

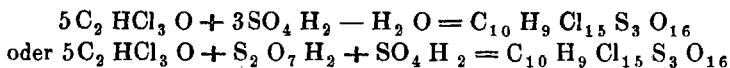
292. Julijan Grabowski: Ueber die Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure.

(Eingegangen am 1. August.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chloral von der Zusammensetzung $C_8 H_6 Cl_{12} S_2 O_{11}$ beschrieben. Bei weiterem Studium dieser Reaction hat sich erwiesen, dass, wenn man die rohe Masse mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat sehr schwach auf Schwefelsäure zu reagiren anfängt, und man den Körper durch Krystallisation aus Aether reinigt, man dieselbe Verbindung erhält, wie durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chloral. Sie entspricht der Formel $C_{10} H_9 Cl_{15} S_3 O_{16}$.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	11.8 pCt.	11.8	—	—	—
H_9	9	0.9	1.1	—	—	—
Cl_{15}	531	52.5	53.3	53.3	53.3	53.3
S_3	96	9.5	9.3	9.3	9.6	9.2
O_{16}	256	25.3				

und entsteht also gemäss der Gleichung:



Diese Verbindung ist von allen Verbindungen von Schwefelsäure mit Chloral die beständigste. Vorsichtig mit Alkohol erwärmt, löst sie sich darin und krystallisirt beim Erkalten unverändert, rasch erhitzt zersetzt sie sich dagegen in Schwefelsäure und Chloralalkoholat. Für sich erhitzt, schmilzt sie bei 70° und zersetzt sich gleichzeitig. Beim weiteren Erhitzen auf 90—100° destillirt Chloral ab und im Rückstande bleibt Schwefelsäure und Chloralid (Schmelzpt. 114°, Erstarrungspunkt 105—100°; Cl berechnet 65.88; gefunden 66.22) zurück. Länger aufbewahrt im Exsiccator zersetzt sich die Verbindung, ohne ihre Form zu verändern, in Schwefelsäure und unlösliches Chloral. (Cl berechnet 72.15; gefunden 71.25.) Bei freiem Luftzutritt zieht sie Wasser an, und es entsteht eine weiche Masse, welche, mit Aether behandelt, die ursprüngliche Verbindung (No. 2) wieder liefert. Mit Chloracetyl dagegen möglichst kalt behandelt giebt diese Masse eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $C_8 H_{12} Cl_{12} S_3 O_{17}$ (No. 3), die aus Chloracetyl auskrystallisirt, auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet sehr schöne kleine Nadeln bildet, die bei 92° schmelzen.

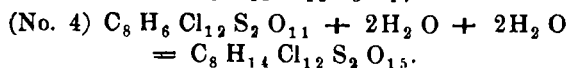
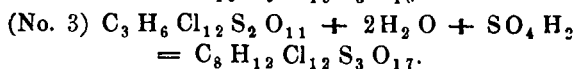
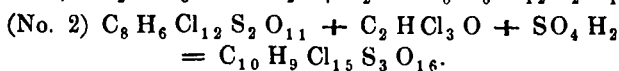
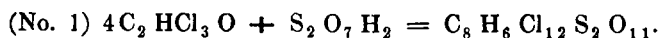
¹⁾ Diese Berichte VI, 225.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₈	96	10.66 pCt.	10.62 pCt.
H ₁₂	12	1.33	1.56
Cl ₁₂	425	47.16	47.06
S ₃	96	10.66	10.30
O ₁₇	272	30.19	—

Um näher zu untersuchen, was für eine Verbindung eigentlich zuerst bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chloral sich bildet, da das Wasser eine Zersetzung zu bewirken schien, habe ich 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thl. rauchender Schwefelsäure behandelt, dann ohne mit Wasser zu mischen, auf einer Thonplatte die Schwefelsäure abfließen lassen. Unterdessen zog die Schwefelsäure langsam Wasser von der Luft an, und es wurde eine Verbindung erhalten, die nach dem Trocknen in Vacuum während 48 Stunden auf einer neuen Thonplatte der Zusammensetzung C₈ H₁₄ Cl₁₂ S₂ O₁₅ (No. 4) = C₈ H₆ Cl₁₂ S₂ O₁₁ + 4 H₂ O entsprach.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₈	96	11.5 pCt.	11.5 pCt.
H ₁₄	14	1.7	1.8
Cl ₁₂	425	50.6	50.1
S ₂	64	7.6	7.5
O ₁₅	240	28.6	—

