

LIX. Ueber Nitrooxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure;

von *H. Kolbe* und *F. Gauhe*.

Es ist uns nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen, Untersalpetersäure und Chlor direct in die Oxyphenylschwefelsäure einzuführen. Zu unseren Versuchen diente das wasserfreie trockene Kalisalz der Oxyphenylschwefelsäure, zu dessen Darstellung wir unmittelbar das Rohproduct verwandten, welches man durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und krystallisirter Phenylsäure auf 100° C. erhält, und welches nach dem Erkalten eine feste krystallinische Masse bildet.

Zur Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's wurde ein Gewichtstheil des trockenen fein gepulverten Kalisalzes mit der gleichen Gewichtsmenge Kalisalpeter innig zusammengerieben und das Gemisch in einer geräumigen Porcellanschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, welche eben so viel englische Schwefelsäure enthält als das Gewicht des Salpeters beträgt, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt. Das Ganze wird gut durchgerührt und in der Schale auf einem Gasofen so lange erhitzt, bis eine Gasentwicklung beginnt. Die Schale wird dann vom Feuer genommen und die Reaction beendigt sich in kurzer Zeit von selbst, wobei verhältnißmäfsig nur wenig rothe Dämpfe von Untersalpetersäure auftreten.

Gleich zu Anfang der Einwirkung scheidet sich eine gelbe krystallinische Substanz aus, deren Menge mehr und mehr zunimmt, so dafs zuletzt das Ganze in eine gelbe breiige Masse verwandelt ist. Diese gelben Krystalle sind mononitrooxyphenylschwefelsaures Kali. Da dieses Salz in

Wasser viel weniger löslich ist als Salpeter und schwefelsaures Kali, so gelingt es leicht, dasselbe nach Behandlung mit absolutem Alkohol oder Aether, zur Entfernung der beigemengten öligen Nitrophenylsäure, durch wiederholtes Umkrystallisiren rein zu erhalten.

Obwohl bei obiger Darstellung so viel Salpeter und Schwefelsäure angewandt ist, daß die Oxyphenylschwefelsäure in Dinitrooxyphenylschwefelsäure hätte verwandelt werden können, so entsteht doch nur die Mononitrosäure. Bei Anwendung von weniger Salpeter wird die Ausbeute an jenem nitrirten Kalisalze geringer. Obige Verhältnisse sind durch zahlreiche Versuche als die günstigsten ermittelt worden.

Hierbei ist ferner zu beachten, daß die Oxyphenylschwefelsäure, deren Kalisalz zur Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's dienen soll, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitet sein muß. Wenn man das Gemisch von Phenylsäure und Schwefelsäure nicht längere Zeit auf 100° C. erhitzt, sondern die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete rohe flüssige Oxyphenylschwefelsäure verwendet und durch das Bleisalz in ihr Kalisalz überführt, so erhält man daraus, wie unlängst Herr Armstrong im hiesigen Laboratorium gefunden hat, bei Behandlung mit Salpeter und Schwefelsäure statt des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit, woraus sich nur äußerst wenig nitrooxyphenylschwefelsaures Kali absetzt; ein weiterer Beweis für die Annahme, daß Phenylsäure und Schwefelsäure je nach Umständen zwei isomere verschiedene Sulfo-säuren liefern.

Das reine Kalisalz krystallisirt in gelben sternförmig gruppirten Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3465 Grm. desselben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,352 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

0,3045 Grm. gaben 0,281 schwefelsauren Baryt.

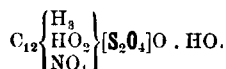
0,3345 Grm. gaben 0,1145 schwefelsaures Kali.

0,7995 Grm. lieferten 34,6 CC. Stickgas von 0° C. unter 760^{mm} Druck.

Die Formel $C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ HO_2 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} [S_2O_4]O \cdot KO$

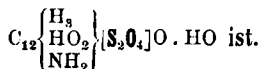
	verlangt		Gefunden
C_{12}	72	28,0	27,7
H_4	4	1,6	1,9
N	14	5,4	5,4
S_2	32	12,5	12,7
K	39	15,2	15,2
O_{12}	96	37,3	—
		100,0.	

Nitrooxyphenylschwefelsäure,



Die freie Säure wird durch Behandeln des Kalisalzes mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol erhalten. Sie scheidet sich nach dem Verdampfen des Alkohols, zuletzt im Exsiccator, in farblosen kurzen, wetzsteinförmigen Krystallen ab, die an der Luft unter Wasseranziehung zerfließen.

