

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 SO_3H -Gruppe in der Molekül der Oxybenzoësäure einzuführen.

Die Darstellung der Trisulfooxybenzoësäure geschah auf folgende Weise:

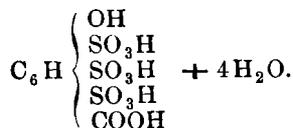
10 Gr. Oxybenzoësäure wurden mit 20 Gr. Vitriolöl in einer Porzellanschale erwärmt, während unterdessen das zum Einschliessen bestimmte trockne Glasrohr mit 15 Gr. wasserfreier Phosphorsäure beschickt wurde. War dies geschehen, so wurde die syrupdicke Lösung

der Oxybenzoësäure in Vitriolöl noch vor ihrem Erkalten zugegossen, dann 20 Gr. wasserfreier Schwefelsäure nachgefüllt und zugeschmolzen. Die Röhren wurden im Luftbad bei 250° C. 5—6 Stunden lang erhitzt.

Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt rothbraun, zähflüssig, bisweilen von einer beweglicheren Schichte schwefeliger Säure überlagert. An der Röhrenwand haftete ein anscheinend krystallinischer Belag, der seiner geringen Menge halber nicht näher untersucht werden konnte. Die Röhren waren jedesmal stark angegriffen. Beim Oeffnen derselben entströmten beträchtliche Mengen schwefeliger Säure, doch war der Druck im Rohre meist mässig.

Der Röhreninhalt wurde in wenig Wasser gegossen, hierauf unter Wasserzusatz anhaltend gekocht, dann nach dem Verjagen der schwefeligen Säure mittelst kohlsauren Bleies oder kohlsauren Kalkes von Schwefelsäure und Phosphorsäure befreit. Die Bleibehandlung, welche schneller ein reineres Produkt liefert, ist deshalb nicht besonders empfehlenswerth, weil das sich bildende basische Bleisalz der neuen Sulfosäure in Wasser ausserordentlich schwer löslich ist. Das Kalksalz hingegen ist leicht löslich und findet sich vollständig neben etwas Gyps im Filtrate. Durch wiederholtes Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit wenig Wasser lies sich der schwefelsaure Kalk entfernen und die Lösung gab nun mit basisch-essigsauerm Blei einen voluminösen, weissen Niederschlag, der nach dem Zerlegen mittelst Schwefelwasserstoff wie das früher erwähnte Bleisalz die freie Säure lieferte. Etwa vorhandene Spuren von Asche entfernt man durch Behandlung mit Aether-Alkohol.

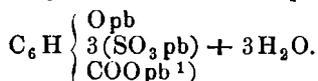
Die freie Säure blieb nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure flüssig; sie hat das Aussehen eines honiggelben Syrupes, schmeckt bitter und ist äusserst hygroskopisch. Bei 100° C. getrocknet, gab sie Wasser ab und behielt dann eine Zeit lang ein constantes Gewicht; weiter bei 100° getrocknet, nahm sie an Gewicht etwas zu und spaltete endlich Schwefelsäure ab. Die mit vieler Vorsicht ausgeführte Analyse der bei 100° C. getrockneten freien Säure lässt annehmen, dass dieselbe bei 100° noch 4 Moleküle Wasser zurückhalte, also der Formel entspreche



| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 18.28 | 18.66 |
| H | 3.08 | 3.11 |
| S | 21.23 | 21.11. |

Die freie Säure und ihre Salze geben, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, eine intensiv carminrothe Farbe, welche durch Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron verschwindet.

