©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5. Über die Sulfoxybenzoësäure.

Von **Carl Senhofer.**

Die Sulfoxybenzoësäure war bisher noch nicht rein dargestellt worden. In seinen Untersuchungen über die Oxybenzoësäure [1]) hat Prof. Barth derselben Erwähnung gethan als Zwischenglied bei der Überführung der Oxybenzoësäure in Protokatechusäure, und auf seine Veranlassung habe ich nachstehende Versuche zu ihrer Reindarstellung unternommen, sowie einige Salze derselben analysirt.

Dem Verfahren zur Bereitung der Sulfoxybenzoësäure habe ich wenig Neues mehr hinzuzufügen. Die Dämpfe wasserfreier Schwefelsäure wurden in einen Kolben geleitet, der ganz reine, mehrmals umkrystallisirte, dann zerriebene und getrocknete Oxybenzoësäure enthielt [2]). Die Vorlage wurde nicht gekühlt, so daß die Temperatur darin circa 100° erreichte.

---

[1]) Anal. Bd. 148, S. 30.

[2]) In der soeben citirten Abhandlung hat Prof. Barth eines Körpers von rother Eisenreaction Erwähnung gethan, der aus den Mutterlaugen der Oxybenzoësäure durch Blei gefällt werden kann. —

In der Absicht die Natur dieses Körpers zu erforschen habe ich eine beträchtliche Quantität von solchen Mutterlaugen, die bei Gelegenheit einer neuerlichen Darstellung von größeren Mengen Oxybenzoësäure erhalten wurden, in dieser Richtung verarbeitet.

Die rohe Oxybenzoësäure, wie sie nach dem Ausschütteln der Sulfobenzoë säureschmelze mit Äther und nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt, wurde 6—7mal umkrystallisirt, bis die Mutterlaugen der letzten Krystallisation keine rothe Färbung mit Eisenchlorid mehr zeigten, darauf alle Mutterlaugen vereinigt und mit Bleizucker gefällt, der entstandene bläulich graue Niederschlag abfiltrirt und einstweilen aufgehoben. *a.* Das Filtrat wurde entbleit, zur Verjagung der freigewordenen Essigsäure bis zur Trockene verdampft, in Wasser aufgenommen, und die Lösung, die noch eine rothe Eisenreaction gab, neuerdings mit Blei gefällt. Die freiwerdende Essigsäure löst nämlich nicht unbeträchtliche Mengen des Bleisalzes wieder auf. Der Niederschlag wurde wieder abfiltrirt mit dem ersterhaltenen vereinigt und das Filtrat nach dem Entbleien wieder Trockene gebracht. Die ganze Operation wurde 4mal wiederholt. Die nunmehr

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Einwirkung geht anfangs ziemlich rasch vor sich, die Masse wird von oben nach unten braun und zähe, schließt aber allmählig die noch unzersetzte Oxybenzoësäure so ein, daß es nur schwierig gelingt, die Reste der letztern zu zersetzen.

---

vom Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit gab nach dem Entfernen des überschüssig gelösten Bleies mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction.

Die von jetzt an auf obige Weise erhaltenen neuen Bleifällungen (die Operation mußte 4mal wiederholt werden, bis keine Fällung mehr entstand) wurden für sich gesammelt. *b*.

Beide verschiedenen Bleisalze wurden für sich mit heißem Wasser angerührt und bei 100° mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Flüssigkeit, durch Zersetzung von *a* erhalten, lieferte schon bei geringer Concentration eine gelbliche gelatinirende Substanz, schwer löslich in Wasser. Diese wurde filtrirt mehrmals in Wasser aufgenommen und wieder sich ausscheiden gelassen.

Beim Trocknen schwindet ihr Volum sehr beträchtlich und ihre Farbe wird dunkler.

Sie ist vollkommen amorph. Ihr Schmelzpunkt liegt über 250°, derselbe konnte wegen schon beginnender Zersetzung nicht genau bestimmt werden.

