

Das Prosiloxan zeigt gegenüber dem Formaldehyd deutlich die beiden charakteristischen Unterschiede, durch welche die Chemie des Siliciums von derjenigen des Kohlenstoffs vor allem abweicht<sup>1)</sup>: Ueberwiegen der Sauerstoff-Affinität (daher leichteres Abgeben von Wasserstoff, stärkere Reduktionskraft der Hydridverbindungen; vergleiche die Reduktion des Wassers zu Wasserstoff:  $\text{SiH}_2(\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ ) und die außerordentliche Polymerisationsneigung der Si-O-Verbindungen (der Siloxane, Kieselsäure usw.), welche die für die Kohlenstoff-Chemie ungewöhnlich hohe Polymerisationsfähigkeit des Formaldehyds noch weit übertrifft.

**209. Richard Anschütz, Josef Kallen und Karl Riepenkröger: Über eine Methode zur Darstellung aromatischer Selenosäuren: *p*-Xylol- und *o*-Xylol-selenosäure<sup>2)</sup>.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. August 1919.)

Einleitung.

Aus der Selensäure versuchte ich vor einigen Jahren mittels Methoden, nach denen sich die Anhydride vieler Dicarbonsäuren bereiten lassen, das noch unbekannte Selentrioxyd oder Selensäureanhydrid darzustellen. Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der Unterstützung von Hrn. Dr. Josef Kallen zu erfreuen, der einige Zeit nach Kriegsbeginn auf meine Bitte in Stellvertretung des im Felde stehenden cand. chem. Engelbert Rhodius eine zeitlang mein Privatassistent war. Das gesteckte Ziel wurde bis jetzt nicht erreicht. Auf der leichten Reduzierbarkeit der Selensäure beruhende Nebenreaktionen, die ich dann nicht weiter verfolgte und auf die ich hier nicht näher eingehen will, traten sowohl bei Anwendung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Trichloracetylchlorid und Trichloressigsäureanhydrid als auch bei Anwendung von indifferenten Verdünnungsmitteln ein. Als wir jedoch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Selensäure *p*-Xylol als Verdünnungsmittel anwendeten, entstand in sehr guter Ausbeute, die noch nicht bekannte *p*-Xylol-2-selenosäure, deren Kalium-, Barium- und Silbersalz

<sup>1)</sup> Vergl. B. 50, 170 [1917].

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilungen vgl. Sitzungsberichte der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1916, 24. Jan., S. 10, 1917, 18. Dez., S. 23, 1918, 17. Dez., S. 14.

wir untersuchten. Im Frühjahr 1916 erkrankte Hr. Kallen, und Hr. Karl Riepenkröger trat an seine Stelle, mit dem ich außer den bereits genannten Salzen noch das Ammonium-, Natrium-, Magnesium-, Zink-, Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalz der *p*-Xylol-selenosäure darstellte und alle übrigen im nachfolgenden beschriebenen Versuche ausführte.

Ebenso glatt wie die *p*-Xylol-selenosäure läßt sich auf diese Weise die *o*-Xylol-selenosäure gewinnen, von der wir zum Vergleich die entsprechenden zehn Salze, wie von der *p*-Xylol-selenosäure bereiteten. Einen zwingenden Beweis für die 4-Stellung der substituierenden Gruppe in der *o*-Xylol-selenosäure haben wir noch nicht erbringen können. Als wir versuchten, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Xylol-selenosäure das Selenoxyd durch Chlor zu ersetzen, trat zugleich unter Chlorentwicklung Chlorsubstitution ein. Das gut krystallisierende orangegelbe Reaktionsprodukt ist keine einheitliche Substanz. Trotzdem zweifeln wir nicht daran, daß das Selenoxyl in der *o*-Xylol-selenosäure dieselbe 4-Stellung einnimmt, wie das Sulfoxyd in der *o*-Xylol-sulfosäure.

Nach diesen Arbeiten waren von der *p*-Xylol-selenosäure und der *o*-Xylol-selenosäure viel mehr — je zehn — Salze bekannt als Salze der entsprechenden Sulfosäuren. Um die Salze der beiden Selenosäuren mit denen der entsprechenden Sulfosäuren vergleichen zu können, unternahmen wir es, die dazu noch fehlenden Salze der *p*-Xylol- und der *o*-Xylol-sulfosäure zu bereiten. Eine am Schluß der Beschreibung unserer Versuchsergebnisse aufgestellte tabellarische Übersicht über die 40 Salze der vier Säuren erleichtert den Vergleich.

Wir haben natürlich auch Versuche angestellt, die Selenosäuren anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Selensäure und Essigsäure-anhydrid zu gewinnen. Bei manchen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie bei Mesitylen versagte die Methode völlig, da die Selensäure unter Abscheidung von Selen oxydierend wirkte. Bei den beiden Kohlenwasserstoffen *p*-Xylol und *o*-Xylol ist die neue Methode dem Erhitzen mit Selensäure allein, ohne Essigsäure-anhydrid, weit vorzuziehen. Auch bei der Sulfonierung aromatischer Kohlenwasserstoffe erleichtert nicht nur unter Umständen das Essigsäure-anhydrid die Sulfonierung mittels Schwefelsäure, sondern beschränkt auch die Reaktion auf den Eintritt eines Sulfoxyds.

#### Versuche.

Darstellung der selenigen Säure und der Selensäure.

Man löst 450 g feingepulvertes Selen allmählich in 1000 g rauchender Salpetersäure, zuletzt unter gelindem Erwärmen, auf, verdampft

die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand in 2500 ccm Wasser auf. Diese Lösung enthielt nur wenig Schwefelsäure, zu deren Beseitigung sie mit einer kleinen Menge Bleinitratlösung durchgeschüttelt und nach dem Absitzen des Bleisulfats dekantiert wird. Aus dem grünlichgelben, bis zur Sirupdicke eingedampften Filtrat krystallisierten 750 g  $\text{SeO}_3 \text{H}_2$ .

