

Von der Formulirung dieses Salzes muss vorläufig abgesehen werden; aber soviel steht fest, dass die Weinsäure unter dem Einflusse von Ferrosulfat zu mit den Kohlenhydraten isomeren Substanzen reducirt wird, unter gleichzeitiger Bildung sauerstoffreicherer organischer Verbindungen, während die Schwefelsäure des Eisensalzes in der Lösung verbleibt und dort mit Baryumchlorid nachgewiesen werden kann.

Ich begnüge mich hiermit nachgewiesen zu haben, dass das Eisen die Weinsäure sehr leicht reducirt und zwar zu Körpern, welche den Kohlenhydraten viel näher stehen, als irgend welche andere Pflanzensäure. Hierzu sind durchaus nicht grosse Mengen von Eisen nothwendig, ich konnte ohne Einfluss auf das Resultat die Eisenmenge auf $\frac{1}{10}$ der Weinsäuremenge herabsetzen und glaube, dass directes Sonnenlicht von wesentlichem Einfluss sein dürfte. Auch dürfte die Form, in welcher das Eisen zur Wirkung gelangt, maassgebend sein.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen uns die Rolle des Eisens im Chlorophyll ahnen, sie bilden deshalb eine Stütze der Liebig'schen Theorie, und da ich wiederholt in den Rohlösungen der Isoarabinsäure das Auftreten solcher Körper beobachtete, welche Kupferoxyd reducirten, beim weiteren Anarbeiten aber wieder verschwanden, so glaube ich begründete Ursache zu haben, auszusprechen, dass durch Einwirkung gewisser Eisenverbindungen die synthetische Darstellung des Zuckers selbst aus Weinsäure oder einer anderen Pflanzensäure nicht ausgeschlossen ist.

Schliesslich sage ich Hrn. Rőzsényi, der seine freie Zeit gerne opferte, um mich bei dieser Arbeit zu unterstützen, meinen freundlichsten Dank.

Budapest, den 19. März 1889.

154. C. Fahlberg und R. Barge: Ueber die *o*-Sulfobenzoösäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren vermuthete der eine von uns (F.)¹⁾, bei der Behandlung des Benzoösäure-Sulfinids mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 150° die freie *o*-Sulfobenzoösäure erhalten zu haben. Da die eingehende Untersuchung dieser Substanz untergeordneten Werth hatte, wurde sie damals unterlassen. Inzwischen

¹⁾ Amerik. Chem. Journ. I, No. 6, S. 436.

haben sich nun Brackett und Hayes¹⁾ mit der Darstellung der *o*-Sulfobenzoësäure ausführlich beschäftigt.

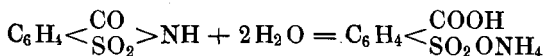
Bei der Beschreibung der Eigenschaften der freien Säure geben sie an, dass sie unter Zersetzung und Bildung eines weissen Sublimates schmilzt. Das Sublimat halten sie für das Anhydrid der *o*-Sulfobenzoësäure.

Die Existenz einer solchen Verbindung erschien nicht unwahrscheinlich, da man eine ähnliche bei der Phtalsäure bereits kennen gelernt hatte. Auch war es nicht ausgeschlossen, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein solches Anhydrid Benzoësäure-Sulfimid gebildet würde und dass diese Bildungsweise unter Umständen einer technischen Verwerthung fähig gewesen wäre.

Zum Zwecke der Darstellung von *o*-Sulfobenzoësäure glaubten wir nach den Angaben von Brackett und Hayes vortheilhaft arbeiten zu können und verfahren daher in nachstehender Weise:

Benzoësäure-Sulfimid wurde mit einem Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis der Rückstand nicht mehr süß schmeckte. Letzteren prüften wir auf Chlorammonium, wobei es uns auffiel, dass die von Brackett und Hayes beobachteten Krystalle von Chlorammonium gänzlich fehlten. Bei genauerer Untersuchung fanden wir, dass der Rückstand ausschliesslich aus saurem *o*-sulfobenzoësäurem Ammon bestand und dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Benzoësäure-Sulfimid sich keine freie *o*-Sulfobenzoësäure gebildet hatte.

Der Vorgang musste hierbei nach folgender Gleichung erfolgt sein:



Nach wiederholtem Umkrystallisiren gab der Körper bei der Analyse folgende Resultate, welche die oben angeführte Annahme der Bildung von saurem *o*-sulfobenzoësäurem Ammon bestätigen:

- I. 0.3025 g Substanz gaben 0.3174 g Baryumsulfat²⁾.
- II. 0.1257 g Substanz gaben 0.1353 g Baryumsulfat.
- III. 0.3402 g Substanz gaben 0.3550 g Baryumsulfat.
- I. 0.4241 g Substanz gaben 0.5914 g Kohlensäure und 0.1566 g Wasser.
- II. 0.3542 g Substanz gaben 0.4942 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.
- III. und IV. 1.8863 g und 1.8528 g Substanz wurden mit Kali gekocht; das entweichende Ammoniak neutralisirte 16.4 bezüglich 16.15 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure.

