

Ausbeute an Protocatechusäure benützt. Auch die Farbenreactionen, welche unsere Sulfosäure mit Eisenchlorid und Alkalien zeigt, sind denen, welche Protocatechusäure unter diesen Umständen gibt, zum Verwechseln ähnlich, und man weiss, dass diese Färbungen von der relativen Stellung der Hydroxyle zu einander und zu anderen Resten bedingt sind. Alle diese Beobachtungen, zusammengehalten mit der stets constatirten Bildung von Brenzcatechin, lassen die Vermuthung wohl als gerechtfertigt erscheinen, dass die neue Verbindung als Brenzcatechinmonosulfosäure angesprochen werden kann, in der die  $\text{SHO}_3$ -Gruppe den Hydroxylen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt, wie die  $\text{COOH}$ -Gruppe in der Protocatechusäure (1. 3. 4).

Die von Senhofer beschriebene Dihydroxylbenzolmonosulfosäure ist dagegen wohl als symmetrische Resorcinmonosulfosäure anzusehen.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

### 308. V. Tedeschi: Ueber Resorcindisulfosäure.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 3. April 1879.]  
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, eine Verbindung von der Formel  $\text{C}_6(\text{SHO}_3)_4(\text{OH})_2$  nach dem von Barth und Senhofer angegebenen Verfahren zu erhalten, habe ich zunächst Resorcindisulfosäure dargestellt, um diese dann weiter durch  $\text{SHO}_3$  zu substituiren, da nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, häufig die Einführung mehrerer Sulfogruppen nach einander in verschiedenen Operationen leichter gelingt, als auf einmal. Inzwischen erschien eine vorläufige Mittheilung von Hrn. H. Fischer<sup>1)</sup>, der sich mit dem Gegenstande ebenfalls beschäftigte, und ich habe deshalb vorläufig auf die Weiterführung dieser Untersuchung verzichtet.

Im Nachfolgenden gebe ich kurz die bisher gewonnenen Resultate, welche, weil sie einige Verschiedenheiten von denen zeigen, die Piccard und Humbert erhielten, vielleicht der Mittheilung werth sind. Die genannten Chemiker haben bekanntlich zuerst gezeigt, dass bei Einwirkung von heisser, englischer Schwefelsäure auf Resorcin eine wohlcharakterisirte Disulfosäure entsteht, von der sie namentlich ein äusserst schwerlösliches, basisches Bariumsalz beschreiben.

Ich verfuhr zur Darstellung etwas anders, indem ich 1 Theil Resorcin in 2 Theile eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid eintrug. Die Masse erwärmt sich dabei ziemlich stark, wird röthlich, dann bräunlich gelb und erstarrt bald

<sup>1)</sup> Akadem. Anz. No. VII, 1879, S. 76.

darauf zu einem harten, grau- oder röthlichgelben, krystallinischen Kuchen. Bei einzelnen Vorversuchen hatte ich einen bedeutenden Ueberschuss an Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid angewendet, in der Hoffnung, vielleicht sofort zu einer höheren Sulfosäure zu gelangen. Da sich aber unter diesen Verhältnissen stets nur das zweifach substituirte Produkt bildet, habe ich die oben angeführten Mengenverhältnisse gewählt, um einen Ueberschuss an Schwefelsäure möglichst zu vermeiden. Das Reactionsprodukt wurde in Wasser gelöst, mit Aether geschüttelt, um Spuren von noch vorhandenem Resorcin zu entfernen, und die wässrige Lösung vorsichtig mit Bleicarbonat erwärmt, um die freie Schwefelsäure zu entfernen. Sobald in einer filtrirten Probe durch Chlorbarium kein Niederschlag mehr entsteht, hört man mit dem Zusatz von kohlensaurem Blei auf, filtrirt, entfernt Spuren in Lösung befindlichen Bleies durch Schwefelwasserstoff, diesen durch einen eingeleiteten, raschen Luftstrom, und concentrirt im Vacuum über Schwefelsäure.

Nach langem Stehen scheiden sich, wenn die Flüssigkeit schon syrupdick geworden ist, feine, weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die die Masse ganz erfüllen, ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesslich sind. Sie werden auf porösen Platten rasch getrocknet, und dann sofort wieder über Schwefelsäure gestellt.

