

Verbindung über; beide liessen sich wegen ihrer Löslichkeit nicht isoliren.

Beim Erhitzen mit Salzsäure endlich tritt die oben erwähnte Zersetzung der hydrazinsulfonsauren Salze ein; die am Stickstoff sitzende Sulfogruppe wird abgespalten und es resultirt die Verbindung

$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow SO_3H \\ \searrow N_2H_3 \end{matrix}$, wie ihre Formel schon von Strecker und Roemer

aufgestellt wurde; dieselbe ist offenbar nichts Anderes, als eine Sulfosäure des Hydrazins. in der jedoch die basischen Eigenschaften des letzteren durch den Eintritt der Sulfogruppe aufgehoben sind.

Ueber die Constitution der Hydrazinverbindungen, welche in so engem Zusammenhang mit der augenblicklich wieder in Discussion getretenen Constitution der Diazokörper steht und ebenso wie diese verschiedene Hypothesen zulässt, will ich mich einstweilen nicht weiter aussprechen, da die darauf bezüglichen Versuche noch nicht beendet sind. Mit dem weiteren Studium dieses Capitels bin ich beschäftigt.

162. E. Nölting: Zur Kenntniss der Brombenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Da in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten über die Sulfosäuren des Benzols gearbeitet wird, erlaube ich mir aus einer noch unvollendeten Untersuchung schon jetzt Einiges zu veröffentlichen. Wie bereits mitgetheilt¹⁾ bildet sich durch Einwirkung mässig rauchender Schwefelsäure auf Monobrombenzol bei der Temperatur des Wasserbades nur eine einheitliche Sulfosäure. Unter veränderten Bedingungen erhielt ich dasselbe Resultat; nie konnte ich eine nur einigermassen fassbare Menge einer Isomeren auffinden.

Einwirkung von SO_3 auf C_6H_5Br .

Zunächst untersuchte ich die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf Brombenzol. Neben Bibromsulfobenzid, welches bei 168^0 schmilzt und mit dem von Armstrong²⁾ aus SO_2 O HCl und C_6H_5Br erhaltenen identisch ist, bilden sich reichliche Mengen von Brombenzolsulfosäure. Die Masse erwärmte sich beim Einleiten des Anhydrids, trotz Kühlung, ziemlich stark und wurde bald fest. Sie wurde in Wasser gegossen, vom ausgeschiedenen Bibromsulfobenzid abfiltrirt und in bekannter Weise auf das Bleisalz verarbeitet. Die erste und letzte Krystallisation dieses letzteren wurden in das Natronsalz und dieses in das Chlorid übergeführt. Der Schmelzpunkt dieses letzteren

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 310.

²⁾ Zeitschrift für Chemie. Neue Folge VII, S. 321 (1871).

lag beide Male genau bei 75° — 76° . Dem aus der letzten Function gewonnenen haftete eine kleine Menge Oel an, das beim Abpressen vom Filtrirpapier aufgesogen wurde. Das Papier wurde nun mit Aether ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende dickflüssige Oeltropfen, der jedenfalls noch durch festes Chlorid verunreinigt war, mit Ammoniak in Amid übergeführt. Zur Reinigung desselben reichte die sehr geringe Menge nicht aus. Es fing an bei circa 142° zu schmelzen; ein Theil blieb jedoch bis über 150° fest. Daraus zu schliessen, dass sich neben der gewöhnlichen Brombenzolsulfosäure, deren Amid bei 166° schmilzt, die zweite Brombenzolsulfosäure von Limpricht und Berudsen¹⁾ (aus nadel-förmiger Amidobenzolsulfosäure) deren Chlorid flüssig ist und deren Amid bei 149° schmilzt, in kleiner Menge gebildet hatte, halte ich für zu gewagt, hoffe aber diesen Punkt noch aufklären zu können.

Einwirkung von H_2SO_4 auf C_6H_5Br in der Kälte.