Um die selenige Säure in Selensäure überzuführen, befolgten wir zwei Methoden: a) die Zerlegung des Bleisalzes, b) die Zerlegung des Silbersalzes.

a) Zu einer mit 100 g Salpetersäure versetzten Lösung von 250 g seleniger Säure in 2100 ccm Wasser fügt man unter gelindem Erwärmen nach und nach 150 g bromsaures Kalium<sup>1)</sup>. Nach Vollendung der Oxydation, die man daran erkennt, daß Kaliumpermanganatlösung nicht entfärbt wird, zersetzt man den Überschuß des Kaliumbromats mit etwas Salpetersäure, verdampft bis zur Vertreibung der Salpetersäure, verdünnt mit der 20-fachen Menge Wasser und fügt eine heiße Lösung von 637 g Bleinitrat in 5 l Wasser hinzu. Der weiße Bleiselenat-Niederschlag wird durch wiederholtes Dekantieren mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, in Wasser aufgeschlämmt und ausgiebig mit Schwefelwasserstoff geschüttelt. Das verdünnte Filtrat desorgfältig ausgewaschenen Schwefelbleis wird unter vermindertem Druck abgedampft, zuletzt bei 20 mm, während die Temperatur allmählich auf 160° gesteigert wird, bis weiße Nebel in der Vorlage auftreten. Auf diese Weise erhielt man eine farblose dickliche Flüssigkeit, die 220 g wog, das spezifische Gewicht 2.563 besaß und 96% Selensäure enthielt.

b) Das Silbersalz der selenigen Säure bereitet man, indem man 180 g selenige Säure in 900 ccm Wasser löst und mit einer Lösung von 475 g Silbernitrat in 1000 ccm Wasser versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag von Silberselenit abgesaugt, ausgewaschen, in 2000 ccm Wasser aufgeschlemmt und unter Umrühren mit 200 g Bromtropfenweise behandelt, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt bleibt. Die vom Bromsilber abfiltrierte Lösung wird dann unter vermindertem Druck konzentriert zu einer 96-proz. reinen Selensäure<sup>2)</sup>.

#### *p*-Xylol-selenosäure und ihre Salze.

Mitbearbeitet von den HHrn. Kallen und Riepenkröger.

*p*-Xylol-selenosäure,  $(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3[2].\text{SeO}_3\text{H}$ , Schmp. 95—96°, scheidet sich allmählich als weiße Krystallschicht ab, wenn man zu einer auf 0° abgekühlten Mischung von je 2 Tln. *p*-Xylol und Essigsäure-anhydrid unter ständigem Rühren 1 Tl. Selensäure-tropfenweise zusetzt. Man muß so lange schütteln, bis die Mischung gleichmäßig geworden ist, wobei sie eine bräunlichgelbe Farbe annimmt.

<sup>1)</sup> Vergl. Philip Lee Blumenthal, Z. a. Ch. 80, 246 [1913].

<sup>2)</sup> Vergl. Howard Waters Doughty, Am. 51, 329 [1909].

Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank ist die Abscheidung der *p*-Xylol-selenosäure beendet, die Mutterlauge ist meist rot gefärbt. Die rasch auf einem Filter gesammelten, gut abgesaugten weißen Krystalle werden mit kaltem Essigsäure-anhydrid gewaschen und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Aus der konzentrierten warmen Lösung in Essigsäure-anhydrid scheidet sich die *p*-Xylol-selenosäure in feinen weißen Krystallnadeln ab.

I. 0.3362 g Sbst.: 0.5032 g CO<sub>2</sub>, 0.1375 g H<sub>2</sub>O. — II. 1.0735 g Sbst.: 0.3616 g Se. — III. 0.8765 g Sbst.: 0.2937 g Se<sup>1)</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>SeO<sub>3</sub>. Ber. C 41.17, H 4.27, Se 33.96.

Gef. » 40.82, » 4.54. » 33.68, 33.51.

Die *p*-Xylol-selenosäure ist sehr hygroskopisch, sie löst sich leicht in Benzol und in Chloroform, sehr wenig in Äther, leichter in mit Benzol oder mit Chloroform vermischem Äther.

Aus 20 g Selenosäure erhält man 25 g *p*-Xylol-selenosäure statt 32.1 g, also nahezu 80 % der berechneten Menge.

*p*-Xylol-selenosaures Ammonium, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[1.4]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.SeO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>), scheidet sich als feinkrystallinisches, meist schwach rötlich gefärbtes Pulver aus, wenn man eine Lösung von *p*-Xylol-selenosäure in Chloroform mit trockenem Ammoniakgas sättigt. Das Ammoniumsalz ist leicht löslich in Wasser, aus dem es sich beim Abdunsten der Lösung im Vakuum-Exsiccator *wasserfrei* in flachen, tafelförmigen Krystallen abscheidet.

I. 1.0244 g aus Chloroform gefälltes Salz gab nach Kjeldahl: 0.0715 g NH<sub>3</sub>. — II. 1.3434 g aus Wasser umkrystallisiertes Salz nach Kjeldahl: 0.0902 g NH<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>SeO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>. Ber. NH<sub>3</sub> 6.78. Gef. NH<sub>3</sub> 6.97, 6.71.

*p*-Xylol-selenosaures Kalium<sup>2)</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[1.4]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.SeO<sub>3</sub>K, scheidet sich *wasserfrei* in glänzenden, schuppenförmigen Krystallen aus, wenn man eine konzentrierte wäßrige Lösung von *p*-Xylol-selenosäure mit Kaliumcarbonat neutralisiert; es ist leicht löslich in Wasser.

<sup>1)</sup> Die Selen-Bestimmungen sind folgendermaßen ausgeführt worden: Man mischt die *p*-Xylol-selenosäure in einem geräumigen Nickeltiegel mit dem Sechsfachen eines Gemisches von einem Teil Natriumperoxyd und vier Teilen Natriumcarbonat, überdeckt die Mischung noch mit einer Schicht des Natriumperoxyd-Natriumcarbonat-Gemisches und erhitzt sehr vorsichtig bei bedecktem Tiegel mit kleiner Flamme, bis die Oxydation erfolgt ist. Dann schmilzt man, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, filtriert, reduziert in dem auf ein Drittel konzentrierten Filtrat mit Salzsäure die Selensäure zu seleniger Säure, diese mit Schwefeldioxyd zu Selen, sammelt das Selen in einem Gooch-Tiegel, trocknet bei 105° und wägt.

<sup>2)</sup> Die Analysen der Alkalisalze der vier Säuren sind durch Erhitzen und Abrauchen mit reiner konz. Schwefelsäure ausgeführt worden. Aus den Lö-

0.6945 g Sbst. gaben 0.2195 g  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SeO}_3\text{K}$ . Ber. K 14.41. Gef. K 14.12.

*p*-Xylol-selenosaures Natrium,  $(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ , bildet, durch Neutralisieren der *p*-Xylol-selenosäure mit Natriumcarbonat bereitet, wasserhelle Krystalle.

I. 0.9146 g Sbst. gaben 0.1998 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — II. 0.6879 g Sbst. verloren bei  $100^\circ$  0.1602 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — III. 0.7749 g Sbst. verloren bei  $100^\circ$  0.1789 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SeO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 7.03,  $\text{H}_2\text{O}$  22.3.

Gef. » 7.07, » 23.28, 22.08.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

I. 7.4752 g bei  $18^\circ$  gesättigter Salzlösung hinterließen, bei  $100^\circ$  eingetrocknet, 1.3331 g wasserfreies Salz. — II. 7.8099 g hinterließen 1.3978 g wasserfreies Salz.

100 Tle. Wasser von  $18^\circ$  lösen demnach 21.74 Tle. wasserfreies Salz nach I, 21.79 Tle. nach II, oder 1 Tl. wasserfreies Salz bedarf 4.6 Tle. Wasser, 1 Tl. Salz mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  3.6 Tle. Wasser zur Lösung bei  $18^\circ$ .