Bei der Analyse gab sie Zahlen, die zwischen denen der Oxybenzoësäure und der Dioxybenzoësäure lagen.

Beim Destilliren für sich scheint ein Theil unverändert überzugehen, wie die rothe Eisenreaction des Destillates zeigte, während ein anderer Theil verkohlt.

Die geringe Menge derselben (aus 1 Pfund Benzoësäure 1 Gramm Substanz) verhinderte eine weitere Untersuchung. Über die Constitution dieses Körpers, auf dessen procentische Zusammensetzung sich kaum eine Formel ausrechnen läßt, die nach seiner Entstehung durch eine Gleichung gerechtfertigt werden kann, kann man sich vielleicht eine Vorstellung machen, wenn man denselben als ein intermediäres Product zwischen Oxy- und Dioxybenzoësäure ansieht, entstanden durch moleculare Umwandlung oder eine Accumulation des Molecüls, ähnlich vielleicht wie dies bei der Veränderung des Benzaldehyds durch Phosphorsäure (Anal. Bd. 139, Seite 86) der Fall ist, wobei ein amorpher Körper entsteht, der seinem Procentgehalt nach zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoësäure steht.

Das Filtrat, respective die Mutterlaugen, von der ersten Ausscheidung dieser gelatinirenden Substanz lieferten beim Eindampfen einen Syrup von bräunlicher Farbe ohne Spuren von Krystallisation, der ebenfalls eine rothe Eisenreaction gab, und trotz mehrmaligem Auflösen und wieder Eindampfen sich nicht weiter änderte oder Krystallansätze zeigte. Im Wasserbade, zur Entfernung der letzten Antheile Wassers, erwärmt und erweicht er und wird dann in der Kälte fest und brüchig. —

Die Analysen zeigten einen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welcher zwischen dem der Benzoësäure und der Oxybenzoësäure lag.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wenn neue Mengen wasserfreier Schwefelsäure keine merkliche Einwirkung mehr zeigen, wird die ganze Masse, bestehend aus gebildeter Sulfoxybenzoësäure, unzersetzter Oxybenzoësäure und überschüssiger Schwefelsäure, vorsichtig mit dem 10—12fachen Volumen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit erhält dabei eine entschiedene grünbraune Farbe.

Durch oftmaliges Ausschütteln mit Äther entfernt man die Oxybenzoësäure. Zur Entfernung der Schwefelsäure wurde zuerst mit kohlensaurem Baryt gekocht, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und im Filtrat der gelöste Baryt möglichst genau wieder mit Schwefelsäure ausgefällt; doch erwies sich diese Methode als nicht geeignet zur Darstellung der freien Säure, da dieselbe sich stets stark aschenhältig zeigte. Ein besseres, wenn gleich auch nicht vollkommen entsprechendes Resultat erzielt man dadurch, daß man die Schwefel-

---

Über seine Constitution kann man eine der früher entwickelten ähnliche Ansicht haben, wornach er ein intermediäres Product zwischen den genannten beiden Säuren wäre.

Die früher mit *b* bezeichneten Bleisalze, bedeutend geringer an Quantität als die vorigen, gaben nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates Krystalle, die umkrystallisirt ganz die Formen der Protocatechusäure zeigten, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Farbenreaction gaben, die auf Zusatz von Soda zuerst blau dann roth wurde.

Die Verbrennung lieferte in Procenten Kohlenstoff 55·2, Wasserstoff 4·2, Zahlen, die sich denen, welche die Protocatechusäure verlangt, sehr nähern und nur eine kleine Verunreinigung mit einer kohlen- und wasserstoffreicheren Substanz (Brenzcatechin) anzeigen.