Im Exsiccator bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet, enthalten sie noch 2 Moleküle Krystallwasser, welches sie, nicht ohne sich zu zersetzen, entlassen. Erwärmt man sie auf  $100^{\circ}$  oder dampft man ihre wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein, so kann man dann leicht freie Schwefelsäure nachweisen. Die Säure ist auch in Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll rubinrothe Farbenreaction.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SHO_3)_2(OH)_2 + 2H_2O$
C	23.39	23.52
H	3.87	3.26.

Das neutrale Kalisalz wurde erhalten durch genaues Neutralisiren einer wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Kali, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren der noch etwas gefärbten Krystalle unter Zusatz von Thierkohle. Breite, prismatische Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth, wie die freie Säure.

Das Salz enthält lufttrocken ein Molekül Krystallwasser, das bei  $100^{\circ}$  nur zum geringsten Theile, vollständig bei  $130^{\circ}$  entweicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SKO_3)_2(OH)_2$
C	20.77	20.81
H	1.46	1.16
K	22.72	22.54
S	18.35	18.50.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SKO_3)_2(OH)_2 + H_2O$
$H_2O$	4.87	4.94.

Neutrales Barytsalz, dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Bariumcarbonat, Filtriren und Eindampfen zur Krystallisation. Nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle farblose Nadeln, die wahrscheinlich 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, das bei  $120^\circ$  entweicht.

In Wasser ist es, wie aus seiner Darstellung ersichtlich, ziemlich leicht löslich, Präparate aber, die einige Zeit aufbewahrt waren, lösen sich im Wasser nur mit Hinterlassung einer wenn auch geringen Trübung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SO_3)_2Ba(OH)_2$
C	17.52	17.78
H	1.42	0.99
Ba	34.03	33.90.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SO_3)_2Ba(OH)_2 + 3H_2O$
$H_2O$	12.63	11.77.

Diese Zahlen wurden aus einem Salze erhalten, das circa 24 Stunden an der Luft gelegen hatte. Die Wasserbestimmung eines Salzes, das einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, ergab 9.51 pCt.; für  $2\frac{1}{2}$  Wasser berechnen sich 10.00 pCt.

Die Bildung des von Piccard und Humbert angeführten, unlöslichen, basischen Salzes konnte ich unter den angegebenen Verhältnissen nicht oder nur insofern, als geringe Mengen eines organischen Barytsalzes beim kohlensauren Baryt geblieben waren, beobachten.

Man konnte daraus vielleicht schliessen, dass die beiden Säuren isomer seien, da die genannten Autoren ausdrücklich angegeben, dass ihr basisches Salz, nur mit Carbonaten bereitet, ebenfalls entstehe. Ich habe deshalb Resorsindisulfosäure genau nach ihrem Verfahren dargestellt, dieselbe mit Bariumcarbonat abgesättigt und filtrirt. Im Filtrate waren sehr beträchtliche Mengen eines Barytsalzes gelöst, das sich beim Concentriren auf dem Wasserbade bald krystallinisch ausschied. Ein Theil hatte sich aber als sandiges Pulver am Boden der Schale abgesetzt, und dieser war nun auch in kochendem Wasser sozusagen unlöslich. Die Reaction der Flüssigkeit, frü-

her fast vollkommen neutral, war nach dem Ausfallen des genannten unlöslichen Salzes deutlich sauer, und letzteres war offenbar die basische Verbindung.

Als ich nun aus meiner schön krystallisirten Säure zum Vergleiche neuerdings das Barytsalz in der angeführten Weise darstellte, fand ich zu meinem Erstaunen, dass sie sich genau so wie die von Piccard und Humbert verhielt. Auch hier schieden sich aus dem neutral reagirenden Filtrate hübsche Krystalle und ein sandiges, unlösliches Pulver aus, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annahm.

Das Barytsalz, welches ich zu meinen Analysen verwendet hatte, war nicht aus der krystallisirten Sulfosäure, sondern aus der verdünnten Lösung derselben, wie sie nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes resultirt, dargestellt worden. Hierin konnte also der einzige Unterschied liegen.