*p*-Xylol-selenosaures Barium,  $[(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus heißer konz. Lösung in feinen Schuppen, beim Verdunsten der verdünnten Lösung in tafelförmigen Krystallen; es ist leicht löslich in Wasser.

I. 0.8086 g Sbst. verloren bei  $125^\circ$  0.0632 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.8252 g Sbst.: 0.0655 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — III. 0.8278 g Sbst.: 0.0610 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 0.8383 g Sbst.: 0.0655 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — V. 0.9959 g Sbst. gaben 0.3523 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — VI. 0.8189 g Sbst. gaben 0.2878 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. 3  $\text{H}_2\text{O}$  8.23,

Ba 20.94.

Gef. » 7.28, 7.93, 7.37, 7.81, » 20.82, 20.68.

0.7405 g wasserfreies Bariumsalz gaben 0.2836 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 22.82. Gef. Ba 22.55.

*p*-Xylol-selenosaures Magnesium,  $[(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3]_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$ , entsteht als feiner krystallinischer Niederschlag, wenn man eine Lösung von *p*-xylol-selenosaurem Kalium unter beständigem Umrühren mit einer Magnesiumchlorid-Lösung versetzt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das Salz in spießförmigen Krystallen.

I. 0.5868 g lufttrockene Sbst. gaben 0.1043 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ . — II. 0.6385 g lufttrockene Sbst. gaben 0.1135 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ . — III. 0.5672 g verloren bei  $100^\circ$  0.1318 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 0.5569 g verloren bei  $100^\circ$  0.1323 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Mg 3.84, 8  $\text{H}_2\text{O}$  22.7.

Gef. » 3.89, 3.88, » 23.24, 23.70.

sungen der Barium-, Magnesium- und Silbersalze fällt man die Metalle wie gewöhnlich.

Die Zink-, Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze zerstört man zunächst durch vorsichtiges Erhitzen, um dann im Rückstand die Metalle zu bestimmen. Da indessen manche dieser Salze, z. B. die Zink- und Kupfersalze, der *p*- und *o*-Xylol-selenosäure trotz aller Vorsicht beim Erhitzen für sich verpuffen, so mischt man sie besser mit dem vierfachen Gewicht trocknen Seesandes, wodurch eine ruhige Zersetzung gewährleistet wird.

I. 9.9342 g bei 15° gesättigter Salzlösung hinterließen, bei 100° eingetrocknet, 0.196 g. II. 6.6148 g hinterließen 0.1315 g wasserfreies Salz.

In 100 Tln. Wasser lösen sich nach I. 2.012 Tle., nach II. 2.028 Tle. wasserfreies Magnesiumsalz, oder 1 Tl. krystallisiertes Magnesiumsalz bedarf 38.5 Tle. Wasser von 15° zur Lösung.

*p*-Xylol-selenosaures Zink,  $[(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3]_2\text{Zn} + 10\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Erwärmen von *p*-Xylol-selenosäure, gelöst in der zehnfachen Menge Wasser, mit fein gepulvertem Zinkcarbonat erhalten. Aus dem Filtrat scheidet sich das Salz in feinen Nadeln ab.

I. 0.9221 g Sbst.: 0.1065 g ZnO. — II. 0.7595 g Sbst.: 0.0849 g ZnO. — III. 0.9221 g lufttrockne Sbst. verloren bei 103° 0.2318 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.8977 g Sbst.: 0.2265 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Zn} + 10\text{H}_2\text{O}$  Ber. Zn 9.29, 10 H<sub>2</sub>O 25.36.  
Gef. » 9.27, 8.98, » 25.13, 25.22.

*p*-Xylol-selenosaures Silber,  $(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit der Lösung einer äquimolekularen Menge Silbernitrat in wie Fischschuppen schimmernden Blättchen ab.

I. 0.2425 g Sbst.: 0.0943 g AgCl. — II. 0.3072 g Sbst.: 0.1217 g AgCl. — III. 0.9270 g Sbst. verloren bei 100° 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.3072 g Sbst.: 0.0152 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SeO}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 30.12, H<sub>2</sub>O 5.03.  
Gef. » 29.23, 29.79, » 4.91, 4.95.

I. 4.9275 g bei 18° gesättigter Salzlösung hinterließen, bei 100° eingetrocknet, 0.1442 g wasserfreies Salz. — II. 5.2870 g Salzlösung: 0.1552 g.

In 100 g Wasser lösen sich nach I. 3.015 g, nach II. 3.02 g oder 1 Tl. wasserfreies Silbersalz ist in 33.14 Tln. Wasser von 18° löslich.

*p*-Xylol-selenosaures Kupfer,  $[(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3]_2\text{Cu} + 10\text{H}_2\text{O}$ , bildet, wie das Zinksalz aus der freien Säure durch Neutralisation mit Kupfercarbonat bereitet, feine, hellgrünlich blaue Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen und bei 103° ein hellblaues Pulver geben.

I. 0.9101 g Sbst. verloren bei 103°: 0.2314 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0986 g CuO. — II. 0.9034 g Sbst. verloren 0.2294 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.097 g CuO.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Cu} + 10\text{H}_2\text{O}$ . Ber. H<sub>2</sub>O 25.42, Cu 8.97.  
Gef. » 25.41, 25.39, » 8.66, 8.60.

*p*-Xylol-selenosaures Nickel,  $[(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3]_2\text{Ni} + 7\text{H}_2\text{O}$ , fällt als hellgrüner Niederschlag aus, wenn man eine Lösung des Kaliumsalzes mit der wäßrigen Lösung der berechneten Menge Nickelsulfat unter beständigem Umrühren versetzt. In heißem Wasser gelöst, scheidet sich das Salz beim allmählichen Erkalten der Lösung in smaragdgrünen, spießförmigen Nadeln ab, die im Exsiccator, über Chlorcalcium getrocknet, nicht verwittern.

I. 0.5115 g exsiccator-trocknes Salz: 0.0555 g NiO. — II. 0.6289 g: 0.0668 g NiO. — III. 0.5062 g Salz verloren bei 108° 0.0926 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Ni} + 7\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ni 9.04, 7 H<sub>2</sub>O 19.4.  
Gef. » 8.52, 8.35, » 18.3.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 8.7781 g bei 15° gesättigter Salzlösung hinterließen 0.1963 g Rückstand. — II. 9.2996 g hinterließen 0.2112 g Rückstand.

100 Tle. Wasser lösen demnach bei 15° nach I.: 2.287, nach II.: 2.323 Tle. wasserfreies Nickelsalz, oder 1 Tl. krystallisiertes Nickelsalz bedarf 40 Tle. Wasser von 15° zur Lösung.

