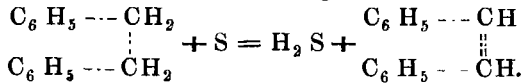


zen und in alkoholischer Lösung eine Bromverbindung  $C_{14}H_{12}Br_2$  vom Schmelzpunkt  $233^{\circ}C$ . lieferten und unzweifelhaft als Stilben erkannt werden mussten. Die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl erfolgt also wirklich nach der Gleichung:



Lemberg, 25. Mai 1875.

### 223. E. Schrader: Zur Kenntniss der Phenolsulfosäuren.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Zu den wenigen zweifach substituirten Benzolen, über deren Constitution hinsichtlich derstellungsfrage genügende Nachweise bisher noch fehlen, gehören, namentlich seit die Resultate der Alkalischnmelze als entscheidend nicht mehr angesehen werden können, die Sulfosäuren des Phenols. Ohne Erfolg hat Hr. V. Meyer die Darstellung entsprechender Nitrile auf bekanntem Wege angestrebt. Es lässt sich demnach bei den Phenolsulfosäuren die Ueberführung in die zugehörigen Carbonsäuren ebensowenig ausführen, als die Oxydation des Cressols oder der Eugensäure mit Chromsäure zu den entsprechenden Oxysäuren. Da nun bei diesen Verbindungen die letztere Reaction ausführbar wird, wenn man sie in die betreffenden Methyl- oder Aethyläther verwandelt, so erschien es nicht unwahrscheinlich, dass auch die Anisol- und Phenetolsulfosäuren beim Erhitzen mit Cyankalium Nitrile liefern würden. Ich habe zu diesem Zwecke eine grössere Reihe von Versuchen sowohl mit den Para- wie mit den Metaverbindungen angestellt. Hierbei wurde, trotz vielfacher Aenderung der Versuchsbedingungen, kein Reactionsprodukt in wesentlicher Menge erhalten, vor allem nie das Nitril einer methylirten oder äthylirten Oxybenzoësäure. Unter starker Verkohlung des Retorteninhalts bildete sich ein aromatisch riechendes, auf dem Wasser schwimmendes Destillat, welches der Verseifung unterworfen wurde und sich hierbei hauptsächlich in Phenol spaltete. Daneben entstand in so geringer Menge, dass eine analytische Bestimmung nicht möglich war, auch eine Säure, welche sich bei der sogenannten Paraphenolsulfosäure durch ihre Unlöslichkeit in Aether, ihr Verhalten gegen Wärme und ihr schwerlösliches Bariumsalz als Terephtalsäure erkennen liess. Die isomere Verbindung erlaubte hierbei, wegen noch schlechterer Ausbeute, nur die Bildung einer in Aether löslichen Säure zu constatiren. Zu bemerken ist, dass das Auftreten dieser Säuren auch bei ganz reinem Ausgangsmaterial stattfand. In Betreff der beiden isomeren Sulfosäuren, welche sowohl aus Anisol, als auch aus Phenetol

entstehen, habe ich hierbei zu beobachten Gelegenheit gehabt, dass diejenigen, welche die schwerer löslichen Alkalisalze bilden, mit den nach Kekulé dargestellten methylylirten und äthylirten Derivaten der sogenannten Paraphenolsulfosäure identisch sind.

Entscheidendere Auskunft für die Stellung der letzteren Säure gewährte die Oxydation. Beim gelinden Erwärmen ihres Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure trat eine ziemlich heftige Reaction ein, und in dem Kühlrohr setzte sich eine verhältnissmässig reichliche Menge von Chinonkrystallen ab, welche durch den richtigen Schmelzpunkt und ihre Ueberführung in Hydrochinon constatirt wurden. Bei gleichen Versuchsbedingungen gab die andere Phenolsulfosäure kein Chinon.

Dieses Resultat liess es wünschenswerth erscheinen, die von Ador und V. Meyer ausgeführte Oxydation der Sulfanilsäure zu wiederholen, zumal Limpricht bei der Oxydation der  $\alpha$ -Amidosulfobenzolsäure kein Chinon erhalten hat. Ador und V. Meyer beobachteten bei der Sulfanilsäure einen bei  $66^{\circ}$  schmelzenden, chinonartigen Körper, der durch Reduction in Hydrochinon überging. Ich habe sowohl durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure als auch mit Chromsäure direct bei  $113^{\circ}$  schmelzendes Chinon und zwar in so beträchtlicher Menge erhalten, dass die Sulfanilsäure geeignet scheint, an Stelle der Chinasäure zur Darstellung des Chinons zu treten. Wie die Bildung des von jenen Herren beobachteten Körpers zu erklären ist, bin ich nicht im Stande zu sagen.

Mit obigem Resultat stimmen die Versuche von Kekulé und Barbaglia, welche aus Paraphenolsulfosäure beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  eine Chlorphenylphosphorsäure erhielten, welche mit Wasser in Chlorphenol zerfällt, dessen Zugehörigkeit zur Parareihe durch Ueberführung in festes Dichlorbenzol unzweifelhaft nachgewiesen ist. Nach diesen Beobachtungen scheint die Ansicht, welche in neuerer Zeit allgemeiner zur Geltung gekommen ist, sich zu bestätigen, dass die Bildung von Chinon als eine für die Paraverbindungen entscheidende Reaction angesehen werden darf.

Königsberg i/Pr., Universitätslaboratorium.

## 224. O. Wallach: Zur Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalaether.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. Juni.)

Die nachstehenden Thatsachen glaubte ich schon jetzt aus einer Untersuchung, welche längere Zeit in Anspruch nehmen wird, mittheilen zu sollen, da mir aus denselben für die Reindarstellung der