

578. Carl Krannich: Benzophenon-*o*-sulfosäure und einige ihrer Homologen.

[Aus dem chemischen Institut Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Das geeignetste Verfahren zur Darstellung der *o*-Sulfobenzoë-säure aus ihrem Imid, dem Saccharin, ist das folgende. 50 g Saccharin werden mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und etwa 150 ccm concentrirter Salzsäure unter Anwendung eines Rückflusskühlers gekocht. Nach 3–4 Stunden ist das Saccharin vollkommen in das saure *o*-sulfobenzoësaure Ammonium übergeführt, das aus der eingeengten Lösung in schönen, grossen Tafeln krystallisirt. Hr. Dr. Sachs, welcher die Messung dieser Krystalle ausführte, gab mir über dieselben die folgenden Daten:

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: a:b:c = 0.6686:1:1.2103.

Beobachtete Formen: c = (001); o = (111); d = (011).

Die farblosen Krystalle sind stets tafelig nach der Basis ausgebildet, das Brachydoma tritt gegen die Pyramide zurück und ist oft nur als schmale Abstumpfung vorhanden. Spaltbarkeit vorzüglich nach der Basis. Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche, erste Mittellinie die Brachyaxe; diese ist Richtung grösster Elasticität. Durch die Basis wurde der stumpfe Winkel der optischen Axen in Cederholzöl (Brechungsquot.: $n_{Na} = 1.5033$; $n_{Li} = 1.4979$; $n_{Ti} = 1.5045$) gemessen zu:

für Li	Na	Tl
2H = 150° 50'	151° 25'	151° 40'

Aus diesem Ammoniumsalsze wurde die *o*-Sulfobenzoësäure durch das Baryumsalz hindurch in Freiheit gesetzt, da die bereits angegebene Methode¹⁾ mittels heisser, concentrirter Schwefelsäure kein befriedigendes Resultat ergab.

Eine Lösung von 50 g des beschriebenen Salzes und 60 g Baryumhydroxyd wurden so lange im Sieden gehalten, bis ein Entweichen von Ammoniakdämpfen nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Alsdann wurde der Barytüberschuss aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und aus der klaren Lösung des Baryumsalzes durch titrirte Schwefelsäure die *o*-Sulfobenzoësäure in Freiheit gesetzt. Die aus der concentrirten Lösung in langen Nadeln krystallisirende, im Krystallwasser schmelzende (bei 69°) Säure war absolut rein und wurde in Bezug auf das angewandte Saccharin in nahezu quantitativer Menge gewonnen. Sie hielt 3 Moleküle Krystallwasser.

1.0154 g Sbst. halten 0.2185 g = 3.08 Mol. Krystallwasser. — 1.6046 g Sbst. halten 0.1329 g = 3.10 Mol. Krystallwasser.

¹⁾ Diese Berichte 22, 754.

Bei 105° verlor die Säure vollständig das Wasser.

0.2106 g Sbst.: 0.2520 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₇H₆O₅S + 3 H₂O. Ber. C 32.80, H 4.72.

Gef. » 32.64, » 4.85.

Der Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Säure war 134°.

CO

Ihr Anhydrid, C₆H₄ O, wurde leicht aus ihr durch Behan-

SO₂

deln mit Acetylchlorid erhalten.

I. Benzophenonsulfosäure.

In die kalte Lösung von 10 g *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid in 50 g Benzol wurden 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade bildete das Reaktionsgemisch eine homogene Flüssigkeit, aus der nach dem Zerlegen mit Eiswasser durch Salzsäure die gebildete Säure nicht gefällt wurde. In Folge dessen wurde zunächst durch Ammoniak das Aluminium aus der Lösung entfernt, dann aus dem Ammoniumsalze der erhaltenen Säure durch das Baryumsalz hindurch die freie Säurelösung dargestellt, aus welcher weder eine Krystallisation, noch die Bildung eines festen Körpers zu erzielen war. Beim Eindampfen wurde nur ein dicker Syrup erhalten.

Das

Ammoniumsalz, C₆H₅.CO.C₆H₄.SO₃.NH₄ + H₂O,

bildete sich beim Behandeln des Reactionsproductes von Benzol, *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid und Chloraluminium mit Eiswasser und Ammoniak. Aus dem Eindampfrückstand wurde es durch Extrahiren mit absolutem Alkohol von dem nebenbei entstandenen Chlorammonium getrennt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bildet es schöne, farblose Krystalle, deren krystallographische Bestimmung ich ebenfalls Hrn. Dr. Sachs verdanke. Die Ausbeute beträgt über 90 pCt. der theoretischen. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es bis 110° vollkommen abgibt, und schmilzt unzersetzt bei 202°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether. Die Analyse gab gut auf die angegebene Formel stimmende Werthe.

