

Nur die wahre Fluth von Untersuchungen, die in neuester Zeit über die Gährungsalkohole erschienen sind, hat uns veranlaßt, der Gesellschaft eine so unfertige Arbeit vorzulegen und wir werden uns daher erlauben, dieselbe sobald als möglich in ihren einzelnen Theilen abgeschlossen mitzutheilen.

Dass es uns gelungen, ein so großes Material in verhältnismässig kurzer Zeit so weit zu sichten, verdanken wir der überaus freundlichen Unterstützung unseres hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. Hofmann. Wir sagen ihm dafür unsren besten Dank. Es ist uns ferner eine angenehme Pflicht, den HH. Kahlbaum und Schade, welche uns die untersuchten Producte zur Verfügung stellten, sowie dem Herrn Schering, der die ersten Fractionen des Vorlaufs in seiner Fabrik ausführen liess, an dieser Stelle unsren Dank auszusprechen.

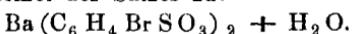
145. B. Genz: Zur Geschichte der Monobrombenzolsulfosäure.
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Ueber die Monobrombenzolsulfosäure liegen bis jetzt nur ganz wenige Angaben vor. Diese Säure ist von Couper*) dargestellt worden und zwar durch Behandlung von Monobrombenzol mit rauchender Schwefelsäure. Ich habe versucht, diesen oder einen der beiden damit isomeren Körper, welche die Theorie als möglich erscheinen lässt, auf dem umgekehrten Wege zu erhalten. Zu dem Zwecke schlos ich Benzolsulfosäure, Brom und Wasser und zwar je ein Molecul Säure und Brom in Röhren ein, die 4—5 Stunden lang im Oelbade der Temperatur von 150° C. ausgesetzt wurden. In den erkalteten Röhren zeigte sich beim Oeffnen eine nicht unerhebliche Gasentwicklung; in der farblosen oder hellroth gefärbten Flüssigkeit war ein weisslich flockiger Körper, vermischt mit einem braunen, theerartig riechenden Producte, sichtbar. Der Inhalt der Röhren wurde filtrirt und das Filtrat in einer Retorte der Destillation unterworfen. Neben Wasser destillirten Brom, Brombenzol und Bromwasserstoffsäure über. In der Retorte blieb ein brauner, sirupartiger Rückstand, der neben Spuren von Bromwasserstoffsäure viel Schwefelsäure enthielt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt und der Ueberschuss von Blei hierauf durch Schwefelwasserstoff beseitigt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes und Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne setzten sich zerfließliche Krystalle ab, die stark sauer und äußerst hygroskopisch waren. Sie wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit kohlensaurem Barium neutralisiert. Die neu-

*) Couper, Ann. Chem. Pharm., CIV, S. 225.

trale Flüssigkeit enthielt noch Spuren von Brombarium. Zur Beseitigung dieser Verunreinigung wurde die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, wodurch vorwiegend Brombarium in Lösung ging. Der Rückstand wurde alsdann in Wasser gelöst und durch wiederholtes Umkristallisieren schließlich ein reines Bariumsalz erhalten.

Bariumsalz. Dasselbe bildet kleine, weiße warzenförmige Krystallmassen, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, in heißem Alkohol fast unlöslich sind. Während des Trocknens zuerst bei 100, später bei 150° C. verlor es 3,15 p. C. Wasser. Das trockne Salz gab bei der Analyse 22,35 p. C. Barium. Darnach berechnet sich die Formel des Salzes zu:



Kupfersalz. Das Bariumsalz wurde in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Kupfer zersetzt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bariums wurde die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht und durch mehrmaliges Umkristallisieren das Kupfersalz rein erhalten. Es krystallisiert in Blättchen von grünlicher Farbe, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol. Das trockne Salz gab bei der Analyse 12,10 pCt. Kupfer. Aus dieser Zahl folgt für das trockne Salz die Formel:



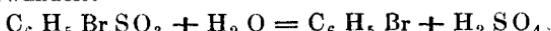
Ammoniumsalz. Dasselbe bildet Blättchen, die etwas schwer löslich in kaltem Wasser sind. Die bis jetzt bei der Analyse erhaltenen Zahlen erlauben noch nicht eine Formel für das Salz aufzustellen.

