

Zusammensetzung ist vorliegende nach ihren Eigenschaften verschieden.

Hlasiwetz und Barth hatten bei ihren Versuchen aus dem Ammoniakgummi nur Resorcin erhalten<sup>1)</sup>; ob der erwähnte Körper mit rother Eisenreaction, den diese Forscher aus anderen Harzen isolirten, mit dem hier beschriebenen übereinstimmt, ist zum Mindesten fraglich, da die von ihnen ausgeführten Analysen auf die Zusammensetzung  $C_9H_8O_5$  hinwiesen.

Angeregt durch eine Mittheilung Prof. v. Barth's<sup>2)</sup> habe ich auch gewöhnliches käufliches Ammoniakharz nochmals derselben Behandlung unterworfen, ohne dass es mir gelungen wäre in dem Reactionsprodukt auch nur spurenweise den Körper mit rother Eisenreaction entdecken zu können, so dass man wohl annehmen muss, das marokkanische Ammoniakgummi sei in seiner Zusammensetzung etwas verschieden von den gewöhnlichen Sorten dieser Droge.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

## 216. M. v. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Brom auf Phenoldisulfosäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 14. Februar 1878, im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegaugen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher Senhofer<sup>3)</sup> aus den Phenolsulfosäuren gebromte Substitutionsprodukte erhielt, veranlasste mich, die Einführung von Brom auch in die Phenoldisulfosäure zu versuchen, wobei ich analog seinem Vorgange das Kalisalz der letzteren zum Ausgangspunkte nahm.

Die mässig concentrirte, wässrige Lösung dieses Salzes wurde tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren mit der entsprechenden Menge Brom (ein Molekül Brom auf ein Molekül der Verbindung) zusammengebracht und das Umrühren so lange fortgesetzt, bis das hinzugefügte Brom vollständig verschwunden war. Die nunmehr schwachgelb gefärbte Flüssigkeit hatte sich in Folge der energischen Reaction merklich erwärmt; nach dem Erkalten schieden sich

<sup>1)</sup> In „Husemann, Die Pflanzenstoffe“, steht irrthümlich, es liefere auch Protocatechusäure.

<sup>2)</sup> Bei manchen später mit verschiedenen Harzen angestellten Versuchen in der Kalischmelze wurden von den früheren etwas abweichende Resultate erhalten. Speciell sei bemerkt, dass mehrere Proben von Gummigutt in der angegebenen Weise behandelt, keine Isuvitinsäure und dann gewöhnlich auch nur geringe Mengen von Phloroglucin lieferten. B.

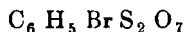
<sup>3)</sup> Sitzungsab. d. Akad. Bd. LXII, Jahrg. 1870.

gelbe Krystalle in geringer Menge aus, welche entfernt und für sich untersucht wurden.

Die Hauptmasse des Bromprodukts wurde beim Abdampfen der Mutterlauge in Form von deutlichen, rhombischen Tafeln erhalten, die im Wasser sehr leicht, in Alkohol nur schwierig löslich sind. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Zur Reinigung wurde sie concentrirt, mit Alkohol ausgefällt, die ausgeschiedene schneeige Krystallmasse abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle waren dann völlig weiss. Mit Eisenchlorid geben sie eine tief rubinrothe Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet. Diese Reaction ist so empfindlich, dass es nur selten gelingt, die Verbindung vollkommen farblos zu erhalten, weil der Eisengehalt des zum Abpressen verwendeten Papiers oder das Trocknen an der Luft genügt, um sie schwach rosenroth zu färben.

Die freie Säure erhielt ich durch Fällung des Kalisalzes mit Bleizucker, Auswaschen des Niederschlages, Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmung und Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Bromphenol ganz schwach aufzutreten begann; die weitere Concentration erfolgte über Schwefelsäure im Vacuum. Nach einigen Tagen war die ganze Masse erstarrt. An der Oberfläche erschien sie graubraun, im Bruche gelblich und von krystallinischem Gefüge.

Da die so gewonnene Säure noch Spuren von Aschenbestandtheile enthielt, wurde sie in Alkohol-Aether aufgenommen, die Lösung von dem unlöslichen Rückstand getrennt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei hatten sich die Schalenwände mit rothbraunen Krusten berindet, aus welchen auch nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Säure nur in Form einer compacten, dunkelgefärbten, krystallinischen Masse erhalten werden konnte. Im Wasser und bei längerem Stehen an der Luft zerfliesst sie, auch in Alkohol löst sie sich leicht, in Aether dagegen nur schwierig. Mit Eisenchlorid giebt sie dieselbe Reaction wie das Kalisalz, beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Von einer Analyse musste Umgang genommen werden, da sie sich schon durch längeres Trocknen bei 100° zersetzt, und freie Schwefelsäure entstehen lässt, während sie selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht wasserfrei erhalten werden konnte. Durch die übereinstimmenden Analysen ihrer weiter unten beschriebenen Salze ist es aber zweifellos festgestellt, dass ihr die Formel



zukommt.