0.1975 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 0.3196 g Sbst.: 14.2 ccm N (27°, 756 mm). — 0.2812 g Sbst.: 0.2220 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.3360 g Sbst.: 0.0208 g = 1.023 Mol. Krystallwasser. — 0.4712 g Sbst.: 0.0293 g = 1.028 Mol. Krystallwasser.

C₁₃H₁₂O₄NS + H₂O. Ber. C 52.49, H 5.09, N 4.72, S 10.79, H₂O 6.06.

Gef. » 52.55, » 5.15, » 4.90, » 10.86, » 6.19, 6.22.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 1.9224:1:1.5921$.

Axenwinkel: $\beta = 108^\circ 20'$.

Beobachtete Formen: $c = (001)$; $a = (100)$; $m = (110)$; $n = (011)$;
 $d = (\bar{2}03)$; $o = (\bar{2}11)$.

Die farblosen Krystalle sind stets tafelig nach der Querfläche, und entweder nach der Verticalen oder nach der Symmetrie-Axe gestreckt ausgebildet. Die Pyramidenfläche tritt stets gegen das Klinodoma zurück, ebenso das Orthodoma gegen die Basis; meist ist Letzteres nur als schmale Abstumpfung vorhanden. Spaltbar ziemlich vollkommen nach der Basis. Doppelbrechung schwach. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Auf einem nach der Symmetrieebene angefertigten Schlitze bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Verticalen im Sinne eines positiven Hemidomas einen Winkel von ca. 40° für Natriumlicht.

Kaliumsalz, $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3.K + H_2O$.

Aus der durch Neutralisiren der freien Säurelösung mit Kalilauge erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt das Salz in farblosen Tafeln. Es schmilzt bei 211° . Seine Analyse gab in 0.3094 g Sbst. 0.0180 g = 1.030 Mol. Krystallwasser, aus 0.3415 g Sbst. 0.0942 g K_2SO_4 .

$C_{13}H_{11}O_5SK$. Ber. K 12.29, H_2O 5.66.

Gef. » 12.38, » 5.82.

Dieses Salz zerfällt nach Remsen und Saunders¹⁾, welche es aus dem Chloride der Bénézophenonsulfosäure dargestellt haben, beim Schmelzen mit Kali in benzoësaures und benzolsulfosaures Kalium.

Das Natriumsalz, $C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3.Na + 4H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in grossen, wasserhellen Tafeln, schmilzt bei 60° im Krystallwasser, welches es leicht oberhalb 100° abgiebt, und schmilzt dann wasserfrei bei 236° .

0.3842 g Sbst.: 0.0762 g Na_2SO_4 . — 0.5377 g Sbst.: 0.1099 g = 4.05 Mol. H_2O .

$C_{13}H_{11}O_5SNa$. Ber. Na 6.47, H_2O 20.23.

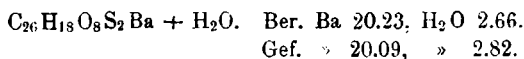
Gef. » 6.43, » 20.44.

Baryumsalz, $(C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_3)_2Ba + H_2O$.

Aus dem Ammoniumsalze wurde durch Kochen seiner Lösung mit Baryt das Ammoniak ausgetrieben und durch Einleiten von Kohlensäure der Barytüberschuss entfernt. Beim Eindampfen wurde ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten, das mit wenig Wasser farblose, dicke Krystalle bildete. Das Salz verliert bei 105° sein Krystallwasser vollkommen und schmilzt dann bei $197-198^\circ$.

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 355.

0.3005 g Sbst.: 0.1027 g BaSO₄. — 0.3967 g Sbst.: 0.0112 g = 1.06 Mol. Krystallwasser.

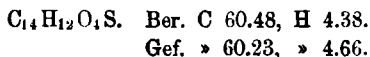


Das Kupfersalz bildete nach dem Eindampfen einen blaugrünen Syrup und konnte nicht in festem Zustande erhalten werden.