¹⁾ Amerik. Chem. Journ. IX, No. 6, S. 399.

²⁾ Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Fahlberg und Iles, diese Berichte XI, 1187, ausgeführt.

für C_6H_4	Berechnet $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2\text{ONH}_4 \end{matrix}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	38.3	38.0	38.1	—	— pCt.
H	4.1	4.1	4.1	—	— »
S	14.61	14.42	14.80	14.34	— »
NH ₃	7.76	—	—	7.4	7.4 »

Die Eigenschaften dieses, isomorph mit dem sauren *o*-sulfobenzoësauren Kali krystallisirenden Salzes sind bereits hinreichend bekannt, so dass ihre Angabe hier unterlassen werden kann.

Es hat uns sehr befremdet, dass Mr. A. F. Linn die Schwefelbestimmung von dieser Substanz für Brackett und Hayes ausgeführt und dabei 15.72 pCt. Schwefel gefunden hat.

Auf Grund der oben angeführten Thatsachen darf mit Bestimmtheit angenommen werden, dass Brackett und Hayes überhaupt keine *o*-Sulfobenzoësäure in Händen gehabt haben und dass ihre Analysen und Schlussfolgerungen falsche gewesen sind.

o-Sulfobenzoësäure.

Die Darstellung der *o*-Sulfobenzoësäure gelingt nach einer der folgenden Methoden am besten:

1. Durch Zersetzen des *o*-sulfobenzoësauren Silberoxydes mittels Salzsäure oder Schwefelwasserstoff.

Ersteres wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von neutralem *o*-sulfobenzoësaurem Ammon mit der äquivalenten Menge Silbernitrat (auf 1 Molekül Ammonsalz 2 Moleküle Silbernitrat) versetzt.

Man bewirkt die Abscheidung des Silbers durch Zusatz von titrirter Salzsäure oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; aus dem Filtrate vom Chlorsilber bezüglich Schwefelsilber erhält man beim Eindampfen die freie *o*-Sulfobenzoësäure.

2. Durch Zersetzung irgend eines neutralen oder sauren Salzes der *o*-Sulfobenzoësäure mittels überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Bei dem Erkalten des Reaktionsgemisches scheidet sich die *o*-Sulfobenzoësäure aus, welche über Glaswolle abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt wird.

Die nach einer dieser Methoden dargestellte *o*-Sulfobenzoësäure bildet prismatische Krystalle mit 3 Molekülen Krystallwasser. Es ist jedoch schwer, wenn nicht unmöglich, letzteres direct zu bestimmen. Während einerseits bei 100° nur etwa die Hälfte des vorhandenen Wassers entweicht, tritt bei einer Temperatur zwischen 100 und

105 ° C. bereits starke Zersetzung unter Braunfärbung ein, wobei das Gewicht beständig abnimmt. Ebenso verliert die Säure im Vacuum über Schwefelsäure nur einen Theil ihres Wassers.

Beim Erwärmen schmilzt die *o*-Sulfobenzoësäure in ihrem Krystallwasser. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

- I. 0.2784 g Substanz gaben 0.3316 g Kohlensäure und 0.1217 g Wasser.
 II. 0.3178 g Substanz gaben 0.3808 g Kohlensäure und 0.1404 g Wasser.
 III. 0.3140 g Substanz gaben 0.2920 g Baryumsulfat.

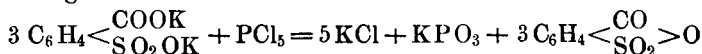
Ber. für $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} COOH \\ SO_2OH \end{array} \right\rangle + 3 Ag$	Gefunden			III. pCt.
	I.	II.	III.	
C	32.81	32.48	32.65	—
H	4.69	4.86	4.91	—
S	12.50	—	—	12.78

Somit wäre die dritte der Sulfobenzoësäuren dargestellt und ihre Existenz ausser Frage gestellt.

o-Sulfobenzoësäure-Anhydrid.

Wird Acetylchlorid im Ueberschuss auf *o*-Sulfobenzoësäure einwirken gelassen, so geht dieselbe unter Wasserabspaltung in das Anhydrid über. Die Einwirkung ist anfangs eine lebhaft und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; gegen das Ende des Versuches ist jedoch geringe Erwärmung nöthig. Man erhält eine vollständig klare Lösung, aus welcher sich beim Erkalten monokline Tafeln abscheiden. Dieselben werden am besten aus wasserfreiem Benzol umkrystallisirt.

