

mischung erhält man schöne Nadeln eines nicht weiter untersuchten Körpers, mit übermangansaurem Kali scheiden sich über 100° schmelzende, ebenfalls nicht weiter untersuchte Blättchen ab. Mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure giebt der aus Apiol und alkoholischem Kali erhaltene Körper eine anfangs schön rothviolette, allmählig grün werdende Färbung. Die Analyse ergab: C =  $\begin{cases} 64.9 \\ 65.6 \\ 65.8 \end{cases}$

H =  $\begin{cases} 5.6 \\ 5.4 \\ 5.5 \end{cases}$  Eine Formel für diesen Körper zu geben, bin ich aus

Mangel an Anhaltspunkten für die Molekulargrösse des Apiols noch nicht im Stande. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht, giebt dieser Körper unter energischer Reaction eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen weissgelbe, krystallinische Flocken ausscheiden. In Lösung bleibt Oxalsäure. Aus der alkoholischen Lösung des ersteren Reactionsproductes krystallisiren schöne, lange, diamantglänzende, gelbe Nadeln, die in heissem Wasser fast unlöslich sind, sich leicht lösen in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 114° C. und die geschmolzene Masse erstarrt sehr rasch wieder. In kochender Kalilauge lösen sie sich allmählig mit intensiv purpurrother Farbe und lassen sich schon durch Kohlensäure in gelben Flocken aus dieser Lösung wieder abscheiden. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) entfärbt die kalische Lösung. Mit der weiteren Untersuchung dieser Körper bin ich soeben beschäftigt und werde seiner Zeit der Gesellschaft darüber Mittheilung machen.

Erlangen, im September 1876.

**396. J. Piccard und A. Humbert: Ueber eine Resorcindisulfosäure.** (Eingegangen am 6. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei der grossen Wichtigkeit, welche das Resorcin in neuerer Zeit erlangt hat, schien es uns von Interesse, seine Sulfoderivate, über welche nur Weniges bekannt ist, näher zu untersuchen. Ueber ein erstes gut definirtes Produkt wollen wir heut berichten.

Wird in warme englische Schwefelsäure festes Resorcin eingetragen, so löst es sich anfangs reichlich auf, und sehr bald darauf scheidet sich ein krystallinischer Körper wieder aus, welcher seiner Entstehung nach Verschiedenes sein könnte: unverändertes oder condensirtes Resorcin, ein Additionsproduct, ein Sulfon, eine Sulfosäure u. s. w.

Malin, von welchem die einzige uns bekannte Erwähnung dieses Körpers herrührt (Lieb. Ann. 1866. CXXXVIII. 81), scheint sich für die Annahme einer blossen Addition entschieden zu haben, indem er

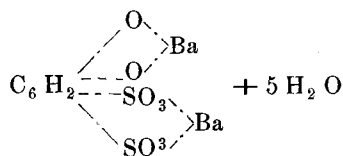
als Ausdruck einer Analyse die Formel  $C_6 H_6 O_2 + 4 SO_4 H_2$  aufstellt, und angibt, dass die Verbindung durch Basen schnell zersetzt werde, ohne Salze zu bilden. Beides ist jedoch nicht richtig; sondern man hat es hier mit einer wohl charakterisirten sehr beständigen Resorcindisulfosäure zu thun. Malin wird vermuthlich versucht haben, mit Bariumcarbonat ein Salz darzustellen; da aber gerade das Bariumsalz unlöslich ist, ging nichts in Lösung, und der Niederschlag wurde für Bariumsulfat gehalten; diese vermeintliche Zersetzbarkeit wird ihn dann veranlasst haben, die ursprüngliche Substanz als solche zu analysiren, welche durch blosses Absaugen auf einem Backstein — wie er angibt — offenbar nur sehr unvollkommen von überschüssiger Schwefelsäure befreit werden konnte; daher auch der zu hohe Schwefelgehalt.

Zur Darstellung der Resorcindisulfosäure und ihrer Verbindungen verfährt man am besten folgendermaassen: Während 10 Th. conc. Schwefelsäure (Hydrat) in einer Schale erhitzt und mit einem Thermometer umgerührt werden, trägt man, wenn die Temperatur 150—160° erreicht hat, nach und nach 1 Th. zerriebenes Resorcin ein; zweckmässig löst man die sich ausscheidenden Krystalle durch weiteres Erwärmen auf 190—200° vollständig wieder auf, was bei Anwendung von reinem Resorcin ohne  $SO_2$ -Entwicklung und beinahe ohne Färbung geschehen kann. Nach dem Erkalten ist das Gefäss zur Hälfte mit grösseren Krystallen angefüllt, die sich gut absaugen lassen; hat man dagegen weniger Schwefelsäure genommen, so erstarrt die ganze Masse zu einem feinkrystallinischen Brei, der schwer von der Mutterlauge zu befreien ist. Da übrigens der Körper in kalter conc. Schwefelsäure so gut wie ganz unlöslich ist, schadet ein Ueberschuss der letzteren bei der Darstellung sowie bei der darauf folgenden Filtration durchaus nicht. Diese letzte Operation geht am Bunsen'schen Aspirator, trotz der dicklichen Beschaffenheit der sauren Flüssigkeit, ausserordentlich rasch und bequem vor sich, wenn man statt eines Blechconus ein Stück Platingaze in den Trichter eindrückt. Die mit conc. Schwefelsäure reichlich ausgewaschenen Krystalle sind farblos, in Wasser und Alkohol leicht löslich, an der Luft zerfliesslich, und werden von Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Will man sie frei von anhängender Schwefelsäure erhalten, so muss man sie auf einem Umwege, durch Zersetzung der resorcindisulfosauren Bariums mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bereiten.