*p*-Xylol-selenosaures Kobalt,  $[(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{SeO}_3]_2\text{Co} + 9\text{H}_2\text{O}$ , durch Fällen einer Lösung von *p*-xylol selenosaurem Kalium mit einer Kobaltnitratlösung hergestellt, bildet einen feinen, matt rosarot gefärbten Niederschlag, aus Wasser umkrystallisiert nadelförmige Krystalle. Das wasserfreie Salz ist blau.

I. 0.6133 g Sbst.: 0.0707 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — II. 0.6133 g Sbst.: 0.0720 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — III. 0.8780 g lufttrocknes Salz verloren bei 100°: 0.2096 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 0.6020 g Sbst. verloren 0.1434 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Co} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 8.60,  $9\text{H}_2\text{O}$  23.6.

Gef. » 8.47, 8.61, » 23.8, 23.8.

Zwei Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 6.3548 g bei 15° gesättigter Salzlösung hinterließen 0.0863 g Rückstand. — II. 6.3331 g Sbst. hinterließen 0.0871 g Rückstand bei 100° getrocknet.

100 Tle. Wasser lösen demnach bei 15° nach I.: 1.38, nach II.: 1.39 Tle. wasserfreies Kobaltsalz, oder 1 Tl. krystallisiertes Kobaltsalz bedarf 55 Tle. Wasser von 15° zur Lösung.

#### *o*-Xylol-selenosäure und ihre Salze.

(Mitbearbeitet von Hrn. Riepenkröger.)

*o*-Xylol-4-selenosäure,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3\text{H}$ , Schmp. 108—110°, wird genau wie die *p*-Säure dargestellt und als feste weiße Krystallmasse erhalten. Sie ist sehr hygroskopisch und löst sich leicht in Essigsäure, Essigsäure-anhydrid, Benzol und Chloroform.

I. 0.3268 g Sbst. (mit Bleichromat gemischt verbrannt): 0.5253 g  $\text{CO}_2$ , 0.1472 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.2563 g Sbst.: 0.4062 g  $\text{CO}_2$ , 0.1091 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — III. 0.7004 g Sbst.: 0.2348 g Se. — IV. 0.7705 g Sbst.: 0.2563 g Se.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SeO}_3$ . Ber. C 41.27, H 4.27, Se 33.96.

Gef. » 41.50, 40.9, » 4.68, 4.7, » 33.52, 33.26.

Da das *o*-Xylol mit Schwefelsäure glatt in die *o*-Xylol-4-sulfosäure übergeht und die *o*-Xylol-selenosäure eine ganz einheitliche Verbindung darstellt, so liegt in ihr sehr wahrscheinlich die 1.2-Xylol-4-selenosäure vor. Allerdings ist ein zwingender experimenteller Beweis der 4-Stellung des Selenoxyls noch nicht erbracht.

Aus 20 g Selenosäure erhält man 25 g *o*-Xylol-selenosäure statt 32.1 g, also nahezu 80 % der berechneten Menge.

*o*-Xylol-selenosaures Ammonium,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3(\text{NH}_4)$ , scheidet sich fast quantitativ beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Chloroformlösung der *o*-Xylol-selenosäure als weißes Pulver ab. Aus Wasser krystallisiert das Salz wasserfrei in tafelförmigen Blättchen.

I. 1.4393 g Sbst. gaben nach Kjeldahl 0.0927 g  $\text{NH}_3$ . — II. 1.6916 g aus Wasser umkrystallisierter Substanz gaben 0.1072 g  $\text{NH}_3$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SeO}_3, \text{NH}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  6.78. Gef.  $\text{NH}_3$  6.44, 6.34.

*o*-Xylol-selenosaures Kalium,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3\text{K}$ , ist sehr leicht löslich in Wasser, aus dem es sich beim Verdunsten ohne Krystallwasser in glänzenden kleinen Schuppen abscheidet.

I. 0.5808 g Sbst.: 0.1756 g  $\text{SO}_4\text{K}_2$ . — II. 0.7499 g Sbst.: 0.2358 g  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SeO}_3\text{K}$ . Ber. K 14.41. Gef. K 13.76, 14.26.

*o*-Xylol-selenosaures Natrium,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ , ist leicht löslich in Wasser, aus dem es in kleinen glänzenden Blättchen mit  $4\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert. Es verwittert an der Luft.

I. 0.9742 g Sbst.: 0.2058 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — II. 0.9641 g Sbst.: 0.2077 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . — III. 1.0105 g lufttrockne Substanz verloren, bei 100—103° getrocknet, 0.2182 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 1.1107 g Sbst.: 0.2458 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SeO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 7.03,  $4\text{H}_2\text{O}$  22.00.

Gef. » 6.84, 6.97, » 21.59, 22.13.

*o*-Xylol-selenosaures Barium,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ , bildet, durch Neutralisieren von *o*-Xylol-selenosäure mit Barytwasser dargestellt, sehr leicht lösliche, weiße, schimmernde Krystallblättchen.

I. 0.9073 g Sbst. verloren bei 125—130°: 0.0723 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.7931 g Sbst.: 0.0652  $\text{H}_2\text{O}$ . — III. 0.8426 g Sbst.: 0.2930 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — IV. 0.7363 g Sbst.: 0.2577 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $3\text{H}_2\text{O}$  8.23, Ba 20.94.

Gef. » 7.97, 8.22, » 20.46, 20.59.

0.7429 g wasserfreies Bariumsalz: 0.2867 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 22.82. Gef. Ba 22.71.

*o*-Xylol-selenosaures Magnesium,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3]_2\text{Mg}$ , bildet kleine, farblose Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten und sich schwer in Wasser lösen.

I. 0.6188 g Sbst.: 0.1398 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ . — II. 0.8466 g Sbst.: 0.1951 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Mg}$ . Ber. Mg 4.97. Gef. Mg 4.92, 5.03.

I. 13.1101 g bei 20° gesättigte Lösung des Magnesiumsalzes gaben 0.1102 g Trockenrückstand. — II. 13.2326 g Salzlösung von 20°: 0.1130 g Trockenrückstand.

In 100 Tln. Wasser von 20° lösen sich daher nach Bestimmung I. 0.85, nach II. 0.86 Tle. Magnesiumsalz, oder 1 Tl. bedarf bei 20° zu seiner Lösung 117 Tle. Wasser.

*o*-Xylol-selenosaures Zink,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SeO}_3]_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$ , kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle.



I. 0.5724 g Sbst.: 0.0715 g ZnO. — II. 0.7086 g Sbst.: 0.0934 g ZnO.  
— III. 0.7251 g lufttrockne Sbst. verloren bei 110° 0.1220 g H<sub>2</sub>O. — IV.  
0.7353 g Sbst.: 0.1226 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{18}Se_2O_6Zn + 6H_2O$ . Ber. Zn 10.25, 6 H<sub>2</sub>O 16.93.  
Gef. » 10.03, 10.62, » 16.82, 16.67.

