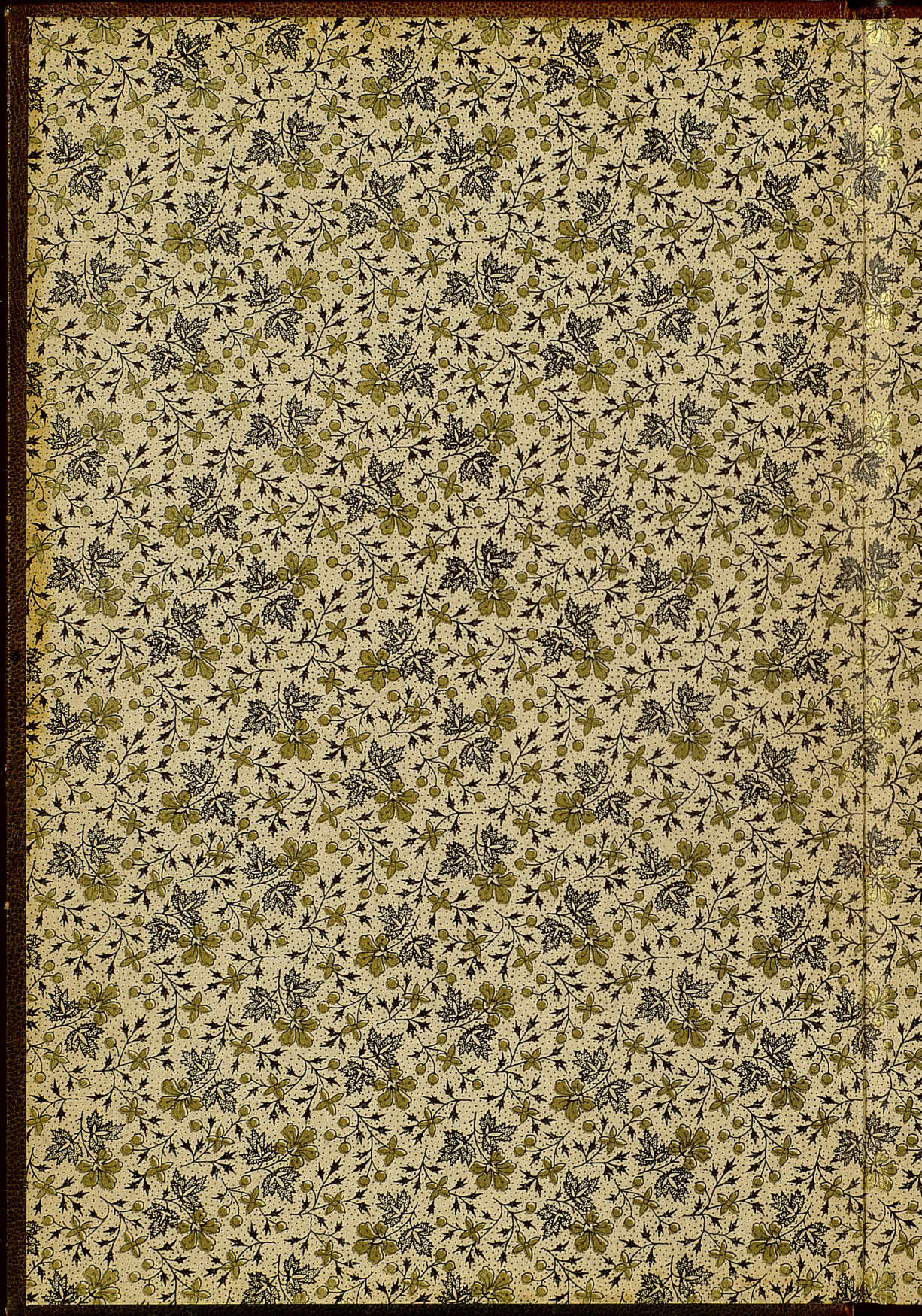


INAUGURAL - DISSERTATION

VON

RUDOLF REISS



IS 5475/116/1

Über die  
**Einwirkung von Alkali-Persulfaten**

auf einige organische Verbindungen.

---

Über neue geschwefelte Dichroïne.

---

**INAUGURAL - DISSERTATION**

Zur Erlangung der Doktorwürde  
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Lausanne vorgelegt

von

**RUDOLF REISS**

von Gut Hechtsberg, badischer Schwarzwald.

---

**LAUSANNE**

Druck von Georges Bridel & Cie.

