

Substanz in Parallele mit dem Rosanilin, welches unter gleichen Bedingungen in Anilin und Toluidin zerfällt.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhält man eine aus Alkohol in weissen, bei 156° schmelzenden Nadeln, krystallisierende Acetylverbindung, welche 68,25 pCt. C und 5,21 pCt. H enthielt.

Mit Phosphorsuperchlorid wurde die Substanz bei Gegenwart von Phosphorchlorid auf 170° erhitzt. Es wurde eine in farblosen Blättchen aus Alkohol anschliessende Verbindung erhalten, welche bei 137° schmilzt. Sie wird durch Digeriren mit alkoholischem Kali nicht verändert, enthält also alles Chlor in substituierter Form: Ihre Analyse stimmt auf die Formel  $C_{20}H_{15}Cl_3O_2$  (Gef. C = 60,53; H = 3,0; Cl = 27,33 und 26,66). Natriumamalgam entzieht ihr beim Kochen Chlor, es war aber nicht möglich zu einer vollständig chlorfreien Substanz zu gelangen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

### 259. R. Kade: Ueber die Dibenzylsulfosäure.

Da durch die technische Darstellung des Benzylchlorids die Gewinnung grösserer Mengen Dibenzyl augenblicklich wesentlich erleichtert ist, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann eine Revision und Erweiterung der Derivate dieser Substanz auszuführen unternommen. Ich theile hier, die betreffs der Sulfosäure gemachten Beobachtungen mit. Stelling und Fittig<sup>1)</sup> haben früher die Angabe gemacht, dass rauchende Schwefelsäure sich sehr leicht mit Dibenzyl verbinde, dass es aber nicht gelinge, die entstandene Sulfosäure von der Schwefelsäure zu trennen, da dieselbe, wie die Diphenylsulfosäure, mit Blei und Baryt unlösliche Salze bilde und auch die Löslichkeit der übrigen Salze nahe zu die der schwefelsauren sei.

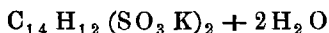
Geschmolzenes Dibenzyl wurde mit seinem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure übergossen und durch häufiges Schütteln die Vereinigung bewirkt, wobei durch Erwärmen das Dibenzyl flüssig erhalten wurde<sup>2)</sup>. Wenn das Gemisch eine dunkel rothbraune Farbe angenommen hat, so ist die Reaktion beendet und es scheiden sich häufig aus der noch warmen Flüssigkeit, die eine ziemlich dicke Consistenz angenommen hat, an den Wänden des Gefässes Krystalle aus. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen der auf unglasirtes Porcellan gestrichen wird. Die so erhaltene rohe Sulfo-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 137. S. 271.

<sup>2)</sup> Die hier beschriebene Methode lässt sich in gleicher Weise auf das Diphenyl anwenden.

säure stellt eine röthlich weisse, lockere krystallinische Masse dar, welche ziemlich frei von Schwefelsäure ist und an der Luft Wasser anzieht, indem sie ein Hydrat bildet. Beim Stehenlassen schiessen aus dieser Flüssigkeit deutliche Krystallgebilde an. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich beim Zusatz von wenig Wasser zur rohen Säure. Wird dieselbe mit wenig Wasser angerührt, so entsteht eine feste Masse, welche mit der Zeit Feuchtigkeit anzieht, zerfliesst und dann ebenfalls krystallisirt. Die rohe Säure in möglichst wenig Wasser gelöst, erstarrt nach einhiger Zeit in langen, büschelförmigen Nadeln.

Um eine reine Säure zu erhalten, glaubte ich, da nach den Angaben Fittig's die Löslichkeit der dibenzyldisulfosauren Salze den schwefelsauren Salzen analog sein soll, am besten durch Darstellung des Kalisalzes zum Ziele zu gelangen, wie es ja bei der sich ähnlich verhaltenden Diphenyldisulfosäure mit Erfolg geschehen. Zu diesem Zweck neutralisirte ich die rohe Säure mit kohlensaurem Kali, filtrirte und dampfte die Lösung ein. Das auskrystallisirende Salz wurde von der Mutterlauge befreit und durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser in schönen, matt silberglänzenden Blättchen erhalten. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, enthalten zwei Moleküle Krystallwasser und stellen das dibenzyldisulfosaure Kali



dar. Eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali erkennt man leicht daran, dass Chlorbarium und essigs. Blei Niederschläge erzeugen.