Säure. Die reine Säure wurde aus dem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Sie bildet, wie oben erwähnt, zerfließliche Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet, die Form von Blättchen zeigen.

Wie aus den eben angeführten Beobachtungen erhellt, wird allerdings die grössere Menge der Benzolsulfosäure unter normalen Substitutionserscheinungen nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}_3 + \text{BrBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{BrSO}_3 + \text{HBr}$$

umgewandelt; unter Abscheiden von Bromwasserstoffsäure entsteht Monobrombenzolsulfosäure, die sich aber unter Mitwirkung der Elemente des Wassers zum Theil in Monobrombenzol und Schwefelsäurehydrat verwandelt:



Ein Theil der Benzolsulfosäure erleidet aber noch eine anderweitige Metamorphose. Es wurde bereits der weißlich braunen Flocken gedacht, welche bei der Reaction als Nebenproduct auftreten. Aus diesen lassen sich zwei krystallinische Körper darstellen, von denen der eine in Alkohol schwerer löslich ist und bei 74,5° C. schmilzt.

Nach den wenigen Beobachtungen Couper's über die von ihm erhaltene Monobrombenzolsulfosäure und der Unvollständigkeit meiner

eigenen Untersuchung möchte ich die Frage, ob die beiden auf verschiedene Weise dargestellten Monobrombenzolsulfosäuren identisch oder isomer seien, noch nicht beantworten. Kurz erwähne ich noch, dass die von mir dargestellte Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat nach einem vorläufigen Versuch Resorcin zu geben scheint. Bekanntlich haben die Herren Oppenheim und Vogt*) beim Schmelzen von Monochlorbenzolsulfosäure mit Kalihydrat Resorcin erhalten. Da nun diese chlorhaltige Säure in analoger Weise erhalten wurde, wie Couper's Monobrombenzolsulfosäure, so lässt sich erwarten, dass auch diese durch Schmelzen mit Kalihydrat in Resorcin übergeführt wird und hiernach würde dieselbe identisch mit der von mir dargestellten sein, vorausgesetzt, dass mein vorläufiger Versuch, bei dem ich Resorcin erhalten zu haben glaube, durch die weitere Untersuchung bestätigt wird. Ich beabsichtige diese Arbeit nach den Ferien weiter zu führen und werde nicht ermangeln, der Gesellschaft zur Zeit Bericht über ihre Resultate zu erstatten.

146. A. Welkov: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Cyannaphyls.

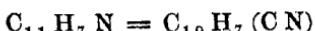
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.)

Im Anschluss an die der Gesellschaft früher mitgetheilten Untersuchungen von Hrn. Prof. Hofmann**) über das Amidobenzonitril und von Dr. Czumpelik***) über das Amidocumonitril, habe ich das entsprechende Amidoderivat des Cyannaphyls dargestellt.

Durch Destillation des naphtalinsulfosauren Bariums mit Cyan-Kalium, erhielt ich zunächst Cyannaphyl, und zwar die den beiden Naphtalinsulfosäuren entsprechenden isomeren Cyanüre, das α Cyannaphyl und das β Cyannaphyl, welche sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen, da ersteres bei 296,5 (Hofmann) letzteres bei 305° (Merz und Mühlhäuser) siedet. Die Trennung lässt sich jedoch durch Alkohol bewerkstelligen, in welchem die minder leicht schmelzbare Modification schwerer löslich ist. Was die Eigenschaften beider Cyanüre anlangt, so habe ich den von den Entdeckern derselben beschriebenen Beobachtungen nichts Neues hinzuzufügen. Das α Cyanür habe ich analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

0,238 Gramm Substanz gaben 0,021 Grm. = 8,83 p. C. Stickstoff.

Die Formel



verlangt 9,15 p. C. Stickstoff.

*) Oppenheim u. Vogt, Ann. Chem. u. Pharm. VI. Supplementband, S. 376.

**) Hofmann, Berichte I., S. 195.

***) Czumpelik, Berichte II., S. 185.