1898

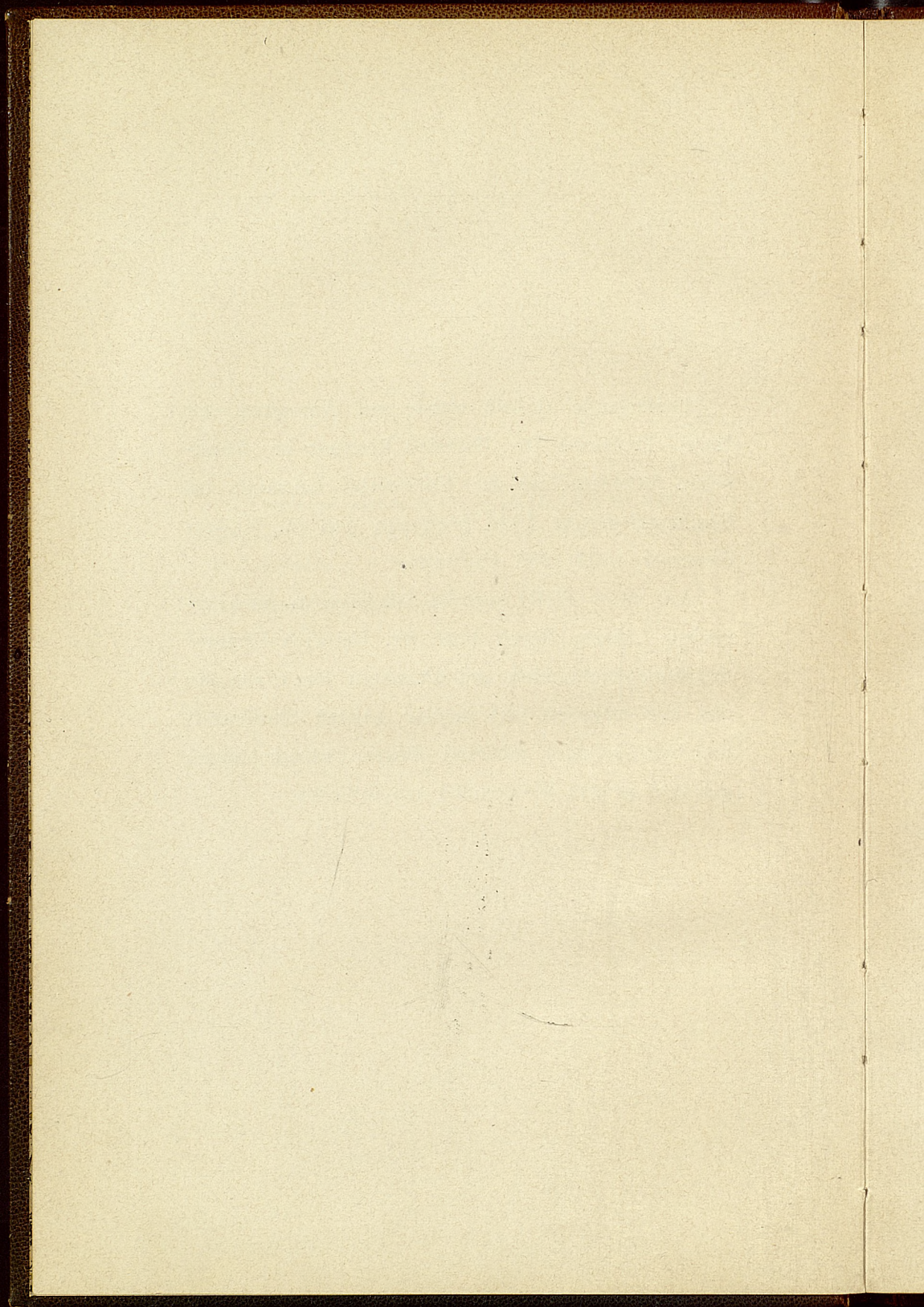
La Faculté des sciences de l'Université de Lausanne a admis la  
dissertation de M. Rudolf Reiss, de Hechtsberg (Bade), et en auto-  
rise l'impression.

Lausanne, le 11 juillet 1898.

Dr H. AMSTEIN,  
Doyen de la Faculté des sciences.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Heinrich Brunner im chemischen Laboratorium der Universität Lausanne im Sommer-Semester 1896 begonnen und im Winter-Semester 1897/1898 vollendet.

An erster Stelle spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Heinrich Brunner meinen aufrichtigsten und wärmsten Dank aus für das mir während fast meiner ganzen Studienzeit und insbesondere während dieser Untersuchungen gezeigte grosse Wohlwollen und Interesse.