Zunächst wurde das bereits beschriebene Kalisalz der Analyse

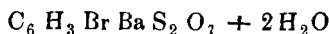
unterworfen. Es scheint ohne Wasser zu krystallisiren<sup>1)</sup> und lieferte, bei 150° getrocknet, folgende Zahlen:



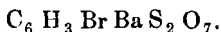
	Berechnet	Gefunden
C	17.60	17.71
H	0.73	0.85
Br	19.56	19.63
S	15.65	15.42
K	19.07	18.93.

#### Barytsalz.

Wird eine kochend heisse Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium versetzt, so entsteht eine weisse, mikrokrystallinische Fällung, aus undeutlichen Tafeln bestehend, welche nach sorgfältigem Waschen mit Wasser abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt, das Barytsalz der Säure darstellt. Lufttrocken verliert es bei 120° 6.15 pCt. Wasser, die Formel



verlangt 7.14 pCt. Demgemäss musste das Salz schon zum Theile verwittert sein. Die Analyse ergab:



	Berechnet	Gefunden
C	15.38	15.20
H	0.64	0.69
Br	17.10	16.77
S	13.68	13.43
Ba	29.27	29.12.

#### Bleisalz.

Man erhält es durch Fällung einer kochenden Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker. Es bildet wie das Barytsalz ein weisses, krystallinisches Pulver, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden kann. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwies sich die Fällung als ein Aggregat von vielfach gekreuzten, kurzen und feinen Nadeln. Dieses Salz ist auch in kaltem Wasser in nicht unerheblicher Menge löslich, weshalb es sich empfiehlt, zur Darstellung möglichst concentrirte Lösungen zu verwenden. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse ergab einen Bleigehalt von 38.55 pCt., die Formel  $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Br Pb S}_2 \text{O}_7$  verlangt 38.48 pCt.

<sup>1)</sup> Zwar ergab sich beim Trocknen ein Gewichtsverlust von 1.18 pCt., da aber die Formel  $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{Br K}_2 \text{O}_7 + \text{H}_2 \text{O}$  4.22 pCt. verlangt, so ist dieser Verlust wahrscheinlich von mechanisch beigemengten oder eingeschlossenem Wasser herrührend, zumal das Salz unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheint.

## Silbersalz.

Versetzt man die kalte Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber, so bleiben beide Flüssigkeiten ziemlich lange ohne Einwirkung auf einander. Erhitzt man aber zum Kochen, so erfolgt die Umsetzung sogleich. Es scheidet sich ein weisses, deutlich krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope kurze, rhombische Säulen, daneben aber auch tafelförmige Formen erkennen lässt. Gefundener Silbergehalt 42.64 pCt., berechnet nach der Formel  $C_6 H_3 Br Ag_2 S_2 O_7$  43.03 pCt.

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft der hier beschriebenen Monobromphenoldisulfosäure, mit fast allen Metallen im Wasser lösliche Salze zu bilden. Ein Lösung des Kalisalzes wird nicht gefällt durch Cobaltnitrat, Chromchlorid, Nickelsulfat, Urannitrat, Kupfersulfat und Acetat, Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Chlorcalcium. Platinchlorid erzeugt allerdings einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der jedoch nichts ist als  $PtK_2 Cl_6$ .

Die Eingangs erwähnten, gleich nach dem Erkalten der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit ausgeschiedenen gelben Krystalle hatten die Form von kurzen, zerbrechlichen Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren liebter wurden, ohne dass es indessen gelang, sie vollständig farblos zu erhalten. Die Analyse der bei  $140^0$  getrockneten Substanz zeigte, dass das Kalisalz einer zweifach gebromten Phenolmonosulfosäure vorlag:

$C_6 H_3 Br_2 KSO_4$ .		
	Berechnet	Gefunden
C	19.46	19.37
H	0.81	1.15
Br	43.24	42.93
S	8.85	8.48
K	10.54	10.32.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob diese Verbindung mit einer der von Senhofer dargestellten identisch sei, oder ob vielleicht eine noch unbekannte Isomere vorliege.