Das Anhydrid lässt sich auch darstellen, indem man trocknes, *o*-sulfobenzoësäures Kali mit Phosphorpentacblorid gemäss nachstehender Gleichung



im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt und das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Benzol oder Aether extrahirt. Aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten grosse, monokline Tafeln von *o*-Sulfobenzoësäure-Anhydrid, die bei 118—119° schmelzen. War der Aether nicht absolut wasserfrei, so wird ihm das Wasser entzogen und aus der ätherischen Lösung scheiden sich die prismatischen Krystalle der *o*-Sulfobenzoësäure neben den monoklinen Tafeln des Anhydrids aus.

Letztere sind in kaltem Wasser unlöslich, sie trüben sich jedoch unter Wasseraufnahme; in der Wärme erfolgt die Lösung sofort.

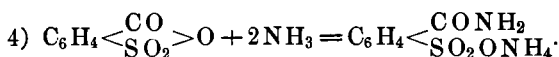
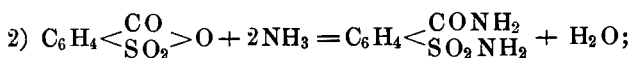
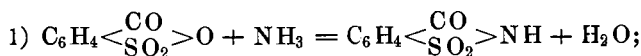
Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.2688 g Substanz gaben 0.4386 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}\rangle O$	Gefunden
C	45.65	44.5 pCt.
H	2.17	3.1 »

Die grosse Verwandtschaft des Anhydrids zum Wasser erschwert seine Reindarstellung ausserordentlich; sie ist auch die Ursache, weshalb die bei der Analyse gefundenen Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff mit den berechneten nicht gut übereinstimmen. Es erschien daher nothwendig, durch Substitution einen Körper darzustellen, der durch seine beständigeren Eigenschaften die Ausführung einer genauen Analyse erlaubte und durch die Art seiner Bildung einen sicheren Schluss auf die Constitution des Anhydrids gestattete. Wir hielten es für das Geeignenste, die Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid zu studiren, welche bei der Phtalsäure bekanntlich zur Imidbildung führt.

Es war immerhin nicht ausgeschlossen, mit Rücksicht auf die abweichenden Eigenschaften der *o*-Sulfobenzoëssäure, dass die Reaction auch in anderer Weise verlaufen konnte, weshalb wir bei der Untersuchung auf folgende 4 möglichen Fälle Rücksicht zu nehmen hatten:



Was die Ausführung des Versuches anlangt, so geschah dieselbe anfangs in der Weise, dass trocknes Ammoniak über schmelzendes Anhydrid geleitet wurde. Dieses Verfahren ist jedoch nicht zu empfehlen; das Anhydrid zersetzt sich leicht unter Braunfärbung und die Einwirkung des Ammoniaks geht wegen der geringen Berührungsfläche nur unvollkommen vor sich.

Eine bessere Ausbeute und ein reineres Product erhält man, indem man das Anhydrid in Benzol löst und in die heisse Lösung trocknes Ammoniak einleitet. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung auf Grund der folgenden Untersuchungen festgestellt wurde:

- 1) fanden wir, dass er nicht süß schmeckte, woraus sich ergab, dass die Reaction nicht nach Gleichung 1 verlaufen sein konnte;
- 2) entwickelte der Körper beim Kochen mit verdünnten Alkalien Ammoniak; er konnte daher kein Diamid der *o*-Sulfobenzoëssäure sein;

3) wurde er auch beim Erwärmen auf 200° nicht süß, während dies bekanntlich bei allen Salzen der *o*-Sulfaminbenzoësäure der Fall ist.

Mithin konnte die Reaction nur nach Gleichung 4 verlaufen sein und sich das Ammonsalz der Benzaminsulfosäure gebildet haben, das mit dem *o*-sulfaminbenzoësauren Ammon isomer ist.

Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2237 g Substanz gaben 0.2398 g Baryumsulfat.
 II. 0.3026 g Substanz gaben bei 21.7° C. und 761.9 mm Barom. 34.0 ccm Stickstoff.