Als ich nun dieses Salz wieder in Wasser löste, zur Vorsicht mit etwas Bariumcarbonat aufkochte und das Filtrat eindampfte, konnte ich aber die Ausscheidung geringer Mengen des schwerlöslichen Pulvers ebenfalls bemerken.

Durch diese Beobachtungen war die Annahme, dass es sich um zwei isomere Disulfosäuren handle, mehr als zweifelhaft geworden, wenn man auch von vornherein vielleicht denken konnte, es liege ein ähnlicher Fall vor wie bei den isomeren Phenolmonosulfosäuren, von denen die Ortho- ja so leicht durch gelindes Erwärmen in die Paraverbindung übergeht. Da das Kalisalz meiner Säure ziemlich leicht in messbaren Formen zu erhalten war, so habe ich dasselbe nochmals aus der mit sorgfältiger Vermeidung jeder Erwärmung dargestellten, verdünnten Resorcindisulfosäurelösung bereitet und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Ferner habe ich aus der Säure von Piccard und Humbert ebenfalls das Kalisalz erzeugt, um beide Verbindungen krystallographisch vergleichen zu können.

Hr. v. Lang, der die Güte hatte, die betreffenden Bestimmungen auszuführen, theilte gefälligst Folgendes mit:

Beide Salze sind identisch.

System: monoklinisch.

Elemente  $a : b : c = 1.3272 : 1 : 0.6400$ .

$\alpha c = 108^{\circ} 42'$ .

Beobachtete Formen: 100, 101, 110, 011.

Die Krystalle sind verlängert nach der Axe  $c$ .

Ich will noch bemerken, dass in keinem der erwähnten neutralen Barytsalze durch Chlorbarium irgend eine Fällung oder Trübung entsteht, wohl aber jedesmal sofort, wenn man Barytwasser zusetzt.

Ich erwähne auch, dass ich das Kalk- und Natronsalz meiner Säure dargestellt habe, welche beide gut krystallisirte Verbindungen sind.

Endlich habe ich auch die Einwirkung von schmelzendem Kali und Natron auf meine Sulfosäure untersucht.

Die Kalischmelze verläuft unter den gewöhnlichen Erscheinungen, die Masse färbt sich kaum gelb, und wenn eine Probe beim Ansäuern reichlich schwefelige Säure entwickelt, unterbricht man und trägt sie nach dem Auskühlen in verdünnte Schwefelsäure ein. Der ätherische Auszug der Lösung setzt nach dem Verdampfen des Aethers bald Krystalle ab, die durch Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren mit Thierkohle farblos erhalten werden, alle Reactionen des Phloroglucins, sowie den Schmelzpunkt desselben zeigten und bei 100° getrocknet 22.41 pCt. Wasser verloren.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56.83	57.14
H	4.69	4.76.

Die Menge des erhaltenen Phloroglucins ist nicht bedeutend, und es verdankt seine Entstehung keiner glatten Reaction, da jedenfalls auch Rücksubstitution von Wasserstoff eingetreten sein musste.

Neben dem Phloroglucin bildet sich auch etwas eines durch Bleizucker fählbaren Körpers, der aber, aus dem Bleisalze abgeschieden, nur in Form brauner, amorpher Flocken und Häute, zur weiteren Untersuchung nicht einladend, erhalten wurde.

Die Natronschmelze ergab ein noch ungünstigeres Resultat. In den ätherischen Auszug gingen nur sehr geringe Quantitäten von organischer Substanz über, in der qualitativ Phloroglucin nachgewiesen werden konnte.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

### 309. Charles John Bell: Ueber die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eins der interessantesten Probleme aus der Zuckerchemie ist die Erklärung der Isomerie des Mannits und des Dulcits. Erlenmeyer und Wanklyn<sup>1)</sup> und später Otto Hecht<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass beide Zuckerarten dasselbe Hexyljodür liefern und daher von demselben Kohlenwasserstoff abstammen. Andererseits ist bekannt, dass Dulcit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135, 129.

<sup>2)</sup> Dasselbst 165, 146.