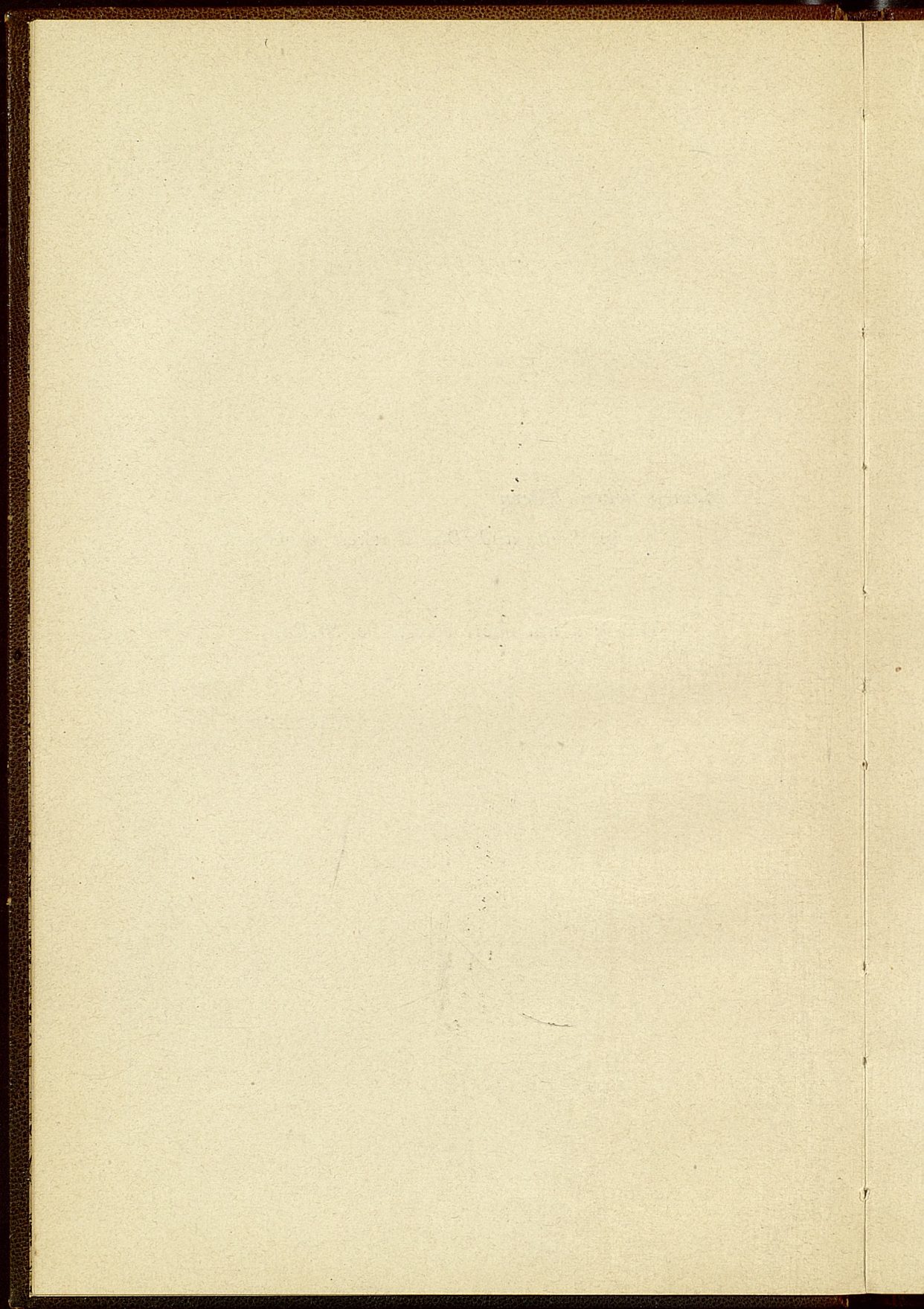


*Meinen lieben Eltern*

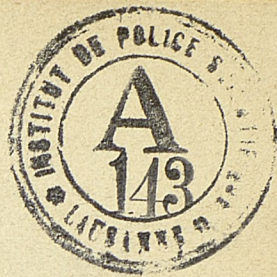
*in Liebe und Dankbarkeit gewidmet*

*Dédiée à ma chère société de Stella.*

*L'AUTEUR.*







(2 ex.)

I

## Über die Einwirkung von Alkali-Persulfaten auf einige organische Verbindungen.

### Einleitung.

Die Entdeckung der Ueberschwefelsäure haben wir Berthelot<sup>1</sup> zu verdanken. Er stellte sie zuerst her, indem er einen elektrischen Strom von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Volumina trockner schwefliger Säure und Sauerstoff einwirken liess. Die erfolgte Reaktion ist dann folgendermassen zu denken



Schwefelsäure verbindet sich unter denselben Bedingungen weder mit Sauerstoff noch mit Ozon. Um diese Einwirkung zu erzielen, tauchte Berthelot<sup>2</sup> den positiven Pol einer galvanischen Batterie von sechs bis acht Bunsenschen Elementen in mässig starke Schwefel-

<sup>1</sup> *Bull. Soc. chim.*, 33, S. 243.

