln, welche zwischen Fliesspapier leise gepresst und an der Luft getrocknet folgende Zahlen bei der Analyse ergaben:

¹⁾ Vergl. Kuhlmann *ibid.*

0.526 Grm. Salz gaben 0.266 Grm. Ba SO_4 , also 29.71 pCt. Ba; 0.443 Grm. geben 0,264 Grm. Ag Cl also 14.73 pCt. Cl; und endlich 0.5460 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0.0435 Wasser, entsprechend 7.96 pCt. H_2O . —

Formel: $(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$

Berechnet.	Gefunden.
Ba 29.78	29.71
Cl 15.43	14.73
H_2O 7.82	7.96

Diese Zahlen berechtigen uns also dazu, diesen Körper als chlorisaethionsaures Baryum anzusprechen. — Es gelang mir leider nicht, die Isaethionsäure in reinem Zustande aus dem Waschwasser des Aethers zu erhalten; ich zweifle aber nicht daran, dass dieselbe darin gemengt mit Chlorisaethionsäure vorhanden war.

Aus dem bis jetzt Gesagten glaube ich schliessen zu dürfen, dass bei der Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ auf SO_3 nebeneinander alle drei Isomere: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2(\text{HO})$ und $\text{C}_2\text{H}_4(\text{HO})\text{SO}_2\text{Cl}$ entstehen; die Bildung der beiden ersten erachte ich für bewiesen, was die dritte angeht, so werde ich gleich darauf kommen.

Behandelt man das rohe Produkt mit Wasser, so geht $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{HO}$ in Lösung, ein Theil aber der beiden Chloranhydride wird zersetzt. — Die Gegenwart von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}$ im Waschwasser (entstanden aus dem entsprechenden Chloranhydrid) ist damit bewiesen, dass die Lösung des auf oben angegebene Weise dargestellten Barytsalzes beim Abdampfen eine Trübung bildet, dagegen aber diese Erscheinung nicht eintritt, wenn die saure Lösung vorher gekocht wurde, indem dadurch wie bekannt die Aetherschwefelsäure zersetzt wird. — Die Anwesenheit von $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$ kann man sich nach drei möglichen Fällen begründet denken: entweder erstens in Folge der Zersetzung von $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_2\text{Cl}$ durch Wasser; oder zweitens durch Zersetzung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{OH}$ durch die kohlensauren Salze während der Neutralisation mittelst derselben, oder endlich drittens durch die weitere Einwirkung von SO_3 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClSO}_3$ bei der ursprünglichen Reaktion. — Und eine solche findet in der That statt. Erwärmt man nämlich $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClSO}_3$ vorsichtig mit rauchender Schwefelsäure, so entweicht Salzsäure in Menge, und man erhält eine schwarze dicke Flüssigkeit, welche in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Ba CO_3 gesättigt, reines isaethionsaures Baryum ergibt. — Diese Reaction ist vollständig analog der von Mewes¹⁾ gefundenen Umwandlung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}$ in $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$ mittelst rauchender Schwefelsäure, eine Analogie, welche noch weiter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLIII, S. 196.

durch den in meiner citirten Abhandlung über Chlorschwefelsäureäther beschriebenen Versuch begründet wird. — Ich erhielt nämlich beim Schütteln von C_2H_5Cl im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von SO_3 eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser vollständig löslich war. — Das aus dieser Lösung dargestellte Kalisalz enthielt der Analyse nach 27.24 K, während die Formel $C_2H_5(OH)(SO_3K)_2$ 27.76 pCt. K fordert.

Um mich ferner von der Identität des Chlorschwefelsäureäthers mit dem Chloranhydrid der Aetherschwefelsäure zu überzeugen, stellte ich einen Versuch an, um denselben direct aus dem ätherschwefelsauren Kali zu erhalten, und in der That wurde der Versuch durch Erfolg gekrönt. Zerreibt man trocknes ätherschwefelsaures Kalium in einer Porzellanschale mit PCl_5 , so erhitzt sich das Gemenge stark, indem es sich halb verflüssigt.

Die Reaction wurde auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von ca. 60° zu Ende geführt, der entstandene dicke Brei portionsweise in Eiswasser eingetragen, worin ein $POCl_3$ enthaltendes Oel untersank. — Nach wiederholtem Waschen mit Wasser bis zur vollständigen Zersetzung des $POCl_3$, und Trocknen des Oels über entwässertem Kupfervitriol, zeigte dasselbe sämtliche Eigenschaften des bei Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl entstehenden Chlorschwefelsäureäthers. Uebrigens erheischt dieser Versuch eine Wiederholung in grösserem Maassstab.