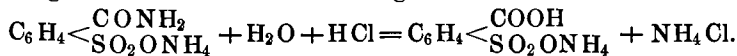
Ber. für C_6H_4	$\begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{SO}_2\text{ONH}_4 \end{matrix}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
S	14.68	14.73	—	
N	12.84	—	12.77	»

Der angegebene Verlauf der Reaction beweist, dass die Gruppe SO_2 eine grössere Neigung besitzt, sich mit dem Hydroxyl- bezügl. Anhydridsauerstoff zu verbinden, als die benachbarte Carbonylgruppe. Hierdurch unterscheidet sich die *o*-Sulfobenzoësäure ganz besonders von der ähnlich constituirten *o*-Phtalsäure. Man kann diesen Unterschied auch bei anderen Gelegenheiten deutlich beobachten: während beispielsweise phtalsaures Ammon beim Erhitzen unter Wasserabspaltung leicht in Phtalimid übergeht, ist die analoge Zersetzung bei der *o*-Sulfobenzoësäure erst zu beobachten, nachdem weitgehende Zersetzungen eingetreten sind.

o-Benzaminsulfosaures Ammon.

Das nach der angegebenen Methode dargestellte *o*-benzaminsulfosaure Ammon bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln, welche bei $255-256^{\circ}$ schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung scheiden sich körnige, stark glänzende Krystalle aus, anscheinend die wasserhaltige Verbindung.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 170° C. geht *o*-benzaminsulfosaures Ammon unter Wasseraufnahme und theilweiser Abspaltung von Ammoniak in saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon über, gemäss nachstehender Gleichung:



Das *o*-benzaminsulfosaure Ammon zersetzt sich beim Erhitzen in ähnlicher Weise wie *o*-sulfobenzoësaures Ammon; unter den Zersetzungsproducten lässt sich Benzoësäure-Sulfid in Spuren nachweisen.

o-Benzaminsulfosaures Silberoxyd.

Versetzt man eine concentrirte, wässrige Lösung von *o*-benzaminsulfosaurem Ammon mit einer concentrirten Silbernitratlösung in dem-

Verhältniss von 1 Molekül Ammonsalz zu 1 Molekül Silbernitrat, so krystallisirt nach einiger Zeit *o*-benzaminsulfosaures Silberoxyd aus.

Die stark glänzenden Krystalle bilden monokline Tafeln, welche am Licht beständig sind, sich jedoch in Berührung mit organischen Körpern (Filtrirpapier) leicht zersetzen.

Das *o*-benzaminsulfosaure Silberoxyd krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, es besitzt die Eigenschaft, Ammoniak bzw. Ammonsalze leicht zurückzuhalten, weshalb bei der Silberbestimmung durchschnittlich zu niedrige Resultate erhalten wurden:

- I. 0.3130 g. Substanz gaben 0.1350 g Chlorsilber.
 II. 0.4391 g Substanz gaben 0.1897 g Chlorsilber.
 III. 0.3339 g Substanz gaben 0.2321 g Baryumsulfat.
 II. 0.2758 g Substanz verloren bei 120° 0.0146 g Wasser.
 IV. 0.4217 g Substanz gaben bei 18.1° C. und 751.5 mm Barometerstand 15.6 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{SO}_2\text{OAg} \end{matrix} + aq$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Ag 33.14	32.46	32.52	—	— pCt.
S 9.81	—	—	9.55	— »
N 4.29	—	—	—	4.24 »
H ₂ O 5.52	—	5.29	—	— »

o-Benzaminsulfosäure.

Man erhält die freie *o*-Benzaminsulfosäure durch Zersetzen ihres Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat von Schwefelsilber krystallisirt sie beim Eindampfen in derben, prismatischen Krystallen mit 1 Molekül Krystallwasser.

- I. 0.3447 g Substanz gaben 0.3594 g Baryumsulfat.
 II. 0.3292 g Substanz gaben bei 19.2° C. und 759 mm Barometerstand 17.9 ccm Stickstoff.
 III. 0.4479 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° C. 0.0366 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix} + aq$	Gefunden		
	I.	II.	III.
S 14.61	14.51	—	— pCt.
N 6.39	—	6.27	— »
H ₂ O 8.22	—	—	8.17 »

Die *o*-Benzaminsulfosäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Erst beim Schmelzen mit Kali entwickelt sie Ammoniak, beim Erhitzen für sich wird kein Ammoniak abgespalten; sie ist isomer mit der *o*-Sulfaminbenzoësäure.

Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, dass die von Brackett und Hayes als *o*-Sulfobenzoëssäure beschriebene Verbindung in der That keine *o*-Sulfobenzoëssäure gewesen war, mussten wir mit ziemlicher Sicherheit vermuthen, dass auch das von Remsen und Hayes ¹⁾ aus dem Ammonsalz der *o*-Sulfobenzoëssäure und Resorcin dargestellt gewesene Product kein Sulfofluoresceïn gewesen sein konnte. Ein vorläufiger Versuch überzeugte uns bald davon, dass die von Remsen und Hayes beschriebene und analysirte Verbindung in der That stickstoffhaltig war, was den Herren im Verlauf der Untersuchungen über diesen Gegenstand gänzlich entgangen ist.