<sup>2</sup> *Compte rendu* 90, S. 266.

säure, die sich in einem porösen Thongefäss befindet, während der negative Pol in das Umhüllungsgefäss, in welchem die poröse Zelle stand und welches mit derselben Säure gefüllt war, eintauchte. Die Versuche wurden mit Säuren verschiedener Konzentration an- gestellt. Die Flüssigkeit wanderte nun durch die poröse Wand hindurch vom positiven zum negativen Pol, so dass das Niveau der Flüssigkeit in der porösen Zelle niedriger wurde. Es diffundierte jedoch mehr Wasser als Säure durch die Wand, so dass schliesslich die innere Flüssigkeit aus einem halben Moleküle Wasser und einem Moleküle Schwefelsäure bestand und der galvanische Strom beinahe aufhörte. Mit der steigenden Konzentration nahm aber auch die Zersetzlichkeit der Ueberschwefelsäure zu und konnte Berthelot deswegen nur immer eine gewisse Menge derselben erhalten.

Das günstigste Resultat erhielt Berthelot mit einem Gemisch von 375 Gr. Schwefelsäure und 850 Gr. Wasser, nämlich 123 Gr. Ueberschwefelsäure pro Liter der Mischung. Endlich konstatierte genannter Forscher, dass bei bestimmter Konzentration der Schwefelsäure ausser Ueberschwefelsäure sich noch Wasserstoffsuperoxyd bildet. Es entsteht hierbei nach Berthelot eine Verbindung aus Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd, die analog derjenigen von  $Ba O_2$  und  $H_2 O_2$  ist; die Bildung derselben beginnt, sobald 4 Moleküle Schwefelsäure auf 4 Moleküle Wasser kommen; wenn die Verdünnung grösser ist, so bildet sich nur Ueberschwefelsäure. Rein bildet diese Säure durchsichtige oft centimeterlange Nadeln.

die sehr den Krystallen von Schwefelsäureanhydrit ähneln; unter Umständen jedoch bleibt sie flüssig oder krystallisiert sehr undeutlich. Die Krystalle zersetzen sich nach einiger Zeit von selbst in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrit. An der Luft zieht sie sehr Wasser an, raucht stark und verwandelt sich in Schwefelsäureanhydrit. In Wasser löst sie sich mit starker Sauerstoffentwicklung. Die Ueberschwefelsäure ist ein starkes Oxydationsmittel, Kaliumjodid, Eisenchlorur, schweflige Säure etc., werden schon in der Kälte oxydiert.

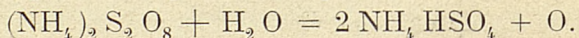
Mendeljew<sup>1</sup> findet den Ausdruck Ueberschwefelsäure nicht richtig gewählt. Da die Ueberschwefelsäure von Berthelct sowohl ihrer Entstehung als auch den ihr eigenen Reaktionen und Eigenschaften nach vollkommen den eigentlichen Hyperoxyden dem  $H_2 O_2$  und  $Ba O_2$  entspricht, so ist die Benennung Ueberschwefelsäure nicht richtig gewählt, was jedoch ganz erklärlich ist, da ja  $Mn O_2$  und  $Pb O_2$ , die durchaus nicht den Charakter eines Hyperoxydes besitzen und Salze bilden, auch Hyperoxyde genannt werden. Richtiger wäre es, letztere Dioxyde zu nennen. Die höchste Oxydationsstufe des Chroms, die blaue Verbindung  $Cr_2 O_7$ , dagegen muss als ein Hyperoxyd des Chroms oder als Chromylhyperoxyd angesehen werden. Will man also der Ueberschwefelsäure eine ihrem Charakter entsprechende Benennung geben, so müsste sie Sulfuryl- oder Schwefelhyperoxyd genannt werden.

<sup>1</sup> B. B. 15, S. 242.

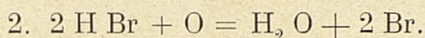
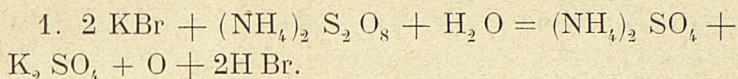
Die stark oxydierende Wirkung der Ueberschwefelsäure würde in der Industrie wohl sehr viel Anwendung finden, wenn die Herstellung der Säure nicht noch verhältnismässig teuer wäre Ihre oxydierende Wirkung ist durch die geringere Sauerstoffabgabe nicht so stark wie die der in der Industrie angewendeten Oxydationsmittel wie Permanganat etc.

Im chemischen Laboratorium der Universität Lausanne liess in letzter Zeit Herr Professor Brunner die verschiedensten Versuche mit den Salzen der Ueberschwefelsäure anstellen. Es gelang mit Hilfe dieser in sehr konzentrierten Lösungen organische Substanzen wie Citronensäure, Apfelsäure etc., vollständig quantitativ zu verbrennen. Die Verbrennungen auf nassem Wege wurden in eigens dazu sinnreich konstruierten Apparaten ausgeführt und ergaben die gefundenen Zahlen in vielen Fällen ein mindestens ebenso gutes Resultat, wie sie bei den Verbrennungen auf gewöhnlichem Wege erzielt wurden. Teilweise konnte allerdings auch eine vollständige Verbrennung der Substanz zu Kohlendioxyd und Wasser nicht bewirkt werden. Mir wurde die Einwirkung des Ammoniumsalzes der Ueberschwefelsäure auf verschiedene organische Körper zum Studium übergeben.