Zunächst wurden die Krystalle der mikroskopischen Prüfung unterworfen und hierbei zeigte sich, das, was mit freiem Auge nicht zu erkennen war, neben den weitaus vorherrschenden mikroskopischen Nadeln auch kleine Blättchen vorhanden war. Die Fähigkeit, in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren, beobachtete Senhofer auch bei dem aus phenolorthsulfosaurem Kali<sup>1)</sup> und Brom dargestellten Salze: die Nadeln waren wasserfrei, die Blättchen krystallwasserhaltig. Dasselbe fand ich bei meiner Substanz, und es gelang mir, durch

<sup>1)</sup> In der Senhofer'schen Abhandlung als Metasalz bezeichnet, entsprechend den damaligen Anschauungen.

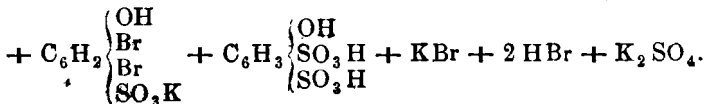
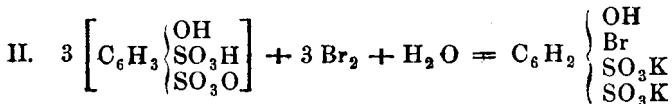
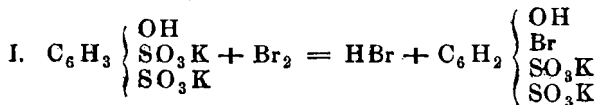
rasches Abdampfen der wässrigen Lösung das Salz frei von Blättchen und von Krystallwasser zu erhalten.

Es wurde ferner seine Reaction auf Eisenchlorid und Bleizucker untersucht. Mit ersterem giebt es eine höchst intensive, violette Färbung, durch Bleizucker wird es sofort weiss gefällt.

Fasst man das Gesagte zusammen, so hat man Grund, diese Verbindung für identisch mit der von Senhofer aus der Phenolorthosulfosäure erhaltenen anzusehen, mit welcher sie die Krystallform, den Mangel an Krystallwasser in der einen Form, die Reaction mit Eisenchlorid und die Fällbarkeit durch Bleizucker theilt. [Das entsprechende aus der Parasulfosäure dargestellte Salz enthält nach Senhofer in seiner nadeligen Form ein Molekül Wasser, giebt mit Eisenchlorid nur eine schwache Farbenreaction und wird erst durch Bleiessig gefällt.] Es ist somit bewiesen, dass bei dieser allerdings nur in untergeordnetem Grade sich vollziehenden Reaction eine Sulfo-Gruppe wahrscheinlich an der Parastelle durch den Einfluss des Broms eliminirt wurde.

Die Mutterlauge, aus welcher das monobromphenoldisulfosaure Kali krystallisirt war, durchlief beim weiteren Concentriren die Nüancen von Gelb in Braun. Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff schieden sich würfelförmige Krystalle von Bromkalium und daneben feine Nadeln von schwefelsaurem Kali aus. Der Rest der Mutterlauge war auf dem Wasserbade nicht zur Trockne zu bringen. Ein Tropfen davon auf Platinblech erhitzt, verbrannte ohne den charakteristischen Geruch nach Bromphenol und ohne Hinterlassung eines feuerbeständigen Rückstandes. Dabei reagirte die Flüssigkeit stark sauer und gab mit Eisenchlorid die bekannte rubinrothe Färbung, woraus zu schliessen war, dass sie freie Disulfosäure enthielt.

Versucht man, sich über den Vorgang bei der Bildung der Monobromphenoldisulfosäure sowie der anderen Produkte Rechenschaft zu geben, so gelangt man mit Berücksichtigung aller Nebenumstände zu folgenden Gleichungen, welche wenigstens in Bezug auf die Endprodukte ihre Giltigkeit haben:

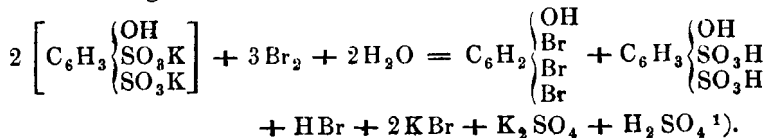


Da die Bildung der oben erwähnten, einfach gebromten Verbindungen leicht und ohne die Bildung grösserer Mengen von Nebenprodukten erfolgte, so lag es nahe zu versuchen, ob auf demselben Wege, bloss durch Anwendung einer entsprechend grösseren Menge Brom nicht mehrfach gebromte Verbindungen zu erhalten seien. Dieser Versuch misslang.

Lässt man nämlich überschüssiges Brom auf das Kalisalz der Phenoldisulfosäure einwirken, so scheidet sich auch bei sehr verdünnter Lösungen sofort eine gelbe, verfilzte Krystallmasse aus, die sich in heissem Wasser nur sehr schwierig, in Alkohol und Aether dagegen mit grosser Leichtigkeit löst. Ich reinigte den Körper durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen, flockigen Gerinnsels. So erhielt ich lange, seidenglänzende Nadeln, die auf Platinblech rückstandslos verbrannten und sich bei näherer Prüfung als Tribromphenol erwiesen. Alle Eigenschaften desselben, wie auch der Schmelzpunkt, der bei 96° gefunden wurde, bestätigten dies.