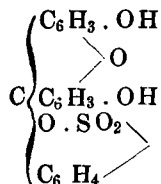
Die Vermuthung, aus der *o*-Sulfobenzoëssäure und Resorcin einen dem Fluoresceïn Bayer's analogen Körper zu erhalten, konnte nicht besonders auffallen, indem sich schon bei früherer Gelegenheit die Aehnlichkeit im Verhalten der *o*-Sulfobenzoëssäure und der *o*-Phtalsäure herausgestellt hatte und es nur der bis dahin noch nicht dargestellt gewesenen *o*-Sulfobenzoëssäure bedurfte hatte, um die Reaction mit Erfolg studiren zu können.

Im Nachstehenden beabsichtigen wir nun, unsere Untersuchungen über die Verbindung Remsen's und über das eigentliche Fluoresceïn der *o*-Sulfobenzoëssäure, letztere, soweit es uns bis jetzt möglich ist, bekannt zu geben.

Remsen und Hayes stellen die von ihnen beschriebene Verbindung nach folgender Vorschrift dar:

Freie, trockene *o*-Sulfobenzoëssäure (in Wahrheit das saure Ammonsalz derselben) wird mit Resorcin in dem Verhältniss 1:1.2 gemischt und die Mischung in einem grossen Probirglas im Schwefelsäurebad allmählich erhitzt. Bei 100—110° schmilzt das Gemisch; man erwärmt bis 178—180° und erhält das Bad etwa 7 Stunden bei dieser Temperatur. Die geschmolzene Masse färbt sich dunkelroth und wird nach längerem Erhitzen dickflüssig. Gegen das Ende des Processes scheiden sich gelbe Krystalle aus. Man lässt nach der angegebenen Zeit erkalten, löst alsdann in heissem Wasser und filtrirt. Nach dem Eindampfen der Lösung scheiden sich aus derselben beim Erkalten kleine, röthlichgelbe Krystalle aus, die gut abgesaugt und behufs Reinigung aus Wasser umkrystallisirt werden.

Sie repräsentiren nach Angabe der Verfasser Sulfofluoresceïn von der Formel:



¹⁾ Americ. Chem. Journ. Vol. 9, No. 5, S. 372.

J. Remsen und C. W. Hayes begründen diese Annahme durch die Angabe nachstehender Analysen:

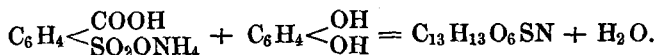
	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_6S + 2aq$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	56.44	—	—	—	—	»
H	2.97	—	—	—	—	»
O	23.76	—	—	—	—	»
S	7.92	—	8.80	7.91	7.89	»
H ₂ O	8.91	8.5	—	—	—	»

Die gereinigte Substanz bildet kleine, strohgelbe, blätterige Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In verdünnter, alkalischer Lösung zeigen sie im auffallenden Licht schwache Fluorescenzerscheinungen.

Ihre Entstehung und ihre Eigenschaften rechtfertigen in keiner Weise die Annahme, dass sie die oben angegebene Constitution besitzen.

Der Umstand, dass sie beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelten, deutete darauf hin, dass die Gruppe NH_4 noch an der Sulfogruppe verblieben war und dass die Anlagerung von Resorcin nur an der Carboxylgruppe stattgefunden haben konnte.

Nimmt man an, dass 1 Molekül saures *o*-sulfobenzoësaures Ammon sich mit einem Molekül Resorcin verbindet, so würde dem Condensationsproduct die empirische Formel $C_{13}H_{13}O_6SN$, gemäss folgender Gleichung zukommen:



Die Analysen der nach Vorschrift dargestellten und gereinigten Substanz zeigen in der That die Richtigkeit dieser Annahme:

I. 0.3108 g Substanz gaben 0.2109 g Baryumsulfat.

II. 0.3064 g Substanz gaben 0.2115 g Baryumsulfat.

III. 1.2500 g Substanz verloren bei 120° C. 0.1329 g Wasser.

IV. 0.2461 g Substanz gaben 0.4052 g Kohlensäure und 0.1254 g Wasser.

V. 0.3807 g Substanz gaben bei 16° C. und 759.4 mm Barom. 13.7 ccm Stickstoff.

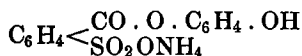
	Berechnet f. $C_{19}H_{12}O_6S + 2aq$ (Remsen's Sulfluoresceïn)	Berechnet f. $C_{13}H_{13}O_6SN$ + 2aq	Gefunden					pCt.
			I.	II.	III.	IV.	V.	
C	56.44	44.96	—	—	—	44.90	—	»
H	3.96	4.90	—	—	—	5.66	—	»
O	31.68	36.89	—	—	—	—	—	»
S	7.92	9.22	9.33	9.48	—	—	—	»
N	—	9.03	—	—	—	—	4.19	»
H ₂ O	8.91	10.38	—	—	10.63	—	—	»