Dieses Salz zersetzt sich beim Erhitzen über 70° in wässriger Lösung in der folgenden Weise



Erhitzt man aber eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat und Chlornatrium, Bromkalium oder Jodkalium, so finden folgende Reaktionen statt :



Bei der Reaktion entsteht also freies Brom, Chlor oder Jod, welche dann, da sie sich in naszierendem Zustande befinden, zum Bromieren etc. irgend eines in der Lösung sich befindenden organischen Körpers dienen können.

Es tritt nicht in allen Fällen bei der Reaktion mit einem organischen Körper einfache Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor, Brom oder Jod ein, sondern in vielen Fällen tritt neben der Chlorierung, Bromierung und Jodierung noch eine Oxydation, ja sogar noch eine Kondensation ein.

Herr Professor Brunner stellte mir die Aufgabe, die Chlorierung, Bromierung und Jodierung verschiedener Substanzen sowohl der Paraffinreihe, als auch der aromatischen Reihe, angehörend zu versuchen.

Bei den Säuren der Fettsäurereihe konnte ich keine Bromierung erzielen. Es wurde allerdings mit sehr stark verdünnten Lösungen gearbeitet, um die Verbrennung der Körper zu vermeiden. Es verbrannte jedoch dennoch ein grosser Teil der angewendeten Substanzen, während der Rest unverändert blieb.

Bei den Oxysäuren der aromatischen Reihe wurde dasselbe negative Resultat erhalten, während die Sulfanilsäure mit Ammoniumpersulfat und Chlornatrium resp. Bromkalium behandelt zu Anilin regeneriert und zu gleicher Zeit chloriert resp. bromiert wurde. Auch

wurde bei dieser Reaktion die allerdings sehr geringe Bildung eines Kondensationsproduktes beobachtet, während dies bei den Säuren der Fettsäurereihe und den Oxysäuren der aromatischen Reihe mit Ausnahme der Salicylsäure nicht der Fall war.

Die Chlorierung, Bromierung und Jodierung eines Phtaleins nämlich des Fluoresceins wurde durch die Reaktion mit Ammoniumpersulfat sehr leicht erreicht. Bei dieser Reaktion wurde je ein Wasserstoffatom von zwei Phenolresten durch ein Atom-Chlor, Brom oder Jod ersetzt. Eine Fluorierung bei Gegenwart von Na Fl. des Fluoresceins auf diesem Wege gelang nicht.

Ausserdem untersuchte ich die Einwirkung des Ammoniumpersulfats allein auf verschiedene Körper. Auch bei diesen Versuchen wurde in starkverdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösungen gearbeitet, um die vollständige Oxydierung der Substanzen zu vermeiden.

Untersucht wurde so die Einwirkung auf Rhodankalium, Phenol, Resorcin, Salicylsäure und Naphtalin.

Bei allen Körpern wurden Kondensationsprodukte erhalten. Bei den einen war die Bildung der Kondensationsprodukte sehr bedeutend, während sie bei den andern so schwach war, dass wegen Mangels an Material von einer Bestimmung derselben durch Analyse abgesehen werden musste.

Bei der Salicylsäure z. B. erhielt ich einen Körper, der sehr viel Aehnlichkeit mit der Gallus- und der Digallussäure hat. Bei allen Versuchen trat eine teilweise Verbrennung der Ausgangssubstanz ein. Vollständig

wurde allerdings keine verbrannt. Auch blieb bei allen Reaktionen ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert, was leicht in den Filtraten, Waschwassern etc., nachgewiesen werden konnte.

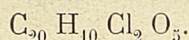
So erhielt ich bei dem Versuch mit Naphtalin einen grossen Teil desselben unverändert wieder, während beim Versuch mit Phenol die Menge des unveränderten Phenols eine verhältnismässig geringe war.

Aus dem vorhergehenden Resumé und noch besser aus den nachfolgenden näheren Beschreibungen der einzelnen Versuche kann man also ersehen, dass eine Chlorierung, Bromierung und Jodierung mit Hilfe des Ammoniumpersulfates möglich ist. Allerdings muss man in den meisten Fällen in starken Verdünnungen arbeiten, da sonst eine vollständige Oxydation der Substanz zu befürchten ist.

Auch kann in einzelnen Fällen, was besonders die Versuche mit Phenol und Salicylsäure beweisen, Ammoniumpersulfat als Kondensationsmittel angewendet werden, jedoch ist fast immer eine gleichzeitige Oxydation mit der Kondensation verbunden. Natürlich muss man dieselbe Vorsichtsmassregel wie beim Chlorieren etc., beobachten.

