

331. C. A. Martius: Bemerkungen zu Hrn. Gnehm's Notiz über „Aurantia“.

Die vorstehende Notiz des Hrn. Gnehm betrifft einen, von unserer Fabrik schon seit längerer Zeit in den Handel gebrachten und „Aurantia“ bezeichneten orangegelben Farbstoff.

Was nun die darin erwähnten, giftigen Eigenschaften anlangt, welche der Farbstoff auf einzelne Individuen ausüben soll, so scheinen mir diese viel eher mit Unreinigkeiten oder mit einer andern Darstellungsmethode in Zusammenhang zu stehen, denn unser Farbstoff wird im Gegensatz zu den Angaben des Hrn. Gnehm schon seit etwa 12 Monaten regelmässig und in grösserem Maassstabe auf unserer Fabrik bereitet, ohne dass sich bei den mit der Fabrikation beschäftigten Arbeitern und Chemikern, oder bei dem fast täglich damit arbeitenden Färber, die von Hrn. R. Gnehm angeführten giftigen Eigenschaften gezeigt haben. —

Auch haben eingehende Versuche, welche sowohl von Hrn. Salkowski in dem physiologischen Institute der hiesigen Universität wie von dem gerichtlichen Sachverständigen Hrn. O. Ziureck angestellt wurden, die Unschädlichkeit unseres Fabrikates zur Genüge dargethan, und ich trage deshalb nicht das geringste Bedenken auch heute noch den Farbstoff, als ein für die Färberei ungefährliches Produkt zu empfehlen.

Dabei will ich darauf hinweisen, wie ähnliche Idiosynkrasien, wie die von Hrn. R. Gnehm beim Dipicrylamin beobachteten, auch bei anderen Körpern, wie z. B. Essigsäure, arsensaure Salze, Corallin, chromsaures Kali, bei den Rhusarten und beim Geniessen von Krebsen oder Erdbeeren beobachtet wurden, ohne dass dadurch ihre allgemeine Anwendbarkeit beeinträchtigt wird.

Ich kann daher dem Aurantia nicht mehr schädliche Eigenschaften zuschreiben, wie einer ganzen Anzahl anderer Drogen und Farbstoffe, die doch täglich in der Färberei ohne Bedenken Anwendung finden.

332. Th. Cölln und C. Böttinger: Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoësäure (Chlordracylsäure).

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. August.)

In einer ersten Mittheilung berichtete der Eine von uns über die Darstellung und die Eigenschaften der Sulfoparachlorbenzoësäure und einiger ihrer Salze (S. 758). Da namentlich die letzteren leicht in prachtvollen Formen erhalten werden konnten, sahen wir uns zur Darstellung von einigen weiteren veranlasst.

Das saure Natriumsalz krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Dieselben sind leicht löslich und enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Das Magnesiumsalz bildet büschelförmig verästelte Nadeln mit 6 Molekülen Krystallwasser. Letzteres entweicht erst bei 150° vollkommen. Das getrocknete Salz zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an.

Sehr leicht löslich ist das Zinksalz. Dasselbe schießt aus der stark eingeeengten Lösung in langen, glänzenden, das ganze Gefäss durchziehenden Nadeln an, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Eines der schönsten Salze und im Verhalten dem Kalisalze ähnlich ist das neutrale Silbersalz. Es bildet glänzende, zugespitzte Blättchen und enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Das Salz zersetzt sich etwas in höherer Temperatur, es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich.

Wie der Eine von uns mitgetheilt, haben wir zur Erforschung der Stellung der Seitenketten in dieser Sulfosäure den im Allgemeinen giltigen Weg eingeschlagen.

Das Kalisalz unsrer Säure lässt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht in dioxybenzoësaures Kalium überführen, diese Umsetzung erfolgt vielmehr erst bei einer so hohen Temperatur, dass sie mit Zerstörung der organischen Substanz verbunden ist. Nicht besseren Erfolg erzielten wir beim allmäligen Eintragen von kleinen Mengen Silberoxyd während des Schmelzens. Mit Leichtigkeit konnte die momentane und vorübergehende Bildung von Chlorsilber beobachtet werden, die Isolirung der gewünschten Produkte gelang uns aber nicht. Das Silber wurde nach Beendigung der Operation als Metall am Boden der Schale gefunden. Sicher weicht das Natriumsalz in seinem Verhalten in dieser Beziehung vom Kalisalze ab. Unser Material war indessen erschöpft und konnten wir diese Versuche nicht weiter durchführen.