Mit Schwefelammonium behandelt verwandelt sie sich in eine weiße, schwer krystallisirbare, beim Abdampfen an der Luft unter theilweiser Zersetzung sich braunroth färbende Substanz, welche wahrscheinlich die Amidosäure



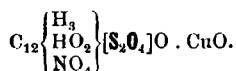
Die Nitrooxyphenylschwefelsäure giebt, wie die analog constituirte Salicylsäure und Milchsäure, zwei Reihen von Salzen, deren eine nach der allgemeinen Formel :

$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ RO_2 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} [S_2O_4]O \cdot RO$, die andere nach der Formel

$C_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} H_3 \\ HO_2 \\ NO_4 \end{smallmatrix} \right\} [S_2O_4]O \cdot RO$ zusammengesetzt ist. Salze der ersten

Reihe krystallisiren aus den neutralen oder alkalischen Lösungen, die der zweiten Reihe aus sauren Flüssigkeiten.

Nitrooxyphenylschwefelsaures Kupferoxyd,



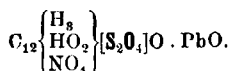
Dieses Salz wird erhalten durch Erhitzen von gefällttem Kupferoxyd mit überschüssiger Nitrooxyphenylschwefelsäure; es hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als gelbgrüne, schwer und undeutlich krystallisirende Masse.

0,3290 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0540 Grm. im Wasserstoffstrom geglühtes Kupfersulfür.

Nach obiger Formel

	berechnet	gefunden
Cu	12,7	13,1

Nitrooxyphenylschwefelsaures Bleioxyd,

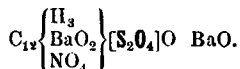


Man erhält diese Verbindung analog der vorigen durch Kochen von kohlen-saurem Bleioxyd mit überschüssiger Nitrooxyphenylschwefelsäure. Sie krystallisirt in kurzen dicken gelben Nadeln. Dieses Salz wird indessen beim Eindampfen leicht basisch, weshalb die Analyse stets einen Ueberschufs an Bleioxyd ergibt.

0,2550 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, lieferten 0,1350 schwefelsaures Bleioxyd.

	Berechnet	Gefunden
Pb	32,2	36,1

Das 2 Aequivalente Blei enthaltende Salz verlangt einen Bleigehalt von 49 pC.

Baryumnitrooxyphenylschwefelsaurer Baryt,

Man erhält diese Verbindung sowohl durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt, als auch durch Neutralisiren der freien Säure mit Aetzbaryt und Fällern des Barytüberschusses mit Kohlensäure. Es hinterbleibt beim Abdampfen in orangerothern kleinen undeutlichen Krystallen, die ihr Krystallwasser beim Trocknen sehr schwer verlieren.

0,2560 Grm. des bei 170 bis 180° C. getrockneten Salzes gaben
0,1670 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	38,7	38,4

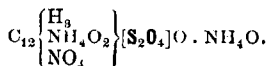
Die bei 100° C. getrocknete Verbindung enthält noch 4 Aequivalente Krystallwasser. Denn :

I. 0,2505 Grm. dieser Substanz gaben 0,1490 schwefelsauren Baryt.

II. 0,2680 Grm. Substanz gaben ferner 0,1700 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $\text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{BaO}_2 \\ \text{NO}_4 \end{array} \right\} [\text{S}_2\text{O}_4]\text{O} \cdot \text{BaO} + 4 \text{ aq.}$

		Gefunden	
	verlangt	I.	II.
Ba	35,1	35,0	35,0

Ammoniumnitrooxyphenylschwefelsaures Ammoniak,

Versetzt man eine wässrige Lösung der freien Nitrooxyphenylschwefelsäure mit überschüssigem Ammoniak, so krystallisirt diese Verbindung beim Eindampfen der Lösung in bräunlichgelben Prismen aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,2800 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben beim Auflösen mit Salzsäure und Abdampfen mit Platinchlorid
0,2130 Platin aus Ammoniumplatinchlorid.