Wenn wir die Zusammensetzung von allen diesen Verbindungen vergleichen, so finden wir von No. 1 ausgehend folgende Körper:



Am Ende möchte ich noch bemerken, dass Dichloracetal auf ähnliche Weise wie Chloral mit rauchender Schwefelsäure behandelt, einen schön krystallisirten Körper giebt, der bei 129° schmilzt, bei 111—110° erstarrt, keine Schwefelsäure enthält und die Zusammensetzung C₆ H₅ Cl₅ O₃ besitzt.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₆	72	23.8 pCt.	23.7 pCt.
H ₅	5	1.7	1.7
Cl ₅	177	58.6	59.2
O ₃	48	15.9	—

also sich als 3mal Dichloraldehyd minus ClH erweist. Dabei entsteht noch eine dicke flüssige Masse, die ich bis jetzt nicht näher untersuchen konnte.

Strassburg, 25. Juli 1873.

293. A. Brüning: Antwort auf Coupier's Bemerkungen über die Darstellung des Fuchsin ohne Arsensäure.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Meine Notiz, betreffend die Darstellung des Fuchsin's ohne Arsensäure in diesen Berichten vom 28. Januar 1873 hat Hrn. Coupier Veranlassung zu einer Auseinandersetzung gegeben (diese Ber. VI, S. 423), in welcher er seine Rechte als Entdecker der Fuchsin-Bereitung durch Einwirkung der nitrirten Kohlenwasserstoffe auf die amidirten Kohlenwasserstoffe wahrte. Es ist mir nicht eingefallen, diese unserem Verfahren zu Grunde liegende Reaction als eine neue für uns in Anspruch zu nehmen. Ich setzte die darüber erschienenen Arbeiten, darunter auch Coupier's Patent, als vollständig bekannt voraus. Im Jahre 1860 schon gab Lauth an, dass durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und Zinnchlorür Fuchsin erhalten wird. 1861 nahmen Laurent und Casthelaz ein Patent zur Herstellung einer rothen Farbe durch Einwirkung von Eisen auf Nitrobenzol unter Zusatz von Salzsäure. Coupier nahm 1866 sein bekanntes Patent der Fuchsin-Darstellung mit Zugrundelegung der von Lauth und Laurent-Casthelaz angewandten Reactionen. Das Verfahren Coupier's wurde durch Schützenberger in einem Bericht an die *Société industrielle* von Mühlhausen allerdings sehr günstig beurtheilt und zur Einführung empfohlen. Aber trotz dieser guten Beurtheilung und ungeachtet des dringendsten Bedürfnisses, das Arsen-Verfahren durch ein anderes ungefährlicheres zu ersetzen, führte sich bis jetzt, so weit mir bekannt, die Fuchsin-Darstellungsweise Coupier's in keiner Fabrik ein. Die Gründe, welche der so wünschenswerthen Einführung entgegenstanden, wurden allgemein in zu hohem Herstellungspreis des nach Coupier dargestellten Fuchsin's und in für manche Zwecke ungeeigneter Qualität desselben gefunden.

Wenn nun in unserer Fabrik inzwischen, wenn auch mit Benutzung derselben Reaction, welche dem Verfahren Coupier's zu Grunde liegt, Fuchsin in grossen Quantitäten dargestellt wird, dessen Herstellungspreis wohl so billig wie der des Arsenfuchsin's und dessen Qualität in jeder Beziehung eine zufriedenstellende, so ist dieser Umstand wohl Beweis genug, dass die von uns angewandte Methode von der Coupier's in wesentlichen Punkten abweichen muss und die Bezeichnung einer neuen gewiss verdient.