Endlich führe ich hier in Kürze einige Versuche an, welche im selben Laboratorium, in welchem ich arbeitete, Dr. Th. Wilm, dessen Zustimmung ich hiezu besitze, anstellte. — Er liess auf Chlorkohlensäureäther in der Kälte rauchende Schwefelsäure einwirken; dabei entwickelte sich vom Boden aus Kohlensäure, wie aus kohlen-säurehaltigem Wasser, und als Resultat wurde Chlorschwefelsäureäther erhalten. — Ging die Reaction stärker, oder wurde sie durch äussere Zufuhr von Wärme unterstützt, so entstand Isaethionsäure, deren Natur durch die charakteristischen Kalium- und Baryumsalze und ihre resp. Analysen bewiesen wurde.

Schliesslich sei es mir gestattet, einige mit dem Aether ange-stellte Reactionen mitzutheilen. — Was seine Eigenschaften anbelangt so kann ich nur Alles in dieser Beziehung von mir Gefundene und Veröffentlichte bestätigen. — Die Zersetzungen mit Alkohol und Wasser sind bereits beschrieben. Ammoniak reagirt sehr heftig auf $C_2H_5ClSO_3$, dabei kann sich die Erhitzung so steigern, dass die Masse, wenn sie nicht rechtzeitig abgekühlt wird, verkohlt. Ich leitete durch eine wasserfreie ätherische Lösung von $C_2H_5ClSO_3$ (1 : 5) unter äusserlicher Abkühlung einen Strom trocknen Ammoniakgases. Im Verlauf einiger Stunden erstarrte fast Alles zu einer weissen Krystallmasse, aus welcher Aether eine geringe Menge angenehm aromatisch riechenden Oeles ex-

trahirte. Wasserfreier Alkohol löst Nichts daraus auf, heisser von 90 pCt. sehr wenig, und scheidet beim Abkühlen eine Krystallisation aus. Mehrere auf letztere Weise erhaltene Krystallisationen erwiesen sich als Gemische einer organischen S-haltigen Substanz mit NH_4Cl . Die Analyse dieses Gemisches gab 15.07 S und 30.38 pCt. Cl, welche 45.7 pCt. NH_4Cl entsprechen. Zieht man diese Menge von 100 ab und berechnet den Rest auf procentischen Schwefelgehalt, so bekommt man 27.6 pCt. S; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\text{SO}_2\text{NH}_2$ verlangt 25.66 pCt. S. Letzteren Körper ist mir nicht gelungen in reinem Zustande herzustellen; es bleibt trotzdem kein Zweifel, dass sich eine solche Verbindung bei oben angeführter Reaktion bildet. Auch die Anwendung von Toluidin anstatt des Ammoniaks hatte keinen besseren Erfolg. Interessant ferner ist das Verhalten des Aethers gegen Phenol. Beide Körper bilden zusammengebracht eine klare Lösung, welche auf dem Wasserbade auf ca. 60°C erhitzt, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und HCl entwickelt. Die Produkte der Reaktion sind: ein dickes, tiefgetrübtes, aromatisch riechendes Oel, (neutraler Phenylschwefelsäureäther?) und zwei Sulfosäuren, welche ich nicht weiter untersucht habe.

Ich habe diese, freilich noch unbeendigten, Versuche angeführt, weil ich der Meinung bin, dass sie bei einer Untersuchung und Arbeit mit dem Chlorschwefelsäureäther, die ich leider nicht im Stande bin zu Ende zu bringen, als ein nicht unwichtiger Fingerzeig dienen könnten.

Im März 1873.

150. F. Grimm: Ueber das Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. A. Baeyer.)

Hr. Prof. Baeyer erwähnt in seiner Abhandlung über Phenolfarbstoffe (diese Berichte IV 658), dass sich, analog den übrigen Phenolen, auch Hydrochinon mit Phtalsäure unter geeigneten Bedingungen direct verbindet. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass beim Erwärmen von Hydrochinon und Phtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf $130\text{--}140^\circ$, zwei Körper entstehen, nämlich das Phtaleïn des Hydrochinons, welches farblos ist und grosse Aehnlichkeit mit dem Phtaleïn des Phenols besitzt und ein rother Farbstoff, der als Isomeres des Alizarins besondere Beachtung verdient. Leider entsteht dieser Körper, für den der Name Chinizarin gewählt wurde, in sehr geringer Menge, da man 20—25 pCt. Phtaleïn, und nur 1—2 pCt. Farbstoff von der theoretischen Ausbeute erhält.

Phtaleïn des Hydrochinons.

Die braunrothe dickflüssige Schmelze, die man beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhält, wird