Die kleine Menge Protocatechusäure verdankt ihre Entstehung offenbar einer Disulfobenzoësäure, und es zeigt sich, daß die Gruppe $SH\Theta_3$ das zweitemal an diejenige Stelle im Benzolkerne tritt, welche bei der bromirten oder jodirten Paraoxybenzoësäure oder Anissäure das Brom oder Jod oder endlich bei der Sulfoanissäure (siehe folgende Notiz) wieder der Schwefelsäurerest einnimmt. Es scheint damit eine Bestätigung des Satzes gegeben, daß gleiche und verwandte Elemente oder Gruppen, wenn sie neuerdings Wasserstoff im Benzolkerne substituiren, stets an einem bestimmten, durch das früher vorhandene Radical bedingten Orte einzutreten geneigt sind. —

Das in der früher citirten Abhandlung von Prof. Barth angegebene Verhalten und die Zusammensetzung des Körpers, den er aus den Mutterlaugen der Oxybenzoësäure erhielt, erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, daß wegen der geringen Quantität Substanz, die zur Verfügung stand, eine Trennung der darin enthaltenen drei Körper, die ohnedies nur in sehr kleiner Menge gebildet werden, nicht wie im vorliegenden Falle ausgeführt werden konnte.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

säure mit einem geringen Überschuß von kohlensaurem Blei ausfällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, den dadurch entstehenden fleischrothen Niederschlag, nachdem er zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter gut ausgewaschen wurde, mit heissem Wasser anrührt und durch mehrere Stunden, während er auf 100° erhitzt wird, einen Strom von Schwefelwasserstoff durchleitet. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist goldgelb und gibt, nachdem man sie im Wasserbade ziemlich stark eingedampft und dann längere Zeit sich selbst überlassen hat, schmutziggelbe Krystallkrusten.

Die so dargestellte Säure enthält noch ziemlich viel Asche, kann aber davon zum größten Theil befreit werden, indem man sie wiederholt gut getrocknet mit einer Mischung von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Äther behandelt, worin sich die reine Substanz, wenn auch schwierig, löst, und die Lösung vom Rückstande abfiltrirt.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure in zeisiggrünen, nadelförmigen Krystallen. Sie wird im unreinen Zustande an der Luft rasch feucht, rein besitzt sie diese Eigenschaft in geringerem Maße. Mit Eisenchlorid gibt sie eine weinrothe Reaction, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron verschwindet.

Durch Bleizucker wird sie nicht gefällt, wohl aber, wie ihre Darstellung zeigt, durch Bleiessig. In Wasser ist sie zerfließlich, Weingeist löst sie ebenfalls sehr leicht, in Äther ist sie fast ganz unlöslich.

Das Wasser verliert sie erst bei 160°.

Die Analyse ergab:

0·2582 Gr. getrocknete Substanz gaben 0·3582 Gr. Kohlensäure und 0·0681 Gr. Wasser,

0·8492 Gr. getrocknete Substanz gaben 0·9008 schwefelsauren Baryt, was der Formel $C_7H_6SO_6$ hinlänglich entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	38·07	37·83
H	2·74	2·93
S	14·69	14·49

Die Bestimmung des Krystallwassers führte zu keinen genügenden Resultaten, da die Substanz zu schwierig lufttrocken zu erhalten ist. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab beim Trocknen einen Wasserverlust, der annähernd $1\frac{1}{2}$ H_2O entspricht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die reine Säure schmilzt bei 208° zu einer schwarzen breiigen Masse.

Zur Controle wurde das Barytsalz analysirt.

Es entspricht getrocknet der Formel $C_7H_4BaSO_6$.

I. 0·2936 Gr. getrocknete Substanz gaben 0·2535 Gr. Kohlensäure und 0·0411 Gr. Wasser.

II. 0·478 Gr. getrocknete Substanz gaben 0·3146 Gr. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
C	23·79	23·58
H	1·13	1·21
S	9·06	8·94
Ba	38·81	38·64

Der Wasserverlust des lufttrockenen Salzes betrug bei 160° in Procenten 20·81 für $4^1/_2$ H_2O berechnet sich 20·36.