	Verlangt	Gefunden
NH ₄	14,2	13,9

Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Man erhält das Kalisalz dieser Säure leicht durch ein ähnliches Verfahren, wie vorhin bei der Darstellung des nitrooxyphenylschwefelsauren Kali's vorgeschrieben ist. Zehn Gewichtstheile des trockenen Kalisalzes der auf oben angegebene Weise bereiteten rohen Oxyphenylschwefelsäure werden mit 3 Theilen chlorsauren Kali's innig gemengt, und die Mischung in einer Porcellanschale mit 22 Theilen roher käuflicher Salzsäure unter Umrühren übergossen. Es erfolgt bald eine Reaction, ohne dafs man nöthig hat, das Gefäfs zu erwärmen, und nach kurzer Zeit hat sich die Flüssigkeit in eine breiartige Krystallmasse verwandelt. Bei Anwendung gröfserer Mengen, sowie bei zu lebhafter Reaction mufs diese durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser gemäfsigt werden.

Zur Reindarstellung des Salzes wird die durch Filtriren von der Mutterlauge möglichst befreite Krystallmasse zuerst mit etwas absolutem Alkohol oder Aether gewaschen, um beigemengte Chlorphenylsäuren zu trennen, und hernach aus heifsem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Aus der ersten Mutterlauge läfst sich durch Eindampfen und weitere gleiche Behandlung des auskrystallisirten Salzes noch mehr gewinnen.

Dieses *dichloroxyphenylschwefelsaure Kali*

$C_{12} \left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ HO_2 \\ Cl_2 \end{array} \right\} [S_2O_4]O.KO$ krystallisirt in weifsen glänzenden Schuppen, ist in heifsem Wasser leicht, weniger in kaltem Wasser löslich.

0,2885 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 0,297 Chlorsilber. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des

überschüssigen Silbers mit Salzsäure versetzt, filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt. Hierbei wurden 0,2410 schwefelsaurer Baryt erhalten.

0,3710 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,3485 Kohlensäure und 0,041 Wasser.

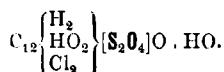
0,2385 Grm. Substanz gaben 0,072 schwefelsaures Kali.

0,3195 Grm. gaben 0,099 schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

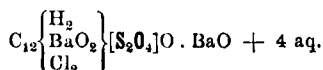
	Verlangt		Gefunden	
C ₁₂	72	25,6	25,6	—
H ₃	3	1,1	1,2	—
Cl ₂	71	25,3	25,5	—
S ₂	32	11,4	11,5	—
K	39	13,9	13,6	13,9
O ₈	64	22,7	—	—
	281	100,0.		

Dichloroxyphenylschwefelsäure,



Wir haben sie aus dem Kalisalze auf dieselbe Weise, wie oben die Nitrooxyphenylschwefelsäure, dargestellt. Sie krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen rhombischen Tafeln oder Säulen, und zerfließt an der Luft leicht unter Anziehung von Wasser. Sie giebt gleich der Nitrooxyphenylschwefelsäure zwei Reihen von Salzen, aus sauren Lösungen solche mit einem Aequivalent Metall und aus neutralen Lösungen solche, welche zwei Aequivalent Metall enthalten.

Baryumdichloroxyphenylschwefelsaurer Baryt,



Entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure mit Barytwasser. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und die heifs filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen hinreichend concentrirt ist, setzt sich jenes Salz in weissen Krystallkrusten ab.

0,3665 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,207 schwefelsauren Baryt, 33,2 pC. Baryum entsprechend. Obige Formel verlangt 33,1 pC. Baryum.

Leipzig, im August 1867.

Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure; von *Carl Glaser*.

Zweite Abhandlung.

(Am 5. Juni 1867 der belgischen Academie mitgeteilt.)

In einer ersten Abhandlung über denselben Gegenstand*) habe ich, unter Vorausschickung der theoretischen Gesichtspunkte, die mich bei diesen Untersuchungen leiteten, einige neue Abkömmlinge der Zimmtsäure beschrieben. Es wurde daselbst die Bildung zweier isomeren Phenylmonobromacrylsäuren durch Entziehung von Bromwasserstoff aus dem Bibromid der Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) nachgewiesen, sowie die Reactionen erwähnt, die bei Einwirkung des Broms auf die Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) stattfinden; je nach den dabei angewendeten Gewichts- und Temperaturverhältnissen wurden mono- und bigebromte Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure erhalten, oder aber eine Rückbildung dieser letzteren Säure in Phenylacrylsäure beobachtet.

Ich habe in Nachfolgendem die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen über die Zimmtsäure niedergelegt. Durch Addition von unterchloriger und unterbromiger Säure zu der ungesättigten Phenylacrylsäure konnte dieselbe in substituirt *Phenylmilchsäuren* umgewandelt werden; durch

*) Diese *Annalen* CXLIII, 325.