*o*-Xylol-selenosaures Silber,  $(CH_3)_2[1.2]C_6H_3[4].SeO_3Ag$ , krystallisiert aus Wasser in schimmernden Schuppen, die kein Krystallwasser enthalten.

I. 0.4890 g Sbst.: 0.2052 g AgCl. — II. 0.8700 g Sbst.: 0.3616 g AgCl.

$C_8H_9SeO_3Ag$ . Ber. Ag 31.76. Gef. Ag 31.57, 31.27.

I. 15.0236 g bei 23° gesättigter Lösung des Silbersalzes gaben 0.1913 g Trockenrückstand. — II. 13.3208 g Salzlösung von 23°: 0.1709 g Trockenrückstand.

In 100 Thn. Wasser von 23° lösen sich daher nach Bestimmung I. und II. 1.29 Tle. Silbersalz, oder 1 Tl. bedarf zu seiner Lösung 77.5 Tle. Wasser von 23°.

Das Silbersalz der *o*-Xylol-selenosäure ist also etwa doppelt so schwer löslich wie das der *p*-Xylol-selenosäure.

*o*-Xylol-selenosaures Kupfer,  $[(CH_3)_2[1.2]C_6H_3[4].SeO_3]_2Cu + 6H_2O$ , bildet kleine, hellgrünlichblaue Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen. Das vom Krystallwasser befreite Salz sieht hellblau aus.

I. 0.6376 g Sbst.: 0.0772 g CuO. — II. 0.6713 g Sbst.: 0.0806 g CuO. — III. 0.6821 g Sbst. verloren bei 110° 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.7498 g Sbst.: 0.1263 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{18}Se_2O_6Cu + 6H_2O$ . Ber. Cu 9.99. 6 H<sub>2</sub>O 16.98.  
Gef. » 9.67, 9.59, » 16.80, 16.84.

*o*-Xylol-selenosaures Nickel,  $[(CH_3)_2[1.2]C_6H_3[4].SeO_3]_2Ni + 5H_2O$ , bildet, aus Wasser umkrystallisiert, kleine smaragdgrüne Krystalle, die bei 100° kein Wasser abgaben, daher bei der Krystallwasserbestimmung 8 Stdn. auf 125° erhitzt wurden.

I. 0.5957 g Sbst.: 0.0701 g NiO. — II. 0.5473 g Sbst.: 0.0648 g NiO. — III. 0.8969 g Sbst.: 0.1051 g NiO. — IV. 0.8969 g Sbst. verloren bei 125°: 0.1391 g H<sub>2</sub>O, der Rückstand diente zu Analyse III. — V. 0.8013 g Sbst. verloren 0.1228 g Wasser.

$C_{16}H_{18}Se_2O_6Ni + 5H_2O$ . Ber. Ni 9.57, 5 H<sub>2</sub>O 14.68.  
Gef. » 9.25, 9.30, 9.32, » 15.51, 15.12.

I. 13.0855 g bei 20° gesättigter Lösung des Nickelsalzes gaben 0.4935 g Trockenrückstand. — II. 15.0563 g Salzlösung von 20°: 0.5775 g Trockenrückstand.

In 100 Thn. Wasser von 20° lösen sich nach I. 3.92, nach II. 3.98 Tle. Nickelsalz, oder 1 Tl. Nickelsalz bedarf bei 20° zur Lösung 25.3 Tle. Wasser.

*o*-Xylol-selenosaures Kobalt,  $[(CH_3)_2[1.2]C_6H_3[4].SeO_3]_2Co + 5H_2O$ , bildet kleine mattrote, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Das wasserfreie Salz ist blau.

I. 0.6748 g Sbst.: 0.0872 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — II. 0.5770 g Sbst.: 0.0727 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . — III. 0.5586 g Sbst. verloren bei  $110^\circ$  0.083 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 0.3058 g Sbst. verloren 0.0456 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Se}_2\text{O}_6\text{Co} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Co 9.61,  $5\text{H}_2\text{O}$  14.67.  
Gef. » 9.48, 9.24, » 14.86, 14.91.

I. 12.8896 g bei  $18^\circ$  gesättigter Lösung des Kobaltsalzes gaben 0.0839 g Trockenrückstand. — II. 14.2295 g Salzlösung von  $18^\circ$ : 0.0902 g Trockenrückstand.

In 100 Tln. Wasser von  $18^\circ$  lösen sich daher nach I. 0.69, nach II. 0.64 Tle. Kobaltsalz, oder 1 Tl. Kobaltsalz bedarf zu seiner Lösung 150 Tle. Wasser.

### *p*-Xylol-sulfosäure und ihre Salze.

(Mitbearbeitet von Hrn. Riepenkröger.)

Die bei  $86^\circ$  schmelzende, mit 2 Mol. Wasser krystallisierende *p*-Xylol-sulfosäure untersuchte Oskar Jacobsen<sup>1)</sup> vor über 40 Jahren genauer. Er stellte das wasserfreie Bariumsalz und das mit einem Molekül Wasser krystallisierende Natriumsalz dar. Durch seinen Schüler Pfotenhauer<sup>2)</sup> ließ Jacobsen später das Kaliumsalz  $\text{C}_8\text{H}_9\text{.SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , das Kupfersalz  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{.SO}_3)_2\text{Cu} + 8\text{H}_2\text{O}$  und das Zinksalz  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{.SO}_3)_2\text{Zn} + 10\text{H}_2\text{O}$  bereiten. J. Krafft und W. Wilke<sup>3)</sup> zeigten, daß die wasserfreie *p*-Xylol-sulfosäure im Kathodenvakuum bei  $149^\circ$  fast unzersetzt übergeht und bei  $48^\circ$  schmilzt.

Wir haben die Angaben von Jacobsen und Pfotenhauer nachgeprüft und können sie bestätigen, bis auf den Krystallwassergehalt des Kupfersalzes, für den wir auf  $5\text{H}_2\text{O}$  statt auf  $8\text{H}_2\text{O}$  stimmende Werte erhielten. Neu haben wir das Ammonium-, Magnesium-, Silber-, Nickel- und Kobaltsalz der *p*-Xylol-sulfosäure dargestellt, auch stellten wir fest, daß sich die *p*-Xylol-sulfosäure in Chloroform löst.

Aus 46 g Schwefelsäure erhielten wir 88 g *p*-Xylol-sulfosäure statt 104.2 g, also 84 % der berechneten Menge.

*p*-Xylol sulfosaures Ammonium,  $(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3\text{.SO}_3(\text{NH}_4)$ , scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung der Säure als krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver ab; es krystallisiert aus Wasser ohne Krystallwasser.

I. 1.0434 g Sbst.: 0.0855 g  $\text{NH}_3$ . — II. 1.0024 g Sbst.: 0.0833 g  $\text{NH}_3$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{SO}_3, \text{NH}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  8.35. Gef.  $\text{NH}_3$  8.18, 8.31.