Das Barytsalz war aus dem anfangs erwähnten Gemisch von Schwefelsäure und Sulfoxybenzoësäure nach Entfernung der Oxybenzoësäure durch Äther, durch Absättigen desselben mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze erhalten worden.

Es tritt dabei vorübergehend eine rothe Färbung ein, die von Spuren den Baryt verunreinigenden Eisens herrührt und wieder verschwindet, sobald die Flüssigkeit neutral geworden ist.

Der gebildete Niederschlag von kohlen- und schwefelsaurem Baryt wird erst nach wiederholtem Auskochen entfernt, da auch der sulfoxybenzoësaure Baryt ziemlich schwierig löslich ist.

Die abgelaufene Flüssigkeit zeigt eine hellrothgelbe Farbe und gibt beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur anfangs drusig vereinigte kleinere, später größere, gleichmäßiger ausgebildete prismatische Krystalle von mehr weniger röthlicher Farbe.

Zur Reinigung wurden letztere mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat nach einem geringen Ätzbaryt-Zusatz durch Schwefelwasserstoff die Spuren vorhandenen Eisens entfernt, der Schwefelwasserstoff verjagt, der Barytüberschuß durch Kohlensäure beseitigt. Die so erhaltene, fast wasserhelle Flüssigkeit gibt beim Verdunsten schön farblose, durchsichtige, 2—3 Linien lange Krystalle, die an der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Luft bald opak werden und sich dann leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen.

Ihre Lösung gibt gleich der freien Säure eine rothe Eisenreaction, die beim Stehen etwas verblaßt.

Bleisalz. Der durch Fällen der freien Säure mit Bleiessig entstehende fleischrothe Niederschlag ist voluminös, wird beim Stehen unter der Flüssigkeit wenig dichter und trocknet zu einer amorphen, blaßrothen, lockeren Masse ein.

Sein Bleigehalt entspricht der Formel $C_{14}H_6Pb_3S_2O_{12}$, es ist daher ein basisches Salz, worin auch der Hydroxylwasserstoff durch Blei ersetzt ist.

Gefunden 58·59, berechnet 59·08 Pct. Blei.

Cadmiumsalz. Kohlensaures Cadmium in die wässerige kochende Lösung der Säure eingetragen, wird anfangs rasch gelöst, ohne daß sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit ändert. Nachdem das Filtrat stark eingeengt und lange sich selbst überlassen worden war, war es zu strohgelben Warzen eingetrocknet, die unter dem Mikroskop nur Spuren von Krystallisation zeigten. Beim Trocknen wird die Farbe des Salzes etwas dunkler. Im Wasser ist es zerfließlich, und seine Lösung gibt mit Eisenchlorid gleichfalls eine weinrothe Reaction.

Es ist ein saures Salz, das, wie die Cadmiumbestimmung zeigt, getrocknet der Formel $2\ (C_7H_5SO_6)\ Cd$ am nächsten kommt.

0·6125 Gr. getrocknete Substanz gab 0·152 Cadmiumoxyd = 21·98 Pct. Cadmium. Die obige Formel verlangt 20·51.

Die lufttrockene Substanz gab bei 125° getrocknet 12·84 Pct. Wasser. Der Formel $2\ (C_7H_5SO_6)\ Cd + 2H_2O$ entspricht 13·59 Pct.

Wie man aus den Zahlen ersieht, war die Substanz wahrscheinlich mit etwas des neutralen Salzes verunreiniget.

Die Salze der Alkalien zur Analyse darzustellen versuchte ich auf zwei Wegen, einmal durch Absättigung der freien Säure mit kohlensauren Alkalien, dann durch Wechselzersetzung von schwefelsauren Alkalien und dem Barytsalz, doch erhält man beim Eindampfen stets syrupartige Massen, die namentlich im ersteren Falle sich stark bräunten und in keine zur Analyse taugliche Form gebracht werden konnten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Senhofer Karl

Artikel/Article: 5. Über die Sulfoxybenzoesäure. 17-22