Die Säure wird von Natriumamalgam in wässriger Lösung ihres Chlores äusserst leicht beraubt, zugleich aber reducirt. Es wollte uns nicht gelingen die Reaction an einem solchen Punkte festzuhalten, bei welchem die erzielten Körper untersuchungsfähig waren oder doch bei Anwendung einiger, nicht allzu tief einschneidender Agentien, in einen solchen Zustand gebracht werden konnten, dass aus den erzielten Endprodukten ein bestimmter Schluss auf die Natur des Ausgangsmaterials hätte gezogen werden können. Es entstehen mercaptanartige Körper von unangenehmen Eigenschaften, deren Oxydation nutzlos ist.

Nicht anders ist das Resultat bei Anwendung einer berechneten Menge dreiprocentigen Natriumamalgams. Ein Theil der Säure erleidet tiefer gehende Reduction, ein anderer bleibt unverändert.

Nach vollendeter Reaction wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt, es entweichen schweflige Säure und Kohlensäure, und zur Trockne abgedampft. Dem Rückstand wurden durch Auskochen mit absolutem Alkohol die organischen Substanzen entzogen, diese Auszüge eingetrocknet und mit Schwefelsäure übersättigt. Mit Alkohol wurde ein Auszug gewonnen, welcher nach dem Verjagen des ersteren einen krystallinisch erstarrenden Rückstand liess. Demselben konnten durch Behandeln mit Aether leicht die schmierigen, mercaptanartigen Körper entzogen werden. Die zurückgebliebene Masse reagirte sauer und krystallisirte aus Wasser in feinen Nadeln. Die Substanz enthielt Natrium, war demnach wahrscheinlich ein saures Salz.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

$H_2O = 11.99$ pCt.; $C = 31.09$ pCt.; $H = 2.1$ pCt.; $Na = 9.2$ pCt.

Saures sulfoparachlorbenzoësaures Natrium würde bei einem Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser verlangen:

$H_2O = 12.26$ pCt.; $C = 32.4$ pCt.; $H = 1.54$ pCt.; $Na = 8.9$ pCt.

Diese Zahlen sprechen genügend für die Identität. —

Wie erwartet führte das Schmelzen des Kalisalzes mit ameisensaurem Natrium zu Mono- und Dicarbonsäuren und konnte die von der Theorie verlangte Tricarbonsäure nicht erhalten werden. Die gefundenen Säuren sind Benzoësäure, Iso- und Terephthalsäure.

Zur Abscheidung und Reindarstellung dieser Säuren verfahren wir in folgender Weise. Die Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, diese Lösung nach dem Verjagen der schwefligen Säure vier Male mit Aether ausgeschüttelt und dieser verjagt. Der Rückstand wurde zunächst zur Vertreibung geringer Mengen Ameisensäure auf dem Wasserbade erwärmt. Er war von schmutzig graubrauner Farbe. Um die Unreinlichkeiten (Farbstoffe) zu entfernen wurden die Säuren durch Zusammenreiben mit etwas Aether aufgelockert und alsdann mit kleinen Mengen desselben gewissermassen gewaschen. In die Lösung ging neben Farbstoff wesentlich Benzoësäure, welche durch Sublimation rein erhalten wurde. Sie schmolz bei 120° .

Zur Entfernung der Spuren Benzoësäure aus dem vom Aether nicht gelösten Theil wurde derselbe in Uhrgläsern auf niedere Temperatur erhitzt. Sämmtliche Benzoësäure sublimirt weg. Erst bei viel höherer Temperatur erfolgt unter theilweisem Schmelzen die Verflüchtigung der anderen Säuren. Das Sublimat wurde durch Behandeln mit Aether in zwei Theile zerlegt. Der ungelöst gebliebene wurde schnell als Terephthalsäure erkannt. Die Säure löst sich nur spurenweise in Wasser und Alkohol und sublimirt ohne zu schmelzen.

Ogleich kaum Zweifel bleiben, dass die in Aether lösliche Säure Isophthalsäure war, bereiteten wir doch zur Sicherheit das Bariumsalz

und entfernten Spuren Terephtalsäure. Versäumt man diese Vorsicht, so erhält man anstatt der schönen, langen und charakteristischen Nadeln der Isophtalsäure, meist nur kurze, nadelförmige, verworrene Massen. Die Säure schmilzt vor der Sublimation. —

Die Sulfoparachlorbenzoesäure sollte bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zu einem Dichlorid — $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2Cl \\ COCl \end{matrix}$ — führen.