II. *p*-Methylbenzoyl-benzol-*o*-sulfosäure.

Die Darstellung dieser Säure erfolgte unter ähnlichen Bedingungen wie die der Benzophenon-*o*-sulfosäure. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel ging eine Einwirkung von Toluol auf *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid nicht vor sich. Die Säure wurde durch das Baryumsalz in Freiheit gesetzt. Die in Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton äusserst leicht lösliche *p*-Methylbenzoylbenzol-*o*-sulfosäure konnte aus der wässrigen Lösung weder beim Eindampfen an der Luft, noch im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden. Doch gelang es, dieselbe aus der Chloroformlösung beim Abdestilliren des Lösungsmittels in festem Zustande zu erhalten. Der dabei entstehende, schwach gelbliche Körper erwies sich als sehr hygroskopisch und an der Luft zerfliesslich. Bei einer Verbrennung gaben

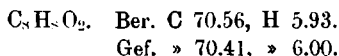
0.1942 g Sbst.: 0.4288 g CO₂, 0.0808 g H₂O.



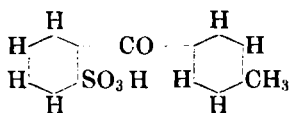
Das Kupfer-, das Zink-, das Cadmium-, das Silber-, das Wismuth-Salz und die Quecksilber-Oxydul- und -Oxyd-Salze dieser Säure sind in Wasser löslich. Das Kupfersalz wurde vergebens zur Krystallisation zu bringen versucht.

Zur Bestimmung der Constitution wurde die Säure mit Kali geschmolzen. Die Lösung der Schmelze gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag eines bei 179° schmelzenden Körpers, dessen Verbrennung ihn als *p*-Toluylsäure erkennen lässt.

0.1693 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.0908 g H₂O.



Demnach kommt der aus Toluol und *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid dargestellten Säure die Structur zu:



Ammoniumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Das in grossen, farblosen Tafeln krystallisierende Salz ist in Wasser, Alkohol, Methylalkohol leicht löslich, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich. Es schmilzt bei 104° .

0.2220 g Sbst.: 0.4412 g CO_2 , 0.1087 g H_2O . — 0.2359 g Sbst.: 9.6 ccm N (22° , 751.6 mm). — 0.2117 g Sbst.: 0.1588 g BaSO_4 (nach Carius best.). — 0.5445 g Sbst.: 0.0317 g = 1.01 Mol. Krystallwasser. — 0.3825 g Sbst.: 0.0225 g = 1.02 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{NS}$. Ber. C 53.98, H 5.51, N 4.5, S 10.30, H_2O 5.79.

Gef. » 54.21, » 5.48, » 4.6, » 10.32, » 5.88, 5.82.

Das Kaliumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in kurzen, dicken Prismen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es schmilzt bei 248° , giebt vorher bis 110° sein Krystallwasser vollkommen ab.

0.3108 g Sbst.: 0.0803 g K_2SO_4 . — 0.3515 g Sbst.: 0.0195 g = 1.025 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{SK}$. Ber. K 11.78, H_2O 5.42.

Gef. » 11.60, » 5.55.

Natriumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Na} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Das durch Neutralisation der Säurelösung mit Natronlauge dargestellte Salz krystallisiert in durchsichtigen, farblosen Tafeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 53° im Krystallwasser, verliert oberhalb 100° vier Moleküle Wasser und schmilzt dann bei 247° .

0.3902 g Sbst.: 0.0741 g Na_2SO_4 . — 0.5478 g Sbst.: 0.1058 g = 3.96 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{SNa}$. Ber. Na 6.23, H_2O 19.46.

Gef. » 6.16, » 19.31.

Baryumsalz, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

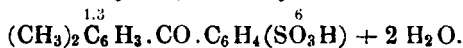
Aus der sehr concentrirten Lösung wurde dieses Salz als ein krystallinisches, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton leicht lösliches, weisses Pulver erhalten, welches beim Liegen an der Luft zerfloss. Das im Exsiccator erhaltene Salz giebt bis 110° ein Molekül Krystallwasser ab und schmilzt dann bei 215° .

0.2627 g Sbst.: 0.0864 g BaSO_4 . — 0.5038 g Sbst.: 0.0214 g = 0.95 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{76}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 19.43, H_2O 2.55.

Gef. » 19.34, » 2.44.