*p*-Xylol-sulfosaures Kalium,  $(\text{CH}_3)_2[1.4]\text{C}_6\text{H}_3\text{.SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ , feine, weiße, seidenglänzende Nadeln.

<sup>1)</sup> B. 10, 1009 [1877].

<sup>2)</sup> B. 11, 22 [1878].

<sup>3)</sup> B. 33, 3209 [1900].

0.8352 g Subst. verloren bei 110°: 0.0638 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_9SO_3K + H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 7.46. Gef. H<sub>2</sub>O 7.63.

*p*-Xylol-sulfosaures Natrium,  $(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3Na + H_2O$ , kleine glänzende, monokline<sup>1)</sup>, prismatische Krystalle.

0.7600 g Subst. verloren bei 100–115°: 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_9SO_3Na + H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 8.0. Gef. H<sub>2</sub>O 8.7.

*p*-Xylol-sulfosaures Barium,  $[(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3]_2Ba$ , glänzend schimmernde, kleine schuppenförmige Krystalle, die, auf 110° erhitzt, ihr Gewicht nicht änderten.

*p*-Xylol-sulfosaures Magnesium,  $[(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3]_2Mg + 8H_2O$ , entsteht allmählich als feiner weißer Niederschlag, wenn man eine Lösung des Kaliumsalzes mit Magnesiumchloridlösung unter ständigem Umrühren versetzt.

I. 0.7491 g Subst. verloren bei 103°: 0.2102 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.1457 g P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub>. — II. 0.7864 g Subst. verloren bei 103°: 0.2146 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.1557 g P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub>.

$C_{16}H_{18}S_2O_6Mg + 8H_2O$ . Ber. 8 H<sub>2</sub>O 26.76, Mg 4.51.

Gef. » 28.06, 27.3, » 4.25, 4.32.

*p*-Xylol-sulfosaures Zink,  $[(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3]_2Zn + 10H_2O$ , bildet feine Nadeln. 0.9749 g Subst. verloren bei 120° 0.2877 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{18}S_2O_6Zn + 10H_2O$ . Ber. 10 H<sub>2</sub>O 29.25. Gef. 10 H<sub>2</sub>O 29.50.

*p*-Xylol-sulfosaures Silber,  $(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3Ag + H_2O$ , bildet, durch Behandlung der wäßrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat bereitet, glänzend schimmernde Schuppen, die sich leicht in Wasser lösen.

0.8674 g Subst. verloren bei 103° 0.0534 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.3961 g AgCl.

$C_8H_9SO_3Ag + H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 5.8, Ag 34.7.

Gef. » 6.16, » 34.36.

*p*-Xylol-sulfosaures Kupfer,  $[(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3]_2Cu + 5H_2O$ , durch Behandeln der wäßrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat erhalten, bildet sehr leicht lösliche, hellblaue, glänzende Tafeln und Prismen; wasserfrei sieht es hellgrün aus. Pfotenhauer gibt an, daß das Kupfersalz mit 8 H<sub>2</sub>O krystallisiert. Die nachfolgenden, mit drei verschiedenen Krystallisationen ausgeführten Krystallwasserbestimmungen gaben in Übereinstimmung mit zwei Kupferbestimmungen auf 5 H<sub>2</sub>O stimmende Werte.

I. 1.4791 g Subst.: 0.2284 g CuO. — II. 0.7132 g Subst.: 0.1090 g CuO.

— III. 0.7910 g Subst. verloren bei 120° 0.1151 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.7476 g Subst.: 0.1100 g H<sub>2</sub>O. — V. 0.6881 g Subst.: 0.1066 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{18}S_2O_6Cu + 5H_2O$ . Ber. Cu 12.14, 5 H<sub>2</sub>O 14.56.

Gef. » 12.33, 12.19, » 14.50, 14.71, 15.49.

*p*-Xylol sulfosaures Nickel,  $[(CH_3)_2[1.4]C_6H_3 \cdot SO_3]_2Ni + 7H_2O$ , durch Behandeln der wäßrigen Lösung der Säure mit Nickelcarbonat bereitet, bildet schöne, smaragdgrün glänzende, nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

<sup>1)</sup> Vergl. F. M. Jäger, C. 1903, II, 1051.

I. 0.7431 g Sbst. verloren bei 103° 0.1669 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0974 g NiO. — II. 0.7424 g Sbst.: 0.1712 g H<sub>2</sub>O, 0.0963 g NiO.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ni + 7 H<sub>2</sub>O. Ber. 7 H<sub>2</sub>O 22.71, Ni 10.58.  
Gef. • 22.46, 23.06, • 10.29, 10.10.

*p*-Xylol-sulfosaures Kobalt, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[1.4]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Co + 9 H<sub>2</sub>O, bildet, ähnlich wie das Nickelsalz dargestellt, kleine, blaßrosarote, nadelförmige Krystalle, deren Farbe nach dem Entwässern in Lila übergegangen ist. Die Krystalle geben bei 100° nur wenig Wasser ab; erst nach 6-stündigem Erhitzen auf 150° war das Salz frei von Krystallwasser.

I. 0.6462 g Sbst.: 0.1644 g SO<sub>4</sub>Co. — II. 0.5756 g Sbst.: 0.1453 g SO<sub>4</sub>Co. — III. 0.4627 g Sbst. verloren bei 150° 0.1222 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.8812 g Sbst.: 0.2325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co + 9 H<sub>2</sub>O. Ber. Co 9.96, 9 H<sub>2</sub>O 27.41.  
Gef. • 9.69, 9.61, • 26.40, 26.38.

### *o*-Xylol-sulfosäure und ihre Salze.

(Mitbearbeitet von Hrn. Riepenkröger).

Die *o*-Xylol-sulfosäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[1.2]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[4].SO<sub>3</sub>H + 2 H<sub>2</sub>O, die wie die *p*-Xylol-sulfosäure mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert, übertrifft nach O. Jacobsen<sup>1)</sup> an Krystallisationsfähigkeit ihre Isomeren. Trotzdem konnten wir sie durch Umkrystallisieren allein nicht völlig frei von Schwefelsäure erhalten. Man führt sie daher in das Bariumsalz über, trennt dessen Lösung vom Bariumsulfat, zerlegt das reine krystallisierte Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure und dampft das Filtrat des Bariumsulfats unter vermindertem Druck ein; im Vakuumexsiccator erstarrt der sirupöse Rückstand krystallinisch. Die *o*-Xylol-sulfosäure obiger Zusammensetzung schmilzt bei 54—55°.

Jacobsen stellte das 5 Mol. Krystallwasser enthaltende Natrium- und das Bariumsalz dar, von dem er in der ersten Abhandlung angibt, daß es mit einem, in der zweiten, daß es mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert. Die zweite Angabe ist zutreffend.

Aus 46 g Schwefelsäure erhielten wir 60 g *o*-Xylol-sulfosäure statt 104.2 g, also 57 % der berechneten Menge.