Anlässlich der Wasserbestimmung sagen Remsen und Hayes auf S. 374 ihrer Abhandlung:

»Bei der Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz bis zum constanten Gewicht während 10 Stunden auf 106—123° C. erhitzt. Beim Stehen an der Luft erlangte sie rasch ihr ursprüngliches Gewicht wieder. Wurde sie einige Zeit auf 130—140° erwärmt, so bekam sie eine röthliche Farbe und verlor mehr als 10 pCt. ihres Gewichtes, welches jedoch beim Stehen an der Luft nicht wieder aufgenommen wurde«.

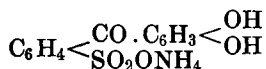
Gegen diese Ausführung ist zu bemerken, dass bereits bei 120° sämmtliches Wasser (10.4 pCt.) entweicht.

Die Verbindung wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° in Resorcin und *o*-sulfobenzoësaures Ammon zer setzt. Diese Zersetzung ist sehr wohl durch die Annahme zu erklären, dass die fragliche Verbindung der Resorcin-Aether der *o*-Sulfobenzoë säure, bezüglich dessen Ammonsalz sei und nachstehende Constitution besitze:



Es zeigte sich in der Folge jedoch, dass ihre Verseifung weder durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, noch durch Köchen mit Kali, noch durch Erhitzen mit Barythydrat bewirkt werden konnte, somit die Annahme, sie als einen Resorcin-Aether der *o*-Sulfobenzoë säure aufzufassen, aufgegeben werden musste.

Die oben angegebene Zersetzung durch Salzsäure bei hoher Temperatur ist noch mit einer anderen Constitution vereinbar, bei welcher das Resorcin an Stelle von Hydroxyl gemäss nachstehender Formel getreten ist:



Eine ähnliche Verbindung ist bereits von Bayer¹⁾ durch Zersetzen des Fluoresceïns mit Natronhydrat erhalten und als Dioxybenzoylbenzoësäure aufgefasst worden. Die Ermittlung, welche der beiden oben angeführten Formeln der Substanz zukommt, kann schon auf Grund der Feststellung der Anzahl der Hydroxylgruppen erfolgen. Während bei dem Aether nur ein Hydroxylwasserstoff durch Kalium ersetzt werden kann, würde die als Keton aufgefasste Verbindung mit ihren 2 Hydroxylgruppen die doppelte Menge Alkali brauchen. Sollte durch Abspaltung von Ammoniak noch an die Sulfogruppe Kali treten können, so müsste in dem einen Falle eine Verbindung mit 2, in dem andern eine solche mit 3 Atomen Kalium erhalten werden.

1) Ann. Chem. Pharm. 183, 23.

Zur Entscheidung dieser Aufgabe wurde die Substanz in alkoholischer Lösung mit Kali erwärmt, wobei unter Austritt von Ammoniak ein starker Niederschlag entstand, der abfiltrirt, mit Alkohol sorgfältig gewaschen und bei 120° getrocknet nachstehende Resultate bei der Analyse ergab:

0.2139 g Substanz gaben 0.1368 g Kaliumsulfat.

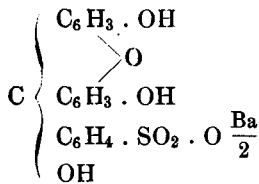
Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow CO \cdot C_6H_3 \\ \leftarrow SO_2OK \end{matrix} \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$	
K 28.68	28.71 pCt.

Die Kaliumbestimmung beweist, dass in der That 3 Atome Kalium eingetreten waren; es durfte darnach die Verbindung zweifellos als eine dem Ammonsalz der Dioxybenzoylbenzoësäure correspondirende Ammonverbindung der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure angesprochen werden.

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, soll nicht unerwähnt bleiben, dass bei den Analysen der von Remsen und Hayes beschriebenen Baryumverbindung des Sulfofluoresceïns ganz erhebliche Abweichungen bestehen, die in keinen Zusammenhang mit einander zu bringen sind.

Bei der Analyse der von ihnen dargestellten und erst von uns als Baryumsalz der Dioxybenzoylbenzolsulfosäure erkannten Verbindung finden sie in dem lufttrockenen Salz 15.89 bezüglich 15.90 pCt. Baryum und 7.25 pCt. Wasser.