Basisches Bleisalz. Wurde der Röhreninhalt mit kohlen-saurem Blei abgesättigt und der Niederschlag in der Kochhitze aus-gezogen, so erhielt man im Filtrat wasserhelle, etwa 1 Cm. lange Na-deln, einzeln oder in Büschelform. Sie sind lufttrocken opak, weiss, enthalten 3 Moleküle Krystallwasser und entsprechen der Formel



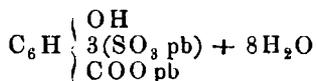
Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser bei 235°

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|----------|-----------|
| 3H ₂ O | 5.77 | 5.69 |
| | | 5.71. |

Das getrocknete Salz gab analysirt:

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|--|
| | | C ₇ H ₅ S ₃ O ₁₂ Pb ₅ |
| C | 9.36 | — |
| | | 9.43 |
| H | 0.16 | — |
| | | 0.11 |
| Pb | 57.94 | 58.22 |
| | | 58.18 |
| S | 10.63 | — |
| | | 10.77. |

Neutrales Bleisalz. Zufällig erhalten durch partielle Aus-fällung des basischen Salzes mittelst Schwefelwasserstoff. Es wurde das in Wasser aufgeschwemmte basische Salz solange mit Schwefel-wasserstoff behandelt, bis der Niederschlag homogen schwarz erschien. Beim Filtriren vom Schwefelblei krystallisirte fast sofort das ganze Filtrat in Form seidglänzender, wasserbeller Nadeln von radiärer Anordnung. Die Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und analysirt. Sie haben lufttrocken die Zu-sammensetzung



verlieren ihr Krystallwasser bei 203° und bräunen sich, über 210° erhitzt.

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|----------|-----------|
| 8H ₂ O | 15.65 | 15.45. |

Eine Bleibestimmung des getrockneten Salzes ergab

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|--|
| | | C ₇ H ₂ S ₃ O ₁₂ Pb ₄ |
| Pb | 52.33 | 52.33. |

Neutrales Kalisalz. Dargestellt durch nicht ganz vollständiges Sättigen der freien Säure mit kohlen-saurem Kali, Fällen mit

1) pb = 103.5; Pb = 2 pb.

Alkohol, Filtriren und Umkrystallisiren aus Wasser. Zuerst schiessen lange, dünne Nadeln an, beim Concentriren erstarrt aber die ganze Masse warzig krystallinisch. Das lufttrockene Salz entspricht der Formel



Bei 220° getrocknet ergab es:

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|----------|-----------|
| 2H ₂ O | 6.51 | 6.39. |

Das getrocknete Salz gab analysirt:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|---|
| | | C ₇ H ₂ S ₃ O ₁₂ K ₄ |
| C | 16.06 | 15.83 |
| H | 0.80 | 0.37 |
| K | 29.42 | 29.50. |

Basisches Kalisalz. Ich erhielt das basische Kalisalz aus dem Kalksalz, indem die heisse, wässrige Lösung desselben mit kohlen-saurem Kali ausgefällt und das Filtrat, welches etwas überschüssiges, kohlen-saures Kali enthielt, zur Krystallisation eingeengt wurde. Zuerst fiel ein mikrokrystallinisches Pulver heraus. Später, nach wochenlangem Stehen setzten sich grössere Krystalle am Boden der Schale fest, eine zusammenhängende Kruste bildend: Prismen mit rhombischem Querschnitt, wahrscheinlich dem monoklinischen System angehörig. Beiderlei Krystalle reagirten alkalisch. Das mikrokrystallinische Pulver entspricht der Formel



Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser bei 225°.

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|-----------|-----------|
| 2H ₂ O | 6.06 6.07 | 5.94. |

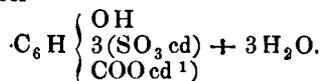
Das getrocknete Salz gab analysirt:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|-------------|---|
| | | C ₇ HS ₃ O ₁₂ K ₅ |
| C | 14.43 — | 14.77 |
| H | 0.38 — | 0.17 |
| K | 34.38 34.58 | 34.39. |

Die mikroskopischen Krystalle hatten mehr Krystallwasser und waren etwas kalireicher in Folge von hartnäckig anhaftenden Spuren kohlen-sauren Kalis.