Da die Schwefelsäure möglicherweise mit Brombenzol, wie mit Phenol, in der Kälte andere Verbindungen liefern konnte wie in der Wärme, stellte ich einen Versuch an, bei welchem mit grösster Sorgfalt jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. In rauchende Schwefelsäure, die in einem mit Schnee gekühlten Glasrohr enthalten war, liess ich langsam Brombenzol eintröpfeln, schmolz dann das Rohr zu, und bewirkte unter stetiger Kühlung die Vereinigung durch Schütteln. Die Lösung wurde dann sehr langsam in eiskaltes Wasser gegossen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Bleicarbonat neutralisirt und verdunsten gelassen. Es scheiden sich aus derselben zwei Salze von total verschiedenem Aussehen aus, halbkugelige, warzenförmige, fast wie Pilze aussehende Aggregate²⁾ die sich als wasserfrei erwiesen, und nicht sehr stumpfwinklige rhombische Tafeln die in mannigfaltiger Form unter einander verwachsen und theilweise zu grossen blätterigen Conglomeraten vereinigt waren. Dieselben verloreu bei 160 — 170° zwei Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O (für $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 2H_2O$)	5.03	5.24 5.09
Pb (für $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb$)	30.49	30.32.

Es lagen indessen keine verschiedenen Säuren vor. So wohl die Tafeln, wie die Warzen lieferten das bei 75° — 76° schmelzende Chlorid, und durch Umkrystallisiren liess sich die eine Modification des Salzes in die andere überführen.

Aus concentrirten heissen Lösungen scheiden sich bei raschem Erkalten stets die wasserfreien Warzen aus; aus verdünnten Lösungen

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1352.

²⁾ Vergl. Garrick, Zeitschrift für Chemie. N. F. V, S. 549 (1869).

bei langsamem Erkalten erhält man die Tafeln. Sehr oft finden sich beide Krystallisationen nebeneinander.

Auch das brombenzolsulfosaure Barium, welches wie Garrick gefunden und ich bestätigen kann, in prachtvollen silberglänzenden Blättchen wasserfrei krystallisiert, lässt sich durch langsames Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen in Form pilzähnlicher Warzen mit zwei Molekülen Krystallwasser erhalten, die es bei 170° verliert.

	Berechnet.	Gefunden.
H ₂ O für (C ₆ H ₄ BrSO ₃) ₂ Ba + 2H ₂ O	5.68	5.88
Ba für (C ₆ H ₄ BrSO ₃) ₂ Ba	22.49	22.01.

Es erhellt aus diesen Thatsachen dass man, in diesem Falle wenigstens, aus Verschiedenheiten im Krystallwassergehalt und in der Krystallform nicht auf Verschiedenheit der Körper schliessen darf.

Einwirkung von SO₂OHCl auf C₆H₅Br.

Armstrong¹⁾ hat aus Sulfuryloxychlorid und Monobrombenzol, neben Bibromsulfobenzid Fp. 168°, eine Brombenzolsulfosäure erhalten, deren gut krystallisiertes Bariumsalz drei Moleküle Krystallwasser enthielt. Andere Derivate derselben hat er nicht dargestellt, so dass es zweifelhaft war, ob sie mit einer der bekannten Säuren identisch wäre oder nicht. (Das Bariumsalz der Couper'schen Säure krystallisiert wasserfrei oder mit zwei Molekülen Krystallwasser, dasjenige der aus Benzolsulfosäure und Brom dargestellten Säure enthält nach Genz²⁾ ein Molekül, nach Garrick zwei Moleküle Krystallwasser³⁾). Um hierüber Anschluss zu erlangen habe ich, in Gemeinschaft mit Hrn. S. Wrseczinski, den fraglichen Versuch wiederholt. Genau nach Armstrong's Vorschrift arbeitend fanden wir seine Angaben, was den Verlauf der Reaction betrifft, vollkommen bestätigt. Ein Bariumsalz mit drei Molekülen Wasser konnten wir jedoch nicht erhalten; das unsrige krystallisierte in schönen Blättchen und war wasserfrei.

Berechnet für (C ₆ H ₄ BrSO ₃) ₂ Ba.	Gefunden.
Ba 22.49	22.55.

Durch langsames Verdunsten konnten wir es auch in Warzen mit zwei Molekülen Krystallwasser erhalten. Aus der ersten und letzten Krystallisation wurde das Chlorid dargestellt. Beide schmelzen bei 75—76°; dem aus der letzten Fraction dargestellten haftete eine geringe Menge Oel an. Aus dem Chlorid wurde das Amid dar-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Diese Ber. II, S. 405.