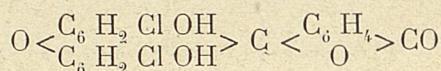
In Folgendem werde ich auf die einzelnen Reaktionen näher eingehen und glaubte ich auch diejenigen mit negativem Erfolge wenigstens kurz der Vollständigkeit halber beschreiben zu müssen.

## Dichlorfluorescein.



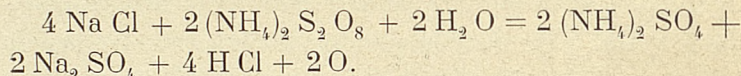
Das von Bæyer hergestellte Dichlorfluorescein wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluorescein gewonnen. In dieser Verbindung sind zwei Hydroxylgruppen durch 2 Atome Chlor ersetzt und kommt ihr die Formel  $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl} \\ \text{C}_6 \text{H}_3 \text{Cl} \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6 \text{H}_4 \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$  zu.

Es gelang mir nun mit Hilfe des Ammoniumpersulfats und Chlornatrium das bis jetzt noch nicht hergestellte Dichlorfluorescein von der Formel

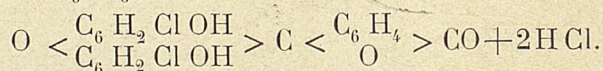
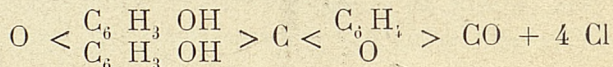


zu gewinnen.

Erhitzt man Ammoniumpersulfat und Chlornatrium in wässriger Lösung, so finden folgende Reaktionen statt:



Dieses naszierende Chlor wurde nun dazu benutzt das Fluorescein zu chlorieren. Es fand dabei dann die folgende Reaktion statt:





Die Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt: 8,4 Gr. Fluoresceïn wurden in einem Mörser mit Wasser fein angerieben und dann 6 Gr. Chlornatrium hinzugefügt. Das Gemisch wurde in ein Becherglas gegeben, zum Sieden unter fortwährendem Umrühren erhitzt und 5,7 Gr. Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung eingetragen. Das Ganze wurde während einer Stunde unter fortwährendem Umrühren erhitzt.

Während der Reaktion trat von Zeit zu Zeit starkes Aufschäumen und schwacher Chlorgeruch ein.

Das so erhaltene Produkt wurde nun auf ein Saugfilter gebracht und mit viel Wasser gewaschen. Das Waschwasser färbte sich schwach gelblich. Zur Reinigung wurde das Produkt mit Ammoniak, in dem es sich mit tiefroter Farbe löst, behandelt und mit Salzsäure ausgefällt, dann wieder in Alkohol, dem etwas Ammoniak zugegeben war, gelöst und wieder mit angesäuertem Wasser ausgefällt. Schliesslich wurde es mit Wasser ausgekocht und auf dem Filter mit viel Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen wurde in der Carius'schen Bombe eine Chlorbestimmung gemacht. Es fand sich jedoch nur 5,46 % Chlor, während die ausgerechnete Chlormenge des Dichlorfluoresceïns 17,5 % beträgt. Entweder war noch viel unverändertes Fluoresceïn vorhanden oder Chlor befand sich nur als Verunreinigung in dem Produkt. Es wurde daher mit dem schon chlorierten Fluoresceïn die Reaktion nochmals wiederholt. Aber auch dieses Mal war noch nicht alles Fluoresceïn chloriert worden, denn die Analyse ergab nur 12,28 % Chlor. Dieselbe Reaktion

wurde noch ein drittes Mal wiederholt und dieses Mal ergab die Analyse folgendes Resultat :

**Analyse.**

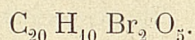
0,1304 Gr. Substanz ergaben 0,0922 Gr. Ag Cl.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ :
17,305 % Cl.	17,5 % Cl.

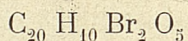
Beim weitem Chlorieren wurde kein Chlor mehr in die Verbindung eingeführt, jedoch fand sich dann Chlor als Verunreinigung bei der Analyse.

Die Ausbeute war fast quantitativ. Aus dieser That-  
sache geht hervor, dass Fluoresceïn mit Hülfe von  
Ammoniumsulfat und Chlornatrium chloriert wer-  
den kann, dass aber der mehr oder weniger gute  
Erfolg der Reaktion von dem möglichst feinen Verteilen  
des Fluoresceïns in Wasser abhängt. Wie weiter  
unten gezeigt werden wird, gelang mir die Bromierung  
des Fluoresceïns am leichtesten.