Cadmiumsalz. Es wurde erhalten durch Absättigen der freien Säure mit kohlen-saurem Cadmium in der Hitze. Die wässrige Lösung des Salzes dickt sich allmählig über Schwefelsäure zu einem bläsigem Syrup ein, welcher endlich unter einer glatten Oberfläche kry-

stallinisch erstarrt. Das Salz ist blass bräunlich. Lufttrocken entspricht es der Formel



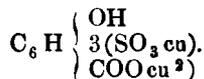
Bei 210° getrocknet, gab es

| | Gefunden | Berechnet |
|--------------------|----------|-----------|
| 3 H ₂ O | 8.45 | 8.27. |

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

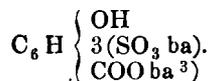
| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|--|
| | | C ₇ H ₂ S ₃ O ₁₂ cd ₄ |
| C | 13.91 | 14.04 |
| H | 0.75 | 0.33 |
| Cd | 37.49 | 37.45. |

Das Kupfersalz, wie das Cadmiumsalz dargestellt, ist grün und wird endlich wie dieses krystallinisch. Bei 225° getrocknet, entspricht es der Formel



| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Cu | 25.15 | 25.31. |

Barytsalz. Die concentrirte Lösung der freien Säure wurde in der Kälte mit überschüssigem kohlen-sauren Baryt behandelt, die Salzlösung filtrirt, mit Alkohol gefällt und gewaschen. Der weisse Niederschlag wurde hierauf mit etwas Wasser benetzt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Er zeigt unter dem Mikroskop längliche, durchsichtige Schüppchen, hält Krystallwasser, welches er bei 200° abgibt und entspricht dann der Formel



| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Ba | 42.25 | 42.28. |

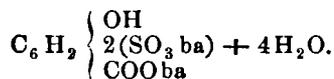
Erhitzt man die Lösung des neutralen Salzes mit überschüssigem kohlen-sauren Baryt längere Zeit zum Kochen, so tritt eine eigen-thümliche Zersetzung ein; dem kohlen-sauren Baryt ist ausser etwas ausgeschiedenem, neutralen Salze eine beträchtliche Menge schwefel-sauren Baryts beigemischt und die Flüssigkeit enthält dann vorzugsweise disulfooxybenzoësauren Baryt. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Alkohol und krystallisirt das herausgefällne Pulver aus Wasser um. Geringe Mengen von unzersetztem, trisulfonsauren Salze-

1) cd = 56; Cd = 2 cd.

2) cu = 31.7; Cu = 2 cu.

3) ba = 68.5; Ba = 2 ba.

scheiden sich beim Concentriren zuerst ab und werden durch Filtration entfernt. Aus der Lösung krystallisirten dann fast farblose Schuppen und Lamellen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten, entsprechend der Formel



Das lufttrockne Salz gab bei 190° getrocknet

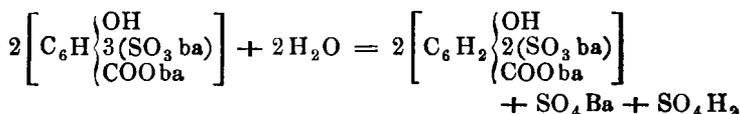
| | Gefunden | 12.84 | Berechnet |
|-------------------|----------|-------|-----------|
| 4H ₂ O | 12.80 | 12.84 | 12.57. |

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab

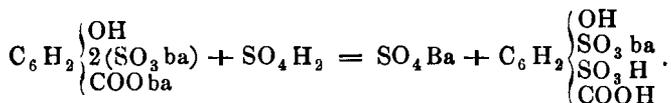
| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|---|
| | | C ₇ H ₃ S ₂ O ₃ ba ₃ |
| C | 16.51 | 16.57 |
| H | 0.97 | 0.59 |
| Ba | 40.18 | 40.06 |
| S | 12.55 | 12.78. |

Es sind also hier offenbar aus 2 Molekülen Trisulfosäure 2SO₃ba-Gruppen ausgetreten, die mit Wasser SO₄Ba + SO₄H₂ erzeugten, welch' letztere sofort wieder überschüssigen, kohlen-sauren Baryt zerlegte und neuerdings SO₄Ba bildete.