³⁾ Letztere Angabe kann ich bestätigen. Aus Benzolsulfosäure und Brom erhielt ich ein Ba-Salz mit 2H₂O. Dasselbe liefert ein flüssiges Chlorid. Mit der Untersuchung der betreffenden Säure bin ich beschäftigt, und hoffe in nächster Zeit darüber berichten zu können.

gestellt, welches bei 166° schmolz; ferner durch Behandeln mit Anilin das Anilid $C_6H_4BrSO_2N$ $\begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow H \end{matrix}$ welches aus verdünntem Alkohol

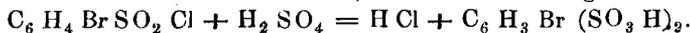
in schönen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 119° krystallisirt. Dieselben Derivate aus dem Chlorid der gewöhnlichen Brombenzolsulfosäure dargestellt, hatten genau dasselbe Aussehen und schmolzen am gleichen Thermometer bei der gleichen Temperatur.

Die Brombenzolsulfosäure aus SO_2OHCl und C_6H_5Br ist demnach eine einheitliche Substanz mit der aus H_2SO_4 und C_6H_5Br entstehenden identisch.

Einwirkung von H_2SO_4 auf $C_6H_4BrSO_2Cl$.

Erwähnen will ich noch einen Versuch zur Darstellung von Brombenzoldisulfosäure, der indessen nicht den gewünschten Erfolg hatte.

Oppenheim¹⁾ hat aus Benzoylchlorid mit englischer Schwefelsäure, unter HCl -Entwicklung, Sulfobenzoessäure erhalten, die sich sonst nur durch Einwirkung von SO_3 auf Benzoesäure bildet, und Otto und Brummer²⁾ haben das Chlorbenzolsulfochlorid durch Behandeln mit HNO_3 unter HCl -Abspaltung und Eintritt der NO_2 -Gruppe in Nitrochlorbenzolsulfosäure übergeführt. In analoger Weise versuchte ich aus Brombenzolsulfochlorid durch Behandeln mit H_2SO_4 Brombenzoldisulfosäure zu erhalten, nach der Gleichung



Das Chlorid löst sich leicht in H_2SO_4 ; bei niedriger Temperatur kann es durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden. Erhitzt man es, so tritt bei etwa 80° HCl -Entwicklung ein und nach einiger Zeit erhält man beim Eingiessen eines Tropfens in Wasser keine Trübung mehr. Die Salzsäure wurde nun durch einen Kohlensäurestrom verjagt, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, in üblicher Weise das Baryumsalz dargestellt, und fractionirt krystallisirt. Die erste und letzte Krystallisation wurde bei 170° getrocknet und analysirt.

Berechnet für $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$.	Gefunden.	
	Erste Fraction.	Letzte Fraction.
Ba 22.49	22.32	22.28
Br 26.27	26.00.	

Es hatte sich demnach nur Brombenzolsulfosäure regenerirt; die concentrirte Schwefelsäure hatte anscheinend wasserzuführend gewirkt.

Das gleiche Resultat erhielt ich, als ich einen sehr grossen Ueberschuss H_2SO_4 anwandte und auf 170 — 180° erhitzte. (Gefunden

¹⁾ Diese Berichte III, S. 735.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie 143, p. 106.

22.38 pCt. Ba.) Das aus dem Ba-Salze dargestellte Chlorid schmolz bei 75—76° und war mit dem als Ausgangspunkt benutzten identisch; molekulare Umlagerung hatte also bei diesem Prozesse nicht stattgefunden.

Die Einwirkung des H_2SO_4 auf $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2\text{Cl}$ verläuft also nicht wie beim Benzoylchlorid, sondern wie bei den Chloriden der Essigsäure und Phtalsäure. Möglicherweise bildet sich eine intermediäre Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2\cdot\text{OSO}_3\text{H}$, die durch das Wasser nachher in $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3\text{H}$ und H_2SO_4 zersetzt wird.

Zürich, den 16. April 1875. Techn. Labor. v. Prof. E. Kopp.

Nachschrift.