Da das wasserfreie Baryumsalz eines Sulfofluoresceïns nach der Formel $(C_{19}H_{13}O_7S)_2Ba$ 15.1 pCt. Baryum und als wasserhaltige Verbindung mit 4 Mol. Wasser angenommen 7.35 pCt. Wasser verlangt, so folgerten sie daraus, dass ihrem Baryumsalz (jedenfalls dem wasserhaltigen?) die Formel:



zukommt, eine willkürliche Annahme, auf die wir hiermit nur hinweisen wollen.

Nach Vorstehendem glauben wir den Beweis erbracht zu haben, dass auch Remsen und Hayes nicht das wahre Fluoresceïn der o-Sulfobenzoësäure in Händen gehabt haben. Da wir eine reichliche Menge o-Sulfobenzoësäure von unserer Arbeit übrig hatten, so beschlossen wir, die Darstellung des sich von ihr ableitenden Fluoresceïns einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Die Arbeit, die viel

Interessantes geliefert hat, ist nicht genügend abgeschlossen, um schon jetzt ein definitives Urtheil über die mögliche Zusammensetzung bezüglich Constitution der Verbindung zu gestatten, immerhin ist sie soweit gediehen, dass wir nachstehend einige Betrachtungen über die Art der Entstehung von Sulfofluoresceïn und einiger Möglichkeiten der Bindung von Resorcin und *o*-Sulfobenzoëssäure zu knüpfen wagen.

Aufgefallen ist uns, dass diese interessante Reaction nicht im Sinne der Fluoresceïnbildung, wie sie Remsen annimmt, verläuft, sondern dass ein Condensationsproduct von 1 Molekül *o*-Sulfobenzoëssäure mit 4 Molekülen Resorcin entsteht. Wir fanden, dass bei dem Erhitzen von 1 Molekül *o*-Sulfobenzoëssäure mit 4 Molekülen Resorcin die Ausbeute von Sulfofluoresceïn nahezu doppelt so viel betrug, wie bei der Einwirkung von nur 2 Molekülen Resorcin.

Auch stellten wir fest, dass, als 2 Moleküle Resorcin auf 1 Molekül *o*-Sulfobenzoëssäure genommen wurden, sich stets unveränderte *o*-Sulfobenzoëssäure im Reaktionsgemisch nachweisen liess. Dieser unerwartete Verlauf der Einwirkung von *o*-Sulfobenzoëssäure auf Resorcin wurde auch durch die folgenden Analysen vollauf bestätigt:

I. Darstellung:

0.2722 g Substanz gaben 0.1040 g Baryumsulfat = 5.24 pCt. Schwefel.
 0.2994 g Substanz gaben 0.1101 g Baryumsulfat = 5.05 pCt. Schwefel.
 0.4668 g Substanz verloren bei 140° 0.0533 g Wasser = 11.42 pCt. Wasser.
 0.2588 g Substanz gaben 0.5610 g Kohlensäure = 59.12 pCt. Kohlenstoff.
 0.2716 g Substanz gaben 0.5884 g Kohlensäure = 59.04 pCt. Kohlenstoff
 und 0.1215 g Wasser = 4.97 pCt. Wasserstoff.

II. Darstellung:

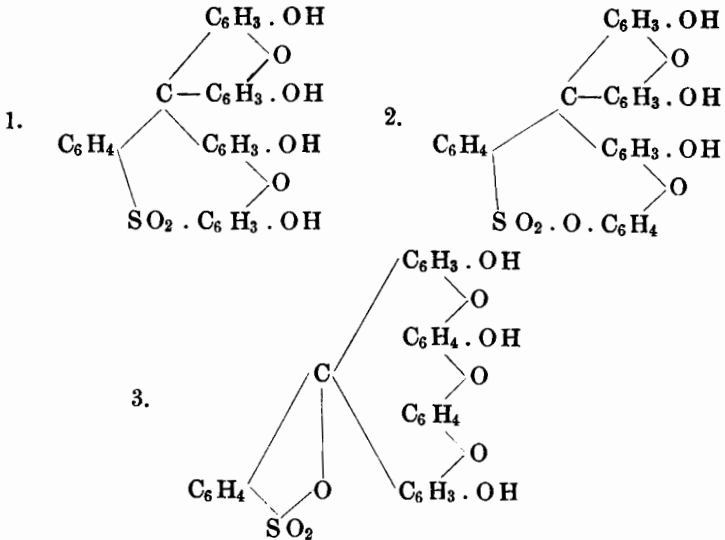
0.2382 g Substanz gaben 0.5212 g Kohlensäure = 59.68 pCt. Kohlenstoff
 und 0.1054 g Wasser = 4.91 pCt. Wasserstoff.
 0.3768 g Substanz verloren bei 140° 0.0421 g Wasser = 11.2 pCt. Wasser.
 0.2487 g Substanz gaben 0.0973 g Baryumsulfat = 5.38 pCt. Schwefel.