Ein ähnlicher Vorgang fand auch statt, wenn man die neutrale Lösung des trisulfosauren Baryts für sich auf dem Wasserbade anhaltend erhitzt. Es beginnt ein pulverförmiger Niederschlag sich auszuscheiden, welcher vorzugsweise aus schwefelsaurem Baryt mit wenig Tri- und Disulfosalz besteht. Die Reaction kann nach folgender Gleichung verlaufen:



und weiterhin



In diesem Stadium musste die früher neutrale Flüssigkeit in Folge der Bildung von saurem Salz, eventuell freier Sulfosäure auch sauer reagieren, was in der That im hohen Grade der Fall war.

In der Kalischmelze wird die Trisulfooxybenzoesäure fast vollständig verbrannt. Aether entzieht der angesäuerten Lösung nur Spuren eines Körpers, welcher die qualitativen Reactionen der Pyrogallussäure giebt. Das vom Aether Ungelöste enthält geringe Mengen Oxalsäure.

Ein Versuch, das letzte vertretbare Wasserstoffatom der Trisulfosäure durch Brom zu ersetzen, blieb vorläufig ohne Erfolg. Es wird Schwefelsäure gebildet und man erhält Gemische, in denen, wie es scheint, Monobromdisulfo- und Dibrommonosulfooxybenzoësäure enthalten sind.

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

218. C. Etti: Ueber das Bixin.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien am 7. Februar 1878 vorgelegt und im Auszug mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 10. April; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 7. Jahrgang dieser Berichte S. 446 habe ich die Mittheilung gemacht, dass es mir gelungen ist, aus dem Orlean des Handels, dem Fruchtbrei von *Bixa orellana* Lin., einen Farbstoff in Form einer krystallinischen Natriumverbindung abzuscheiden, aus welcher sich der Farbstoff selbst, den ich mit dem Namen „Bixin“¹⁾ bezeichnen will, in Krystallblättchen darstellen lässt.

Frühere Angaben²⁾ über diesen Gegenstand übergehend, will ich gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, nach welcher sich das Bixin leicht und sicher gewinnen lässt, wozu ich mich des Cajenne-Orleans bediente, welches ausser dem krystallisirten Bixin noch amorphes Bixin und eine dunkelrothe, weiche, harzige Substanz enthält.

1.5 Kilo³⁾ des käuflichen von Blättern gereinigten Orleans werden in einem geräumigen Gefäss mit 2.5 Kilo 80 procentigem Weingeist, dem ungefähr 150 Gr. calcinirte Soda zugefügt wurden, im Wasserbade bei beiläufig 80° C. digerirt. Es tritt hierbei Kohlensäureentwicklung ein und der anfänglich roth gefärbte Inhalt des Gefässes verwandelt sich in einen gleichartigen, braun gefärbten Brei, während die Farbstoffe sich in Lösung befinden. Man filtrirt schnell noch warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Pressplatten und zieht ihn hierauf neuerdings mit 1.5 Kilo 60 procentigem Weingeist in der Wärme aus. Die Filtrate der ersten und zweiten Extraction werden vereint und

¹⁾ Preisser, der sich mit der Untersuchung des Orleans beschäftigte, bezeichnete mit diesem Namen einen amorphen, offenbar unreinen rothen Farbstoff.

²⁾ Chevreul, *Leçons de chimie appliquée à la teinture*. — Boussingault, *Annal. de chimie et de physique* II, XXVIII, 440. — John, *Chemische Schriften* II, 37. — Kerndt, *Jahresbericht* 1849, 475. — Piccard, *Dingler's polytechn. Journal* 162, S. 139. — Preisser, *Annal. d. Chemie u. Pharm.* 52, S. 382. — Bolley u. Mylius, *Journal für prakt. Chemie* 93, S. 359. — Stein, *W.*, dasselbe 102, S. 175.

³⁾ Diese Quantität auf einmal zur Extraction zu verwenden, erschien mir am vortheilhaftesten und ich habe auf solche Weise jedesmal ungefähr 15 Kilo Orlean in einer Tour verarbeitet.