*o*-Xylol-sulfosaures Ammonium, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[1.2]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[4].SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>), fällt beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung der *o*-Xylol-sulfosäure in Chloroform als weißes Pulver aus, das auch aus Wasser, in dem es sich leicht auflöst, ohne Krystallwasser krystallisiert.

I. 1.0617 g Sbst. aus Chloroformlösung gefällt: 0.0885 g NH<sub>3</sub>. — II. 1.4488 g Sbst. aus Wasser krystallisiert: 0.1208 g NH<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>SO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>. Ber. NH<sub>3</sub> 8.35. Gef. NH<sub>3</sub> 8.33, 8.33.

<sup>1)</sup> B. 10, 1011 [1877]; 11, 22 [1878].

*o*-Xylol-sulfosaures Kalium,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3\text{K}$ , scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in krystallinischen Krusten krystallwasserfrei ab.

I. 0.6500 g lufttr. Subst.: 0.2478 g  $\text{SO}_4\text{K}_2$ . — II. 0.7021 g Subst.: 0.2685 g  $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\text{K}$ . Ber. K 17.52. Gef. K 17.11, 17.23.

*o*-Xylol-sulfosaures Natrium,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert aus Wasser in schuppenförmigen, glänzend schimmernden Krystallen, die leicht verwittern.

0.8068 g Salz verloren, auf  $115^\circ$  erhitzt, 0.2349 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $5\text{H}_2\text{O}$  30.2. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  29.1.

*o*-Xylol-sulfosaures Barium,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert in glänzenden, tafelförmigen Krystallen mit zwei Molekülen Krystallwasser.

I. 0.7016 g Subst.: 0.2962 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — II. 0.6923 g Subst.: 0.2942 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — III. 0.5634 g Subst. verloren bei  $110^\circ$  0.0375 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — IV. 0.6708 g Subst.: 0.0415 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ba 25.28,  $2\text{H}_2\text{O}$  6.85.

Gef. » 24.85, 25.02, » 6.66, 6.16.

*o*-Xylol-sulfosaures Magnesium,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3]_2\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{O}$ , bildet kleine tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

I. 0.7689 g Subst. verloren bei  $110^\circ$  0.1460 g  $\text{H}_2\text{O}$  und gaben 0.1619 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ . — II. 0.9085 g Subst.: 0.1750 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1951 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $5\text{H}_2\text{O}$  18.58, Mg 5.02.

Gef. » 19.00, 19.20, » 4.60, 4.69.

*o*-Xylol-sulfosaures Zink,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{O}$ , bildet kleine, glänzende, schuppenförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

I. 1.0370 g Subst. verloren bei  $110^\circ$  0.1693 g  $\text{H}_2\text{O}$  und gaben 0.1549 g  $\text{ZnO}$ . — II. 1.0086 g Subst.: 0.1693 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1513 g  $\text{ZnO}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $5\text{H}_2\text{O}$  17.1, Zn 12.45.

Gef. » 16.32, 16.78, » 12.00, 12.04.

*o*-Xylol-sulfosaures Silber,  $(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3\text{Ag}$ , ist leicht löslich in Wasser, aus dem es in kleinen, glänzenden Schuppen krystallisiert.

I. 0.4253 g Subst.: 0.2056 g  $\text{AgCl}$ . — II. 0.6363 g Subst.: 0.3090 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3\text{Ag}$ . Ber. Ag 36.83. Gef. Ag 36.54, 36.54.

*o*-Xylol-sulfosaures Kupfer,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3]_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$ , hellblaue, kleine, in Wasser leicht lösliche, schuppenförmige Krystalle, die wasserfrei ein schwach bläulichweißes Pulver bilden.

I. 0.8900 g Subst. verloren bei  $110^\circ$  0.1735 g  $\text{H}_2\text{O}$  und gaben 0.1236 g  $\text{CuO}$ . — II. 1.0492 g Subst.: 0.2045 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1482 g  $\text{CuO}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_6\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $6\text{H}_2\text{O}$  19.95, Cu 11.7.

Gef. • 19.5, 19.5, » 11.09, 11.28.

*o*-Xylol-sulfosaures Nickel,  $[(\text{CH}_3)_2[1.2]\text{C}_6\text{H}_3[4].\text{SO}_3]_2\text{Ni} + 6\text{H}_2\text{O}$ , kleine, smaragdgrüne Krystalle.

I. 0.7218 g Sbst. verloren bei 110° 0.1414 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0974 g NiO. — II. 0.8001 g Sbst.: 0.1559 g H<sub>2</sub>O, 0.1101 g NiO.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ni + 6 H<sub>2</sub>O. Ber. 6 H<sub>2</sub>O 20.10, Ni 10.93.

Gef. > 19.59, 19.48, > 10.61, 10.80.

I. 12.8902 g bei 16° gesättigter Salzlösung hinterließen 0.4505 g krystallinischen Trockenrückstand. II. 9.1304 g Salzlösung: 0.3208 g Trockenrückstand.

100 Tle. Wasser von 16° lösen nach I. 3.62 Tle., nach II. 3.64 Tle. Nickelsalz, oder 1 Tl. Nickelsalz bedarf zu seiner Lösung 27.5 Tle. Wasser von 16°.

*o*-Xylol-sulfosaures Kobalt, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[1.2]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[4].SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Co + 5 H<sub>2</sub>O, kleine, ziegelrote Krystalle, die wasserfrei ein hellrosarotes Pulver mit einem Stich in Lila bilden.

I. 0.6681 g Sbst.: 0.1866 g SO<sub>4</sub>Co. — II. 0.7745 g Sbst.: 0.2189 g SO<sub>4</sub>Co. — III. 1.0700 g Sbst. verloren bei 110° 0.1764 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.7116 g Sbst.: 0.1179 g H<sub>2</sub>O. — V. 1.2671 g Sbst. bei 150°: 0.2213 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Co + 5 H<sub>2</sub>O. Ber. Co 11.36, 5 H<sub>2</sub>O 17.30.

Gef. > 10.61, 10.71, > 16.50, 16.57, 17.50.

I. 8.1560 g Sbst. bei 16° gesättigter Salzlösung hinterließen 0.1679 g krystallinischen Trockenrückstand. II. 7.3329 g Salzlösung: 0.1513 g Trockenrückstand.

In 100 Tln. Wasser von 16° sind nach I. 2.1 Tle., nach II. 2.09 Tle. Kobaltsalz löslich, oder 1 Tl. Kobaltsalz bedarf zur Lösung 47.6 Tle. Wasser von 16°.

#### Schlußbemerkungen.

Nachstehende Übersichtstabelle erleichtert einen Vergleich der *p*- und der *o*-Xylol-selenosäure und ihrer Salze mit der *p*- und der *o*-Xylol-sulfosäure und deren Salzen.

