

#### 414. H. B. Hill und A. W. Palmer: Ueber Sulfobrenzschleimsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]  
(Eingegangen am 30. Juli.)

Im Jahre 1860 hat Schwanert<sup>1)</sup> eine Sulfobrenzschleimsäure durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf die Brenzschleimsäure dargestellt, er hat jedoch nur das »undeutlich krystallinische«, bei 150° getrocknete Barytsalz analysirt, um die Basicität der Säure festzustellen. Wird trockne Brenzschleimsäure langsam in rauchende Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich leicht ohne alle Verkohlung auf, und aus der mit Wasser verdünnten Lösung lässt sich auf gewöhnliche Weise ein in kleinen, meistens kugelförmig vereinigten Prismen krystallisirendes Barytsalz erhalten. Das lufttrockene Salz enthält vier Moleküle Wasser.

Ber. für $\text{BaC}_5\text{H}_2\text{SO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
$\text{H}_2\text{O}$	18.04	17.81	18.05	17.88 pCt.

Das bei 160° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $\text{BaC}_5\text{H}_2\text{SO}_6$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	41.90	41.87	41.77	41.85 pCt.

Das in kaltem Wasser schwer lösliche, in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Bleisalz enthält zwei Moleküle Wasser.

Ber. für $\text{PbC}_5\text{H}_2\text{SO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
$\text{H}_2\text{O}$	8.31		8.46 pCt.

Das bei 105° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $\text{Pb} \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{SO}_6$		Gefunden	
		I.	II.
Pb	52.14	51.96	51.99 pCt.
C	15.11	14.97	— »
H	0.50	0.72	— »

Das Silbersalz bildet kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche Täfelchen, die sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

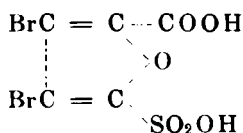
Ber. für $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{SO}_6$		Gefunden	
Ag	53.21	52.69	— pCt.
S	7.88	7.96	8.03 »

Wir haben auch mehrere andere neutrale sowie saure Salze dargestellt und analysirt, die sämmtlich in Wasser leicht löslich waren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 116, 268.

und gut krystallisirten. Die freie Säure erhielten wir in gut ausgebildeten, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen.

In wässriger Lösung wird das Barytsalz leicht durch Brom zersetzt, es scheidet sich sofort schwefelsaures Baryum aus, und die mit überschüssigem Brom erwärmte Lösung enthält Fumarsäure. Obwohl diese leichte Bildung der Fumarsäure kaum einen Zweifel über die  $\delta$ -Stellung der Sulfogruppen lassen könnte, schien es mir doch wünschenswerth die Structur dieser Sulfobrenzschleimsäure auch auf andere Weise zu bestimmen. Die bei 191—192° schmelzende, von Sanger<sup>1)</sup> und dem einen von uns näher untersuchte  $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure auf unter Bildung einer Sulfosäure, welcher die Formel



zukommen muss.

Das Barytsalz dieser Säure ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in langen, fein verfilzten Nadeln aus, die fünf Moleküle Wasser enthalten.

Ber. für $\text{BaC}_5\text{Br}_2\text{SO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 15.65	16.01 pCt.

Das bei 125° getrocknete Salz ergab:

Ber. für $\text{BaC}_5\text{Br}_2\text{SO}_6$	Gefunden
Ba 28.25	28.09 pCt.

In wässriger Lösung wird das Salz leicht von Brom angegriffen, es scheidet sich schwefelsaurer Baryt sogleich aus, und es bildet sich Dibrommaleinsäure. Durch die Einwirkung von Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wird dieser Dibromsulfobrenzschleimsäure leicht Brom entzogen, und es bildet sich eine Sulfobrenzschleimsäure, deren Barytsalz in Krystallform, Eigenschaften und Zusammensetzung genau mit dem direct aus der Brenzschleimsäure gewonnenen Salze übereinstimmt.

Ber. für $\text{BaC}_5\text{H}_2\text{SO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 18.06	17.94 pCt.

In dem bei 160° getrockneten Salze:

Ber. für $\text{BaC}_5\text{H}_2\text{SO}_6$	Gefunden
Ba 41.90	41.79 pCt.

Die durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Brenzschleimsäure gebildete Sulfosäure ist also die  $\delta$ -Sulfobrenzschleimsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1759.

Durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf diese Säure war die Bildung einer Oxybrenzschleimsäure nicht zu erwarten. In der That haben wir unter diesen Bedingungen nur die Bildung von Bernsteinsäure und Oxalsäure constatiren können.

Obwohl es uns noch nicht gelungen ist, die Bildung einer mit der oben beschriebenen isomeren Sulfosäure bei der Sulfurirung der Brenzschleimsäure nachzuweisen, lässt sich eine solche leicht auf indirectem Wege erhalten.

Die  $\delta$ -Monobrombrenzschleimsäure wird durch Auflösen in rauchender Schwefelsäure in eine in Wasser leicht lösliche, in langen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirende Sulfobrombrenzschleimsäure übergeführt, deren Barytsalz die Formel  $\text{BaC}_5\text{HBrSO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  besitzt.

Ber. für $\text{BaC}_5\text{HBrSO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 18.14	18.15 pCt.

Das bei  $125^\circ$  getrocknete Salz ergab:

Ber. für $\text{BaC}_5\text{HBrSO}_6$	Gefunden	
	I.	II.
Ba 33.75	33.75	33.77 pCt.

Die Structur dieser Sulfosäure haben wir noch nicht direct bestimmen können, es scheint uns jedoch kaum zweifelhaft, dass sie die Sulfogruppe in der  $\beta$ -Stellung enthalten muss. Durch die Einwirkung von Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wird diese  $\delta$ -Brom- $\beta$ -sulfobrenzschleimsäure in die entsprechende  $\beta$ -Sulfobrenzschleimsäure übergeführt, deren Barytsalz in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt.

Ber. für $\text{BaC}_5\text{H}_2\text{SO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
	I.	II.
$\text{H}_2\text{O}$ 5.22	5.87	6.04 pCt.

Das bei  $165^\circ$  getrocknete Salz ergab:

Ber. für $\text{BaC}_5\text{H}_2\text{SO}_6$	Gefunden	
	I.	II.
Ba 41.90	41.79	41.75 pCt.

Durch die Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung der Säure wird keine Schwefelsäure gebildet, wir haben jedoch die entstehenden Oxydationsproducte noch nicht genauer untersucht.

Schliesslich möchten wir noch erwähnen, dass die von Sanger <sup>1)</sup> und dem einen von uns beschriebene  $\beta$ - $\delta$ -Dibrombrenzschleimsäure sich leicht in rauchender Schwefelsäure löst, die Bildung einer Sulfosäure jedoch erst nach längerem Stehen unter Brom- und Bromwasserstoffentwicklung erfolgt. Mit der Untersuchung des gebildeten Productes sind wir eben beschäftigt.

Harvard College, Cambridge U. S. A., 22. Juni 1885.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1759.