Zur Darstellung der Salze wird die Sulfosäure mit überschüssiger Kreide oder Kalkmilch gekocht (unter keinen Umständen nehme man Baryt). Im ersten Fall erhält man ein gut krystallisirendes neutrales Calciumsalz, in dessen Lösung man ziemlich lange Soda oder Pottasche eintragen kann, ehe ein bleibender Niederschlag von Calciumcarbonat einerseits, und ein gesättigtes Al-

kalisalz andererseits entstehen. Im zweiten Falle bildet sich sogleich ein basisches Calciumsalz, welches wie das Kaliumsalz zu löslich ist, um gut zu krystallisiren. Bei der Natriumverbindung scheint der Löslichkeitsunterschied in der Wärme und in der Kälte zu gering zu sein, um durch Abkühlung gute Krystalle zu liefern. Zur Reindarstellung und zur Analyse eignet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit am besten die Bariumverbindung, wie sie aus einer der vorigen Salze durch Fällung in heisser verdünnter Lösung mit  $\text{BaCl}_2$  in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages erhalten wird. Die ersten Portionen, welche etwas Farbstoff, Carbonat und Sulfat enthalten, werden selbstverständlich beseitigt.

Dieses Bariumsalz enthält, wie auch alle anderen erwähnten, so fest gebundenes Wasser, dass es durch Erhitzen auf  $150^0$  und sogar auf  $200^0$  nicht vollständig davon zu befreien ist. Eine Zersetzung des Salzes bei höherer Temperatur befürchtend, was übrigens nicht wahrscheinlich ist, haben wir das lufttrockene Salz sammt Krystallwasser verwendet. Zwei, zum Theil drei Analysen von drei verschiedenen Präparaten führten übereinstimmend zur Formel:



	gefunden		berechnet nach				
	in Procenten	in Atomen	$\text{C}_6$	$\text{Ba}_2$	$\text{S}_2$	$\text{H}_{12}$	$\text{O}_{13}$
C	11.33	6				11.43	
Ba	42.38	1.96				43.49	
S	10.50	2.08				10.16	
H	1.79	11.38				1.90	
O	34.00	13.51				33.02	
	100.00					100.00	

Dieser Körper ist aus mehr als einem Grunde interessant. Erstens als Biderivat, indem das Resorcin mit Brom, Nitryl etc. vorzugsweise Triderivate liefert. Das einzige uns bekannte zweifache Substitutionsprodukt ist das von A. W. Hofmann auf einem Umweg gewonnene Bibromresorcin aus Eosin (diese Ber. VIII, S. 65). Die fast absolute Unlöslichkeit des Bariumsalzes in Wasser ist ebenfalls auffallend. Ebenso die Hartnäckigkeit mit welcher es sein letztes Krystallwasser zurückhält. Interessant ist ferner sein Verhalten gegen Brom, auf welches wir bald zurückkommen. Endlich ist dieses Salz — obschon nur mit Carbonaten bereitet, welche ja von Resorcin allein nicht zersetzt werden — vierbasisch gesättigt. In unseren drei Präparaten reicht nämlich das Barium beinahe vollständig aus, um mit dem vor-

handenen Schwefel, Bariumsulfat zu erzeugen; das Deficit ist unbedeutend, wie aus folgendem Beispiele hervorgeht:

1.3513 Subst. gab in Sauerstoffstrom. verbrannt 0.5610  $\text{CO}_2$  und 0.9703 Rückstand im Schiffchen; nach Behandlung mit Salzsäure und Schwefelsäure, wobei etwas  $\text{H}_2\text{S}$  entwich, wog das reine  $\text{BaSO}_4$  0.9740, was 42.38 pCt. = 1.96 Atom Barium, und 9.90 pCt. = 1.96 At. gebundenen Schwefel auf 11.33 pCt. = 6 At. Kohlenstoff ausmacht. Um den überschüssigen Schwefel zu bestimmen, wurde 1.104 Subst. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  in einer Röhre verbrannt und die Schmelze unter weiterem Zusatz von  $\text{KClO}_3$  in Salzsäure aufgelöst. Das ungelöst gebliebene  $\text{BaSO}_4$  erwies sich beim Kochen mit Natronlauge und Vermischen mit Bleizucker als vollkommen frei von ausgeschiedenem Schwefel. Das Filtrat erzeugte mit  $\text{BaCl}_2$  eine irisirende Trübung, welche am anderen Tage filtrirt, nur 0.048 Bariumsulfat = 0.60 pCt. = 0.12 At. ungebundenen Schwefel ergab, kaum mehr als in den verwendeten 20 Grm. Soda, 4 Grm. Chlorat und 50 Grm. Salzsäure enthalten sein mochte. Eine andere Bestimmung nach Carius ergab nur 0.06 At. überschüssigen Schwefel. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass man es hier mit einem beinahe vollkommen gesättigten vierbasischen Disulfodiphenolat zu thun hat, in welchem die zwei ursprünglichen Phenolhydroxyle durch den Eintritt von zwei Sulfogruppen stark negativ beeinflusst sind, wie dies bei Nitrokörpern bekannt ist.