	<i>p</i> -Xylol-selenosäure	<i>p</i> -Xylol-sulfosäure + 2 H <sub>2</sub> O	<i>o</i> -Xylol-selenosäure	<i>o</i> -Xylol-sulfosäure + 2 H <sub>2</sub> O
	<i>p</i> -xylol-selenosaures	<i>p</i> -xylol-sulfosaures	<i>o</i> -xylol-selenosaures	<i>o</i> -xylol-sulfosaures
Ammonium . . .	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei
Kalium . . . . .	»	1 H <sub>2</sub> O	»	»
Natrium . . . . .	4 H <sub>2</sub> O	1 »	4 H <sub>2</sub> O	5 H <sub>2</sub> O
Barium . . . . .	3 »	wasserfrei	3 »	2 »
Magnesium . . . .	8 »	8 H <sub>2</sub> O	wasserfrei	5 »
Zink . . . . .	10 »	10 »	6 H <sub>2</sub> O	5 »
Silber . . . . .	1 »	1 »	wasserfrei	wasserfrei
Kupfer . . . . .	10 »	5 »	6 H <sub>2</sub> O	6 H <sub>2</sub> O
Nickel . . . . .	7 »	7 »	5 »	6 »
Kobalt . . . . .	9 »	9 »	5 »	5 »

Die Darstellungsweise der beiden Xylol-selenosäuren unter Anwendung von Essigsäure-anhydrid bringt es mit sich, daß sie in wasserfreiem Zustande erhalten werden.

Auffallend ist die leichte Löslichkeit der beiden wasserfreien Xylol-selenosäuren und der mit 2 Mol. Wasser krystallisierenden Xylol-sulfosäuren in Chloroform. Aus diesen Chloroform-Lösungen der vier Säuren scheiden sich beim Einleiten von Ammoniakgas die wasserfreien Ammoniumsalze der vier Säuren aus, die auch aus Wasser ohne Krystallwasser krystallisieren.

Vergleicht man zunächst die Salze der beiden Xylol-selenosäuren miteinander, so stimmen die vier ersten Salze im Verhalten zu Wasser überein: Die Ammonium- und Kaliumsalze sind wasserfrei, die Natriumsalze krystallisieren mit 4, die Bariumsalze mit 3 Mol. Krystallwasser. Die andern sechs Salze zeigen keine Übereinstimmung; sehr auffallend ist die Schwerlöslichkeit des *o*-xylol-selenosauren Magnesiums. Die Silbersalze der vier Säuren sind in Wasser ziemlich löslich, das *p*-xylol-selenosaure Silber ist mehr als doppelt so löslich wie das *o*-xylol-selenosaure Silber. Die *o*-xylol-selenosauren Salze von Magnesium, Zink, Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt zeigen durchweg einen geringeren Gehalt an Krystallwasser als die *p*-xylol-selenosauren Salze.

Vergleicht man die Salze der *p*-Xylol-selenosäure mit den entsprechenden Salzen der *p*-Xylol-sulfosäure, so zeigen eine ganze Anzahl eine gleichartige Zusammensetzung. Bei den beiden Säuren krystallisieren:

Die Ammoniumsalze wasserfrei, wie oben schon hervorgehoben wurde.

die Magnesiumsalze . . . . .	mit 8 H <sub>2</sub> O,
» Zinksalze . . . . .	» 10 » ,
» Silbersalze . . . . .	» 1 » .
» Nickelsalze . . . . .	» 7 » .
» Kobaltsalze . . . . .	» 9 » .

Keine Übereinstimmung zeigen die Kalium-, Natrium-, Barium- und Kupfersalze der beiden *p*-Säuren.

Bei den beiden *o*-Säuren stimmen im Krystallwassergehalt überein:

die Ammoniumsalze . . . . .	wasserfrei,
» Kaliumsalze . . . . .	» ,
» Silbersalze . . . . .	» ,
» Kupfersalze . . . . .	mit 6 H <sub>2</sub> O,
» Kobaltsalze . . . . .	» 5 » .

Keine Übereinstimmung im Krystallwassergehalt zeigen die Natrium-, Barium-, Magnesium-, Zink- und Nickelsalze der beiden *o* Säuren.

Von all diesen vierzig Salzen sind nur die Krystalle des *p*-xylo-sulfosauren Natriums gemessen worden<sup>1)</sup>. Sicher sind noch viele andere Salze der vier Säuren ein geeignetes Material zur Herstellung meßbarer Krystalle. Auch ohne derartige Messungen wird man wohl annehmen dürfen, daß die Salzpaare der *p*- und die der *o*-Säuren mit demselben Krystallwassergehalt isomorph sind.

## 210. Richard Anschütz: Über ein neues Disalicylid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 25. August 1919.)

Kurze Zeit vor Beginn des Weltkrieges hatte ich mit meinem damaligen Assistenten, Hrn. cand. chem. Engelbert Rhodius<sup>2)</sup>, das Verhalten der Acetyl-thiosalicylsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck untersucht und dabei folgende Verbindungen erhalten<sup>3)</sup>:

Phenyldisulfid,  $(C_6H_5)_2S_2$ , Schmp. 60–61°.

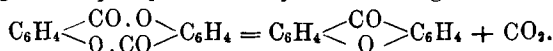
Dithiosalicylid,  $[S.C_6H_4.CO]_2$ , Schmp. 173°.

Dibenzothiophthen,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{S.C} \\ \vdots \\ \text{C.S} \end{matrix} C_6H_4$  oder  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{S.C.S} \\ \vdots \\ \text{C} \end{matrix} C_6H_4$ ,

Schmp. 216°.

Wir hatten ferner gefunden, daß das Dithiosalicylid beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Thio-xanthon übergeht, und beschlossen, das Aspirin ebenfalls der Destillation unter vermindertem Druck zu unterwerfen. Denn die Bildung des Thio-xanthons aus Acetyl-thiosalicylsäure entspricht der Bildung des Xanthons oder Diphenylenketonoxys aus Salicylsäure und Essigsäure-anhydrid durch Destillation unter gewöhnlichem Druck, die W. H. Perkin sen.<sup>4)</sup> auffand, bei dem Versuch, auf diesem Wege das Salicylsäure-anhydrid,

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \vdots \\ \text{O} \end{matrix}$ , zu gewinnen. Perkin nimmt dabei die Bildung von Salicylid als Zwischenprodukt an und drückt demgemäß die Entstehung des Diphenylenketonoxys durch folgende Gleichung aus:



<sup>1)</sup> C. 1903, II. 1051.

<sup>2)</sup> Am 7. September 1916 erlitt Engelbert Rhodius, Leutnant im Feld-Artill.-Regt. 264, in Galizien den Heldentod, als er bei einem Angriff der Russen das Feuer seiner Batterie leitete.

<sup>3)</sup> B. 47, 2733 [1914].

<sup>4)</sup> B. 16, 339 [1883].