Nachdem vorstehende Abhandlung bereits niedergeschrieben war, erhielt ich das Heft 6 dieser Berichte, in dem sich eine Arbeit von Herrn C. Goslich über Brombenzelsulfosäure befindet. Auf Löslichkeitsbestimmungen gestützt spricht Goslich die Brombenzosulfosäure als einheitliches Individuum an, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt. Den Schmelzpunkt des Anoids dagegen findet Goslich (pag. 352) bei 160—161°, während ich denselben bei 166° gefunden hatte. Ich habe in Folge dessen Präparate verschiedener Darstellung, die ich noch besass, auf ihrem Schmelzpunkt geprüft, und denselben bei reinen Produkten stets bei 166° gefunden, einerlei ob dieselben aus verdünntem Alkohol, Wasser oder reinem Aether krystallisirt waren. Die beiden ersteren Lösungsmittel sind vorzuziehen; unreiner Aether drückt leicht den Schmelzpunkt um mehrere Grade herab. Auch die nach dem Schmelzen wieder erstarrte Substanz schmolz bei 166° und hatte sich kaum gelblich gefärbt. Geringe Unreinigkeiten genügen übrigens, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen; bei einem Präparate, welches bei der Analyse ziemlich gut stimmende Zahlen gegeben hatte (33.41 pCt. Br statt 33.89) lag z. B. der Schmelzpunkt bei 160°; durch Umkrystallisiren konnte er jedoch leicht auf 166° gebracht werden.

Um weitere Vergleiche zu ermöglichen, habe ich aus dem Amid durch gelindes Erwärmen mit Chloracetyl das Acetylderivat dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 199° schmelzen. Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden in Haarröhrchen von dünnwandigem Glase am Geissler'schen Normalthermometer ausgeführt.

Die Differenzen zwischen Goslich's Angaben und den meinigen sind fast eben so gross, wie die Differenzen zwischen der gewöhnlichen Brombenzosulfosäure (δ -Säure von Goslich) und der von Limpricht und Berndsen aus Sulfanilsäure erhaltenen, und doch ist es zweifellos, dass Goslich und ich dieselbe Substanz in Händen haben. Dass das Chlorid der aus der Diazverbindung entstandenen

Säure etwas zu niedrig schmilzt (6 Grad), ist noch kein sicherer Beweis für die Verschiedenheit desselben von dem gewöhnlichen; geringe Unreinigkeiten drücken, wie ich mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatte, den Schmelzpunkt des Chlorids stark herab und lassen sich durch Umkrystallisiren aus Aether nicht immer vollständig entfernen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen das Chlorid flüchtig ist, gelingt jedoch die Reindarstellung desselben sehr leicht.

Andererseits sind auch Differenzen im Aussehen und Wassergehalt der Salze, wie oben gezeigt, nicht immer für Verschiedenheit maassgebend.

Da die Existenz von vier isomeren Brombenzolsulfosäuren mit den jetzt ziemlich allgemein angenommenen Anschauungen über die Constitution der aromatischen Verbindungen schwer vereinbar ist, habe ich geglaubt, auf diese Punkte etwas näher eingehen zu dürfen, in der Hoffnung, dadurch eventuell zur Klärung der Frage beizutragen.

Techn. Laborat. von Prof. E. Kopp.

Zürich, den 22. April 1875.

163. H. Fudakowski: Vorläufige Mittheilung, betreffend zwei aus dem Milchzucker entstehende Zuckerarten.

(Eingeg. am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Meine erste Untersuchung der bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Milchzucker entstehenden Produkte hatte schon darauf hingewiesen, dass sich dabei zwei Zuckerarten bilden¹⁾. Ich wies schon damals nach, dass diese rechtsdrehenden und gährenden Zucker sich durch ihr spezifisches Drehungsvermögen, ihre Löslichkeit in Alkohol und in Wasser unterscheiden. Von dieser letztern hängt auch wohl die Verschiedenheit in der Geschmacksempfindung ab, die sie hervorrufen. Die lange gestörte weitere Entwicklung der begonnenen Arbeit konnte ich jetzt wieder aufnehmen. Die nun ausgeführte Analyse erwies sie als C₆ enthaltende Körper. Die Resultate meiner weiter vorgerückten Untersuchungen werde ich, sobald sie dahin gediehen sind, ausführlicher beschreiben. Dieselben bezwecken die Feststellung der Eigenschaften der genannten Zuckerarten, ihrer Oxydationsprodukte — und darunter den Vergleich der von mir durch die Einwirkung von Chlor erhaltenen Säure mit der von H. Hlasiwetz und J. Habermann bei gleicher Behandlung aus dem Traubenzucker dargestellten Gluconsäure.

Warschau, den 22. April 1875.

¹⁾ Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie. 1866, 667, — aus d. Med. chem. Untersuch. I. 164.