Als wir nach Analogien bei anderen Phenolsulfonsäuren suchten, fanden wir eine willkommene Bestätigung unserer Beobachtungen in einer Arbeit von Städeler über die Constitution der Phenylschwefelsäure (Lieb. Ann. 1867. CXLIV. 295). Er erhielt basisch gesättigte, schwerlösliche, ihr Wasser erst bei  $225^\circ$  abgebende Bariumsalze dieser Säure, nicht nur nach Sättigung mit Aetzbaryt — wie Piria bei der Salicylsäure — sondern sogar durch längeres Kochen des neutralen Salzes mit kohlensaurem Barium.

Zum Schlusse sei noch eines interessanten Verhaltens der Resorcin-disulfosäure erwähnt. Die wässrige Lösung derselben verschluckt Brom reichlich unter Bildung von farblosen, schön seidenglänzenden Nadeln; bei näherer Untersuchung erwiesen sich dieselben jedoch nicht als ein Substitutionsprodukt der Sulfosäure, sondern als Tribromresorcin. Durch Brom werden somit beide Sulfogruppen unter Oxydation zu Schwefelsäure heraus geworfen. Dass Chlor *a fortiori* dieses thun müsse, war zu erwarten. Einige Sulfoderivate, die wir in dieser Richtung untersuchten, erzeugten nach kurzem Kochen mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{KClO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$ , massenhaft Bariumsulfat. In wiefern diese Methode sich zu quantitativer Analyse solcher Körper eignen würde, bleibt

fraglich. Darüber, sowie über die Produkte der Kali- und Cyankalium-Schmelze und über andere Resorcinsulfoderivate werden wir später berichten.

Universitäts-Laboratorium Basel, Sept. 1876.

### 397. G. Ruoff: Ueber die Ergebnisse einer erschöpfenden Chlorirung aromatischer Substanzen.

(Eingegangen am 6. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski).

Die Festigkeit einer Kohlenstoffkette ist von der Natur der mit ihr verbundenen andern Atome oder Atomgruppen abhängig. Am beständigsten sind im Allgemeinen die Kohlenwasserstoffe. Durch den Eintritt von Sauerstoff in ein Molekül wird dessen Beständigkeit wenigstens durchschnittlich eine geringere. So muss die leichte Zersetzbarkeit etwa des Oxalsäure- und noch mehr des Mesoxalsäuremoleküls im Vergleich zur Constanz der Moleküle von Kohlenwasserstoffen, z. B. des Aethans und Propans, ungemein auffallen. Auch die örtliche Anhäufung von Sauerstoff in einem Molekül implicirt dessen leichtere Zersetzbarkeit. Belege hierfür sind die Malonsäure, die Isobernsteinsäure u. s. w. Die Affinität der Atome einer Kohlenstoffkette zu einander wird gleichfalls durch eingeführte Halogenatome abgeschwächt. Derart beobachteten Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup>, dass das Toluol eine vollständige Chlorirung nicht verträgt, sondern schon vor dieser seine Methylgruppe abstösst und in ein gechlortes Benzol übergeht.

Das gleiche Verhalten zeigt nach Tawildarow<sup>2)</sup> auch das Xylol. Ebenso wird die Benzoësäure beim Chloriren schliesslich gespalten, wobei neben Kohlendioxyd wiederum ein gechlortes Benzol entsteht.

Einen ähnlichen lockern den Einfluss auf den Zusammenhang der Kohlenstoffatome, wie hier bei aromatischen Verbindungen, übt das Chlor auch in der Gruppe der Fettkörper aus; dies zeigt namentlich eine neuere Untersuchung von Krafft und Merz<sup>3)</sup>, auf welche ich speciell verweise, und ein Gleiches wird auch durch die leichte Spaltbarkeit u. A. der Trichloressigsäure und des Chlorals dargethan. Noch grösser ist übrigens die Spaltbarkeit der Tribromessigsäure und des Bromals.

Durch die vorhin angeführte Arbeit von Krafft und Merz sind verschiedene neue Spaltungen durch energische Chlorirung auch auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen ermittelt worden. Da diese Versuche indessen nur wenige Körper betreffen, so habe ich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150. 309.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150. 312.

<sup>3)</sup> Diese Ber. VIII, 1296.