Aus der Mutterlauge wurden zunächst noch geringe Mengen von Tribromphenol gewonnen und weiterhin reichliche Krystallansätze von Bromkalium und schwefelsaurem Kali. Beim weiteren Concentriren erhielt ich in sehr geringer Menge derbe Nadeln eines glänzend braunen, aschenfreien Körpers, der sich in Alkohol und Aether leicht löste, brom- und schwefelhaltig war, dessen Quantität aber zu einer Analyse nicht ausreichte.

Zuletzt entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff und es hinterblieb ein brauner, stark saurer Syrup, der beim längeren Eindampfen auf dem Wasserbade intensiv den Geruch nach Phenol verbreitete, ohne dass er zur Trockne gebracht werden konnte. Beim Erhitzen eines Tropfens auf Platinblech entwickelten sich Schwefelsäuredämpfe, während die Substanz rückstandslos verbrannte. Mit Eisenchlorid gab er die Reaction der Phenoldisulfosäure, mit Chlorbarium die Schwefelsäurereaction. Es hatte sich sonach freie Schwefelsäure und freie Disulfosäure gebildet, ein Vorgang, der durch nachstehende Gleichung seine Erklärung finden kann:



War sonach der Versuch, eine mehrfach gebromte Disulfosäure zu erhalten, als gescheitert zu betrachten, so blieb er insofern nicht

<sup>1)</sup> Es ist zu bemerken, dass die freie Schwefelsäure erst nach dem Auskrystallisiren des Bromkaliums auftrat.

uninteressant, als durch die Bildung von Tribromphenol neben einer weiteren Substituierung auch die Auslösung sämtlicher Schwefelsäurereste durch Brom erwiesen war.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich den Versuch machte, durch schmelzendes Kali in der Bromphenoldisulfosäure die substituierenden Gruppen durch OH zu ersetzen. Nach den bisher bekannt gewordenen Erfahrungen war der Erfolg allerdings mehr als zweifelhaft. In der That erhielt ich, gleichviel ob die Dauer der Schmelze eine längere oder kürzere war und obwohl sich schwefligsaures Kali und Bromkalium massenhaft gebildet hatten, nach dem Ansäuern, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren, neben einigen Harzflocken nur sehr geringe Mengen eines braunen, im Wasser löslichen Syrups, der einzelne Krystalle eingebettet enthielt, mit Eisenchlorid eine missfarbige Reaction zeigte und durch Bleizucker röthlich gefärbt wurde. Die Hauptmenge der zum Versuche verwendeten Substanz musste vollständig oxydirt sein, denn auch die mit Aether extrahirte saure Flüssigkeit zeigte nur Spuren von organischer Substanz.

Wien, Univ.-Laborat. des Prof. v. Barth.

### 217. M. Kretschy: Ueber Trisulfooxybenzoësäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 28. Februar 1878.]  
(Eingegangen am 10. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Methode der Darstellung höherer aromatischer Sulfosäuren von Barth und Senhofer, nach welcher es gelungen war Disulfobenzoësäure, Toluoldisulfosäure, Benzol- und Phenoltrisulfosäure und Naphtalintetrasulfosäure zu erzeugen, liess es von Interesse erscheinen, auch Metaoxybenzoësäure der Einwirkung von Vitriolöl und wasserfreier Phosphorsäure unter erhöhtem Drucke auszusetzen, um die Anwendbarkeit der Reaction, insbesondere auf aromatische Säuren des weiteren zu constatiren. Die genannte Verbindung wurde deshalb gewählt, weil sie bekanntermassen unter den drei isomeren hydroxylierten Benzoësäuren die beständigste ist, also secundäre Produkte etwa durch Abspaltung der Carboxylgruppe wahrscheinlich nicht zu erwarten waren. Der Erfolg hat diese Voraussetzungen bestätigt, indem es ohne wesentliche Nebenreaction gelang, dreimal die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in der Molekül der Oxybenzoësäure einzuführen.

Die Darstellung der Trisulfooxybenzoësäure geschah auf folgende Weise:

10 Gr. Oxybenzoësäure wurden mit 20 Gr. Vitriolöl in einer Porzellanschale erwärmt, während unterdessen das zum Einschliessen bestimmte trockne Glasrohr mit 15 Gr. wasserfreier Phosphorsäure beschickt wurde. War dies geschehen, so wurde die syrupdicke Lösung