III. (1.3)-Dimethyl-(6)-benzoylbenzol-*o*-sulfosäure,



Die Einwirkung von *m*-Xylol (Schmp. 140°) auf *o*-Sulfobenzoesäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erfolgte unter

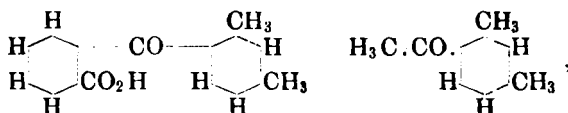
denselben Bedingungen, wie die von Benzol und Toluol. Die durch das Ammonium- und Baryum-Salz hindurch gewonnene *m*-Xyloyl-*o*-benzolsulfosäure krystallisirt aus der syrupdicken, wässrigen, leichter aus der Lösung in Chloroform, in feinen, weissen Nadeln. Die aus der wässrigen Lösung gebildeten Krystalle halten 2 Moleküle Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt ist 80°. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich.

0.2586 g Sbst.: 0.5209 g CO₂, 0.1303 g H₂O. — 0.5650 g Sbst. gaben bei 105° 0.0615 g = 1.961 Mol. Krystallwasser ab.

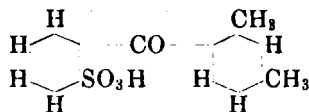
C₁₅H₁₄O₄S + 2H₂O. Ber. C 55.18, H 5.56, H₂O 11.04.

Gef. » 54.95, » 5.64, » 10.89.

Da das *m*-Xyloyl bei analogen Reactionen mit Phtalsäureanhydrid und mit Acetylchlorid¹⁾ die folgende *m*-Xyloyl-*o*-benzoesäure und das *m*-Xyloylmethylketon,



liefert, so ist die durch Einwirkung von *m*-Xyloyl auf *o*-Sulfobenzoesäureanhydrid erhaltene Säure sehr wahrscheinlich eine *m*-Xyloyl-*o*-benzolsulfosäure von der Constitution:



Ammoniumsalz, (CH₃)₂C₆H₃.CO.C₆H₄.SO₃.NH₄ + 1/2 H₂O.

Beim Eindampfen seiner Lösung scheidet sich dieses Salz als weisses Oel ab, das beim Erkalten unter Bildung feiner Nadelchen erstarrt. Aus kalten Lösungen krystallisirt es in farblosen Nadeln, die beim Absaugen eine weisse, filzige Masse liefern. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Beim Erhitzen giebt es zunächst sein Krystallwasser ab und schmilzt dann bei 235—236°.

0.2071 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.2691 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 748 mm). — 0.3611 g Sbst.: 0.2615 g BaSO₄ (nach Carius best.). — 0.4332 g Sbst.: 0.0120 g = 0.486 Mol. Krystallwasser. — 0.7614 g Sbst.: 0.0218 g = 0.503 Mol. Krystallwasser.

C₁₅H₁₇O₄SN + 1/2 H₂O.

Ber. C 56.92, H 5.74, N 4.44, S 10.14, H₂O 2.85.

Gef. » 57.08, » 5.62, » 4.70, » 9.96, » 2.77, 2.86.

¹⁾ Diese Berichte 15, 638; 19, 230.

Kaliumsalz, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{K}$.

Aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt das Kaliumsalz in farblosen Täfelchen, die unter Bräunung bei 300° schmelzen.

0.3102 g Sbst.: 0.0825 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SK}$. Ber. K 11.92. Gef. K 11.94.

Das Natriumsalz, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Na}$, konnte aus selbst sehr concentrirten Lösungen auch durch Einimpfen eines Kaliumsalzkrystals nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Ueber 100° erstarrt die syrupdicke Lösung des Salzes zu einem amorphen, weissen, in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslichen Pulver, das bei einer Natriumbestimmung folgende Zahlen gab:

0.4313 g Sbst.: 0.0942 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SNa}$. Ber. Na 7.38. Gef. Na 7.31.

Das Baryumsalz, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet ein in Wasser leicht lösliches krystallinisches Pulver, das unzersetzt bei 207° schmilzt und 2 Moleküle Krystallwasser hält.

0.3764 g Sbst.: 0.1174 g BaSO_4 . — 0.4556 g Sbst.: 0.0217 g = 1.98 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 18.24, H_2O 4.80.

Gef. » 18.34, » 4.76.

IV. (1.2.4.)-Trimethyl-(5)-benzoylbenzol-*o*-sulfosäure, $(\text{CH}_3)_3^{1,2,4}\text{C}_6\text{H}_2^5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Die Reactionen, durch welche die Benzoyl-, Toluyll- und *m*-Xyloyl-*o*-Benzolsulfosäuren erhalten wurden, waren immer von einer starken Chlorwasserstoffentwicklung begleitet; bei der Einwirkung von Pseudocumol auf *o*-Sulfobenzoesäureanhydrid bei Gegenwart von Chloraluminium war keine Gasentwicklung zu bemerken. Das verwandte Pseudocumol sott constant bei 168° . Im Uebrigen wurden dieselben Versuchsbedingungen eingehalten, wobei eine Säure gewonnen wurde, die aus Chloroform in feinen, weissen Nadelchen krystallisirte. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton fast in jedem Verhältniss löslich. Sie sintert bei 167° und schmilzt unzersetzt bei 169° .