Der Versuch ergab ein anderes Resultat, wie der Eine von uns (S. 802) bereits angegeben hat und liefert ein Monochlorid, dessen Constitution noch zu erforschen ist. Zu dessen Darstellung reibt man ein Gemenge von sulfoparachlorbenzoesaurem Kalium und Phosphorchlorid innig in einer Porcellanschale. Die Reaction verläuft unter Erwärmung. Eine Verflüssigung der Masse ist selbst bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von PCl_5 und Erwärmen im Kolben unmöglich, dies gelingt leicht, auch ohne Zufuhr künstlicher Wärme aber mit demselben Ergebniss, beim Operiren mit dem Natriumsalz. Nach vollendeter Reaction wurde die Masse in kleinen Antheilen in kalt gehaltenes Wasser eingetragen, wodurch reichliche Abscheidung eines Oeles erfolgte. Dieses wird nach einiger Zeit fest, schneller, wenn die überstehende, wässrige Lösung entfernt wird.

Das Chlorid krystallisirt aus Aether in langen Nadeln und erscheint dem Aussehen und der Analyse zufolge als reine Substanz. Anders aber bei Bestimmung des Schmelzpunktes.

Die durch längeres Verweilen im Exsiccator getrocknete Substanz beginnt bei 125^0 teigig zu werden, schmilzt grösstentheils bei 140^0 und wird erst bei 150^0 vollkommen flüssig. Diese Punkte, mit Ausnahme des letzten, sind keineswegs feste, sie schwanken bei jeder Darstellung.

Die Analysen der getrockneten Substanz führten zu folgenden Ergebnissen.

Gefunden: Chlor = 28.1 pCt.; 28.1 pCt.; C = 32.56 pCt. und 32.6 pCt.;
H = 1.80 pCt. und 1.74 pCt.

Der Formel $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} OH, Cl$ entsprechen Chlor = 27.8 pCt.,
C = 32.9 pCt., H = 1.56 pCt.

Aus dem Verhalten des Körpers in höherer Temperatur scheint hervorzugehen, dass ein Gemenge isomerer Substanzen vorgelegen, wie dies auch die Theorie voraussehen lässt. Wie eine Trennung der beiden Chloride zu erzielen ist, bleibt uns einstweilen unerfindlich. Wir hofften indessen mit Hilfe dieses Chlorides zu reinen Abkömmlingen zu gelangen, sahen uns aber getäuscht.

Das Monochlorid löst sich in wenig absolutem Alkohol unter Umwandlung in den Aether, dessen Abscheidung nach einiger Zeit erfolgt. Derselbe wurde zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure

mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aethyläther bildet lange Nadeln und zeigt in höherer Temperatur ein dem Chlorid entsprechendes Verhalten. Die Nadeln werden teigig bei 120° und beginnen bei 130° zu schmelzen. Die letzten Reste verschwinden aber erst gegen 150°.

Die Analysen ergaben:

C = 40.5 pCt. und 40.4 pCt.; H = 3.5 pCt. und 3.5 pCt.

Die Formel $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} OH \cdot OC_2H_5$ verlangt:

C = 40.83 pCt.; H = 3.4 pCt.

Aehnliche Erfahrungen sammelten wir bei Ueberführung des Chlorides in das Amid, welches selbstverständlich in der Form seines Ammoniumsalzes gewonnen wird. Dieses entspricht dem oxaminsauren Ammonium.

Zu seiner Darstellung behandelten wir das Chlorid mit frisch bereitetem alkoholischem Ammoniak und entfernten den sich nach einiger Zeit abscheidenden Salmiak durch Filtration. Zur Verhütung von Verlust wurde derselbe mit alkoholischem Ammoniak gewaschen und die Lösung im Exsiccator verdunstet, der Rückstand neuerdings mit Alkohol extrahirt. Weitere Behandlung mit wenig lauwarmem Wasser lieferte haarfeine, lange Nadeln, welche bei 210° teigig werden, grösstentheils aber bei 230° schmelzen. Spuren schmelzen erst bei 245°.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

C = 33.05 pCt. und 33.03 pCt.; H = 4.03 und 4.2 pCt.

Die Formel $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} ONH_4 \cdot NH_2$ verlangt:

C = 33.26 pCt., H = 3.5 pCt.

Bonn, 6. August 1876.

333. C. Böttiger: Ueber Sulfoparabrombenzoësäure.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. August.)

In vorstehendem Aufsatze haben Cölln und ich es wahrscheinlich gemacht, dass bei Erwirkung von PCl_5 auf Sulfoparachlorbenzoësäure zwei isomere Monochloride, welchen resp. die Constitutionen $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_2 Cl \\ CO OH \end{matrix}$ und $C_6H_3Cl \begin{matrix} SO_3 H \\ CO Cl \end{matrix}$ zukommen dürften, entstehen. Seite 803 dieser Berichte habe ich Kenntniss von einem hierher gehörigen Körper, hergeleitet von der Sulfoparabrombenzoësäure gegeben. Mittlerweile vorgenommenes, eingehenderes Studium der so gebildeten Reactionsprodukte hat zu folgenden Ergebnissen geführt.