Beim ersten Eindampfen des Kalisalzes, erhielt ich neben dem rohen Salz auf dem Boden fest ansitzend kleine röthliche Warzen, welche besonders gesammelt und durch Abspülen mit Wasser gereinigt wurden. Sie sind das mit drei Molekülen krystallisirende Kalisalz der Dibenzyltetrasulfosäure  $C_{14} H_{10} (SO_3 K)_4 + 3H_2 O$ , welches in Wasser etwas schwieriger löslich ist, als die disulfosaure Verbindung. Die Menge desselben ist indessen sehr gering, denn ich habe aus 60—80 Gramm Dibenzyl kaum mehr als 1—2 Gramm erhalten.

Die früheren Angaben über die Löslichkeit der disulfosauren Salze habe ich nicht bestätigt gefunden. Das Blei- sowohl wie das Barytsalz giebt grade durch seine Löslichkeit in kochendem Wasser ein Mittel an die Hand, sie von den schwefelsauren Salzen zu trennen. Versetzt man die rohe Säure mit kohlensaurem Blei oder Baryt, so entsteht sofort ein Niederschlag, welcher beim Auskochen mit Wasser, Filtriren und Abdampfen die betreffenden dibenzyldisulfosauren Salze liefert.

Das dibenzyldisulfosaure Blei  $C_{14} H_{12} (SO_3)_2 Pb + H_2 O$  enthält eine Molekül, das Bariumsalz  $C_{14} H_{12} S_2 O_6 Ba + \frac{1}{2}H_2 O$

ein halbes Molekül Krystallwasser, beide stellen undeutliche warzenartige Gebilde dar.

Die reine Dibenzylsulfosäure  $C_{14}H_{14}(SO_3)_2 + 5H_2O$  wird aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen erhalten. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, krystallisirt sie in schönen grossen Blättchen, an der Luft verdunstet in Nadeln. Sie enthält fünf Moleküle Krystallwasser und ist an der Luft beständig. — Beim Verschmelzen des dibenzylsulfosauren Kalis mit Aetzkali ist es mir selbst bei längerem Schmelzen bis jetzt nicht gelungen beide Säuregruppen zu eliminiren. Die Dibenzylsulfosäure stimmt also hierin mit der Diphenylsulfosäure überein. Die erhaltene Kalischmelze mit Wasser gekocht und mit Salzsäure versetzt gab einen dicken, weissflockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Eisessig die Zusammensetzung einer Oxydibenzylsulfosäure  $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$  hatte.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

**260. Louis Henry: Ueber das Dipropargyl  $C_6H_6$  oder  $C_3H_3 - C_3H_3$ .**

(Eingegangen am 17. Juii.)

In einer meiner früheren Mittheilungen über die Dipropargyl-Derivate habe ich mich beiläufig mit einem neuen Acetylen-Kohlenwasserstoff  $C_6H_6$  beschäftigt, der sich vom Diallyl ableitet und mit dem Benzol isomer ist. Ich habe sodann diesem neuen Kohlenwasserstoff den Namen Dipropargyl gegeben; ich behalte diesen Namen auch heute bei, da mir die Bezeichnung durch die Art seiner Entstehung und seine Eigenschaften gerechtfertigt erscheint. Der folgende Theil dieser Arbeit wird zeigen, dass dieser Körper eben so gut Diallylenyl heissen könnte.

Es ist mir seitdem gelungen, dies Product im Zustande völliger Reinheit zu erhalten, und das ganz besondere Interesse, welches er mir darzubieten scheint, veranlasst mich jetzt wieder auf ihn zurückzukommen.

Das Dipropargyl  $C_6H_6$  oder  $C_3H_3$  geht, wie ich dies auch schon beschrieben habe, aus der zweimal wiederholten Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Diallyltetrabromid  $C_3H_5Br_2$  hervor.