0.2368 g Sbst.: 0.5466 g CO_2 , 0.1108 g H_2O .

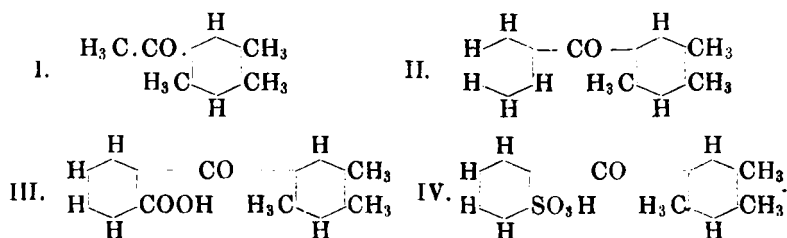
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 63.12, H 5.30.

Gef. • 62.97, » 5.24.

Nachdem aus Pseudocumol mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Phtalsäureanhydrid Pseudocumylmethylketon¹⁾ (I), Pseudocumylphenylketon (II) und Pseudocumolphtaloylsäure (III) erhalten worden sind,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 143, 491.

dürfte die Pseudocumoylbenzol-*o*-sulfosäure der Constitutionsformel IV entsprechen.



Das Ammoniumsalz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_4$, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Büscheln feiner, farbloser Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton schwerer löslich, aus welch' letzteren es am leichtesten trocken zu erhalten ist. Es schmilzt bei $255-256^\circ$.

0.2071 g Sbst.: 0.4552 g CO_2 , 0.1097 g H_2O . — 0.2846 g Sbst.: 11.5 ccm N (24° , 753 mm). — 0.3008 g Sbst.: 0.2147 g BaSO_4 (nach Carius best.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{SN}$. Ber. C 59.77, H 5.96, N 4.37, S 9.98.

Gef. » 59.96, » 5.93, » 4.50, » 9.82.

Kaliumsalz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{K}$.

Das in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Salz schmilzt unter Zersetzung bei 286° .

0.3116 g Sbst.: 0.0780 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SK}$. Ber. K 11.43. Gef. K 11.24.

Natriumsalz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Na} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirt das in Wasser leicht lösliche Salz in farblosen, durchsichtigen Prismen. Ueber 100° giebt es sein Krystallwasser ab und schmilzt bei 274° , bei 272° fängt es an zu sintern.

0.3265 g Sbst.: 0.0699 g Na_2SO_4 (bei 110° getrocknetes Salz). — 0.4366 g Salz hielten 0.0333 g = 1.51 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SNa}$. Ber. Na 7.07. Gef. Na 6.94.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SNa} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.65. Gef. H_2O 7.68.

Das Baryumsalz, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3]_2\text{Ba}$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt unter Bräunung bei 267° .

0.2723 g lufttrocknes Salz: 0.0850 g BaSO_4 .

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 18.43. Gef. Ba 18.35.

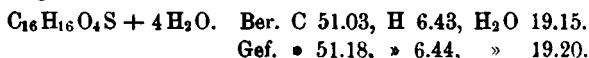
V. *s.*-Trimethylbenzoylbenzol-*o*-sulfosäure,

$(\text{CH}_3)_3^{1.3.5}\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$.

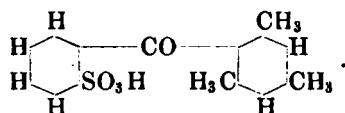
In 30 g Mesitylen, das constant bei 162° sott, wurden unter Anwärmen 10 g *o*-Sulfobenzoësäureanhydrid gelöst und dazu unter

Erhitzen auf dem Wasserbade 10 g Aluminiumchlorid gegeben. Das festgewordene Reaktionsgemisch wurde mit 100 g Schwefelkohlenstoff übergossen und darauf nochmals 10 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Chlorwasserstoffentwicklung wurde das Gemisch etwa 8 Stdn. gelinde erwärmt, wobei das Aluminiumchlorid sich in einer dicken Flüssigkeit am Boden des Gefäßes gelöst hatte. Das Reactionsproduct wurde wie sonst verarbeitet und dabei eine Säure isolirt, welche aus der wässrigen Lösung in farblosen, glänzenden Täfelchen krystallisirte und in Wasser bedeutend schwerer löslich ist als die vorher beschriebenen Säuren. Sie giebt zwischen 100° und 110° vier Moleküle Krystallwasser ab, schmilzt im Krystallwasser bei 98° und wasserfrei bei 184° .