**Dibromfluoresceïn.**



Das gewöhnliche Dibromfluoresceïn wurde herge-  
stellt durch Vermischen von in Essigsäure suspendiertem  
Fluoresceïn mit einer Lösung von 4 Atomen Brom in  
Eisessig (Bæyer). Mir gelang es nun durch die der  
oben beschriebenen analogen Reaktion das noch nicht  
dargestellte Dibromfluoresceïn von der Formel



zu gewinnen.

16,6 Gr. Fluoresceïn wurden wie oben mit Wasser innig angerieben und dann drei Moleküle = 18,5 Gr. Bromkalium zugegeben. Diese Mischung wurde erhitzt und 11,4 Gr. Ammoniumpersulfat eingetragen. Das suspendierte Fluoresceïn färbte sich sofort dunklerot und fand zu gleicher Zeit Entwicklung von Bromdämpfen statt. Nach einstündigem Kochen wurde das gebildete Dibromfluoresceïn auf einem Saugfilter gesammelt und ausgewaschen. Im Waschwasser fand sich Ammoniumpersulfat und Brom, ebenso etwas Dibromfluoresceïn, das das Waschwasser rötlich mit starker Fluorescenz färbte. Zur Reinigung wurde dieselbe Methode wie beim Dichlorfluoresceïn angewendet. Bei der ersten Analyse fand sich nur 30,78 % Br., während die Formel 32,65 % verlangt. Es kam das daher, dass infolge mangelhaften Anreibens des Fluoresceïns mit Wasser sich Knöllchen bildeten, die nicht von dem Brom angegriffen wurden. Auch hier wurde zur vollständigen Bromierung die Reaktion noch einmal wiederholt. Die Analyse ergab dann folgendes Resultat:

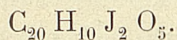
**Analyse.**

0,2276 Gr. Substanz ergaben 0,1734 Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_2O_5$ :
Br. = 32,42 %	Br. = 32,65 %

Eine weitere Bromierung gelang nicht.

## Dijodfluoresceïn.



Auch das Dijodfluoresceïn lässt sich mit Hilfe des Ammoniumpersulfats bereiten. Zu dessen Darstellung verfuhr ich wie folgt:

Molekulare Mengen Fluoresceïn und Ammoniumpersulfat wurden mit 1 Molekül Jodkalium zusammen erwärmt und zwar wurden wie bei den vorhergehenden Reaktionen 10 Gr. Fluoresceïn mit Wasser in einem Mörser innig angerieben, Jodkalium dazugesetzt, in einem Becherglas das Gemisch erhitzt und unter fortwährendem Umrühren das Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung nach und nach beigegeben. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot, während das suspendierte Fluoresceïn zuerst eine grüne Färbung annahm, die sich jedoch bald in rot veränderte. Gleichzeitig entwichen violette Joddämpfe. Nach einstündigem Erhitzen, unter fortwährendem Umrühren, war der Geruch nach Jod verschwunden und die Reaktion beendigt. Das erhaltene Produkt wurde auf einem Saugfilter gesammelt, gewaschen, in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die nach dem Trocknen gemachte Analyse ergab jedoch nur 29,57 % Jod, während die Formel 43,29 % verlangt. Ebenso wie bei den andern Fluoresceïnkörpern wurde daher die Reaktion mit dem schon teilweise jodierten Körper

wiederholt. Bei der zweiten Reaktion färbte sich auch die Flüssigkeit zuerst tief schwarz, dann aber verwandelte sich die schwarze Färbung in rot, während das Dijodfluoresceïn sich zusammenballte und als schwarzes, dickflüssiges Oel sich auf dem Boden absetzte. Die Flüssigkeit wurde nun von dem Oel abgehoben und Wasser zugegeben. Das Oel erstarrte sofort zu einer schwarzen, grünlich schillernden Masse, die sich leicht zerschlagen lässt. Die Masse wurde in Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung filtriert. Auf dem Filter blieb reines Jod zurück, während aus dem Filtrat das Dijodfluoresceïn als roter, flockiger Niederschlag durch Salzsäure gewonnen werden konnte. Nach gutem Waschen wurde zur Entfernung des noch vorhandenen freien Jodes das getrocknete Produkt mit Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erhitzt und nachher noch mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Bei dem Behandeln mit  $CS_2$  hat man jedoch Verluste, da das Dijodfluoresceïn sich etwas darin löst. Auch bleiben sehr leicht Spuren von freiem Jod dem Produkt beigemischt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

**Analyse.**

0,2066 Gr. Substanz ergaben 0,1722 Ag. J.

Gefunden:  
J = 42,99 %.

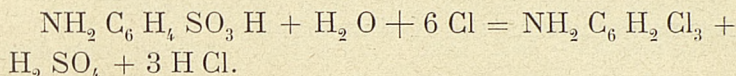
Berechnet:  
J = 43,29 %.