III. Darstellung:

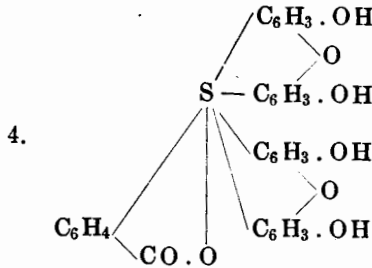
0.3595 g Substanz verloren bei 140° 0.0409 g Wasser = 11.38 pCt. Wasser.
 0.2052 g Substanz gaben 0.0798 g Baryumsulfat = 5.34 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_{19}H_{12}O_6S$ + 2 aq (1 Mol. <i>o</i> -Sulfo- benzoëssäure + 2 Mol. Resorcin nach Remsen)	Berechnet für $C_{31}H_{20}O_8S$ + 4 aq (1 Mol. <i>o</i> -Sulfo- benzoëssäure + 4 Mol. Resorcin)	Gefunden		
			I. Dar- stellung	II. Dar- stellung	III. Dar- stellung
C	56.44	59.60	59.12	59.04	59.68 — pCt.
H	3.96	4.50	—	4.97	4.91 — >
S	7.92	5.13	5.24	5.05	5.38 5.34 >
H ₂ O	8.91	11.54	11.42	—	11.20 11.38 >

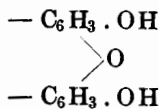
Nimmt man die Condensation im Sinne Bayer's an der Carboxylgruppe an, so lassen sich von der empirischen Formel $C_{31}H_{20}O_8S$ 3 mögliche Constitutionen ableiten, nämlich:



Da bis jetzt kein ähnlicher Fall vorliegt, in dem eine *o*-Sulfosäure auf das Verhalten gegen einfach und doppelt hydroxylirte Benzole geprüft worden ist, so ist selbst eine Auffassung im Sinne folgender Formel zulässig:



Nimmt man eine derartige Bindung am 6werthigen Schwefelatom an, so erklärt sich die Condensation mit 4 Molekülen Resorcin in der Weise, dass an Stelle der 4 Sauerstoffbindungen in der Sulfo-Gruppe 2 Doppel-Resorcinmoleküle



treten, im übrigen aber die Stellung der anderen Atomgruppen dieselbe wie in Bayer's Fluoresceïn bleibt.

Die Prüfung, ob auch von den einfach hydroxylierten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe 4 Moleküle zur Condensation erforderlich sind, um ähnliche Verbindungen zu liefern, sowie das Studium der sich von den Sulfoptaleinen ableitenden Zersetzungs- und Substitutionsproducte, aus denen sich die Constitution mit völliger Sicherheit bestimmen lassen wird, behalten wir uns zum Gegenstand einer späteren Veröffentlichung vor.

Salbke, Westerhüsen a. d. Elbe, den 10. März 1889.

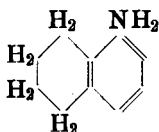
155. Eug. Bamberger: Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Constitution hydrirter Basen¹⁾.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

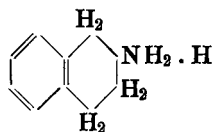
(VII. Mittheilung über Hydronaphtylamine.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die bisher beschriebenen Tetrahydronaphtylamine²⁾, deren Constitution erwiesenermaassen in den Schemen



α -Tetrahydronaphtylamin



β -Tetrahydronaphtylamin

Ausdruck findet, gehören zwei principiell verschiedenen Körperklassen an, deren abweichendes Verhalten in der Stellung jener vier additiven Wasserstoffatome gesucht wurde, welche jeder von beiden eigenthümlich ist. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen gipfelten in dem Satz³⁾: nicht der chemische Ort der Amidogruppe, sondern die Vertheilung der Wasserstoffatome ist maassgebend für die Signatur der

¹⁾ Diese und die folgende Abhandlung enthält die allgemeinen Ergebnisse, welche aus Specialuntersuchungen über verschiedenartige Hydrobasen abgeleitet sind. Ueber die mit einer Reihe von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums ausgeführten Experimentalarbeiten lasse ich specielle Mittheilungen in Gemeinschaft mit diesen Herren nachfolgen.

²⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 847 und 1112. — Bamberger und Althausse, diese Berichte XXI, 1786 und 1892.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1789.