0.3656 g Sbst.: 0.0702 g = 4.013 Mol. H_2O . — 0.2631 g Sbst.: 0.4936 g CO_2 , 0.1515 g H_2O .

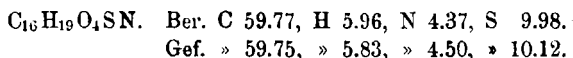


Aus der Gleichwerthigkeit der drei im aromatischen Kern des Mesitylens angelagerten Wasserstoff-Atome folgt, dass nur eine Mesitylenbenzoyl-*o*-sulfosäure existirt, der die Structurformel zukommt:



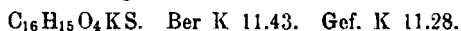
Das Ammoniumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.NH_4$, krystallisirt in feinen, perlmutterglänzenden Blättchen und ist in Wasser, Aceton und Alkohol leicht löslich. Das aus Aceton umkrystallisirte Salz schmilzt unzersetzt bei 272° und gab folgendes Analysenresultat:

0.2001 g Sbst.: 0.4383 g CO_2 , 0.1042 g H_2O . — 0.2104 g Sbst.: 8.6 ccm N (26° , 746 mm). — 0.2664 g Sbst.: 0.1960 g $BaSO_4$ (nach Carius best.).



Das Kaliumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.K$, krystallisirt in farblosen Tafeln. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Bei 315° beginnt es zu sintern.

0.3782 g Sbst.: 0.0950 g K_2SO_4 .



Natriumsalz, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_4.SO_3.Na + H_2O$.

Aus der concentrirten Lösung scheiden sich die Büschel von feinen, farblosen Nadeln erst nach dem Einimpfen eines Krystalls (des Kaliumsalzes) aus. Oberhalb 100° giebt das Salz sein Krystallwasser ab und schmilzt bei 171° .

0.4336 g Sbst.: 0.0239 g = 1.056 Mol. Krystallwasser. — 0.3166 g Sbst.:
0.0168 g = 1.015 Mol. Krystallwasser. — 0.3519 g Sbst.: 0.0744 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₇O₅S Na. Ber. Na 6.70, H₂O 5.23.

Gef. » 6.86, » 5.51, 5.31.

Baryumsalz, [(CH₃)₃C₆H₂.CO.C₆H₄.SO₃]₂Ba + 4 H₂O.

Das in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen sehr schwer lösliche Salz bildet weisse Büschel von glänzenden Nadeln. Das lufttrockne Salz giebt oberhalb 100° vier Moleküle Wasser ab, sintert bei 248° und schmilzt bei 252°.

0.2898 g Sbst.: 0.0830 g BaSO₄. — 0.3410 g Sbst.: 0.0300 g = 3.96 Mol. Krystallwasser. *

C₃₂H₃₈O₁₂S₂Ba. Ber. Ba 16.80, H₂O 8.84.

Gef. » 16.84, » 8.80.

579. E. Dehnel: Ueber α'-Phenyl-α-Stilbazol und α'-Phenyl-α-Oxystilbazol.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

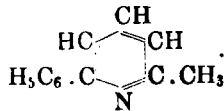
(Eingegangen am 3. December.)

Im Jahre 1895 gelang es M. Scholtz¹⁾, von dem Oxim des Cinnamylacetons, (ε-Oximido-α-Phenyl-α γ-Hexadien)



ausgehend, durch Wasserabspaltung ein substituirtes Pyridin darzustellen.

Sowohl der Synthese nach, als auch durch schärfere Beweise, konnte er dieses als α'-Phenyl-α-Methylpyridin,



identificiren.

Als in α-Stellung methylieres Pyridin musste es sich mit Aldehyden condensiren lassen, und ich wählte zu diesem Zwecke Benzaldehyd und Salicylaldehyd. Berechnete Mengen Base und Benzaldehyd wurden 5—6 Stunden auf 250—260° im Bombenrohre erhitzt. Der Röhreninhalt bildete nach dieser Zeit einen dicken Syrup, der mit verdünnter Salzsäure herausgespült und der Destillation mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 1726.