### Fluorierungsversuch des Fluoresceïns.

Da die Chlorierung, Bromierung und Jodierung gut gelungen waren, wurde auch die Fluorierung mittels Ammoniumpersulfat versucht. Zur Reaktion wurden 3,3 Gr. Fluoresceïn, 4,4 Gr. Ammoniumpersulfat und 1,28 Gr. (4 Moleküle) Fluornatrium verwendet. Im Uebri- gen wurde die Reaktion genau so durchgeführt, wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Farbe des sus- pendierten Fluoresceïns blieb bei der Reaktion dieselbe. Nach einstündigem Erhitzen wurde filtriert und ge- waschen. Etwas von der erhaltenen Substanz wurde nach dem Trocknen zur Prüfung auf Fluor mit kon- zentrierter Schwefelsäure im Platintiegel, auf dem ein mit Wachs präpariertes Uhrglas gelegt war, erhitzt und schliesslich geglüht. Trotz wiederholten Versuchen konnte eine Korrosierung des Glases nicht konstatiert werden. Ebenso gab die Reaktion durch Glühen mit Kalk und nachherigem Hinzufügen von Calciumchlorid in die wässrige Lösung kein Resultat. Hierdurch war nachgewiesen, dass kein Fluor in die Verbindung ein- getreten war, und dass folglich Fluoresceïn auf diese Weise nicht fluoriert werden kann.

## Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Chlornatrium auf Sulfanilsäure.

Ich dachte durch Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Chlornatrium eine der Chlor- oder Dichloranilinsulfonsäuren zu erhalten. Dies gelang mir jedoch nicht, sondern ich erhielt allerdings in ganz geringen Mengen Trichloranilin, während der grösste Teil der Sulfanilsäure verbrannt wurde. Die Endreaktion ist dann wie folgt zu denken :



Das Trichloranilin wird gewöhnlich gewonnen durch Chlorieren von Anilin (Hofmann)<sup>1</sup> oder aus Anilin und  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$  (Wenghöffer)<sup>2</sup>.

Meine Beobachtungen bei der Reaktion waren die folgenden :

8 Gr. Sulfanilsäure und 6 Gr. Chlornatrium wurden in siedendem Wasser gelöst und nach und nach eine wässrige Lösung von 12 Gr. Ammoniumpersulfat zugesetzt. Die Lösung färbte sich zuerst gelb und dann tief dunkel. Chlorgeruch konnte nicht wahrgenommen werden, dagegen entwickelte sich Kohlendioxyd und Salzsäuredämpfe. Nach einhalbstündigem Kochen wurde die erhaltene dunkelbraune Lösung in einer

<sup>1</sup> A. 53, S. 35.

<sup>2</sup> J. pr. (2) 16, S. 449.

Porzellanschale bis zur Trockene eingedampft. Bei dem Eindampfen entwichen Salzsäuredämpfe. Der Rückstand wurde in einem Kolben am Rückflusskühler mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug ist durch geringe Mengen eines Kondensationsprodukts, das sich bei der Reaktion gebildet hat, stark braun gefärbt. Zur Entfernung dieser braunen Farbe wurde mit Tierkohle ausgekocht. Die Entfärbung gelingt jedoch erst nach langem Erhitzen.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Kristalle ergaben nach der Cariusschen Methode 53,71 % Chlor. Der in Alkohol nicht lösliche Teil besteht aus Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat.

#### Analyse.

0,0775 Gr. Substanz ergaben 0,1701 Gr. Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $\text{NH}_2 \text{C}_6 \text{H}_2 \text{Cl}_3$ :
Cl = 53,71 %.	Cl = 53,84 %.

Gefundener Schmelzpunkt  $76^\circ$ , Schmelzpunkt des symmetrischen Trichloranilins  $77^\circ$ .

Bei der Reaktion hat sich also keine Chlorsulfanilsäure, sondern symmetrisches Trichloranilin gebildet. Die Ausbeute ist jedoch nur sehr gering, da der grösste Teil der Sulfanilsäure bei der Reaktion verbrannt wird.



## Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Bromkalium auf Sulfanilsäure.

Auch hier ging ich anfangs von dem Gedanken aus, ganz analog der vorhergehenden Reaktion eine der Brom- oder Dibromsulfanilsäuren herzustellen, jedoch war auch hier das Endresultat geringe Mengen von Tribromanilin, während der grösste Teil der Sulfanilsäure verbrannt wurde. Die Reaktion ist folglich ganz analog derjenigen mit Chlornatrium zu denken.

Das Tribromanilin wird gewöhnlich durch Bromieren des Anilins (Fritzsche)<sup>1</sup> oder des o-Bromanilins (Körner)<sup>2</sup> oder beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Bromwasserstoff oder durch langsames Eingeben von Brom in eine essigsäure Anilinlösung (Silberstein)<sup>3</sup> hergestellt.

Bei meinem Versuche wurde auf folgende Weise verfahren :

8 Gr. Sulfanilsäure und 6 Gr. Bromkalium wurden in viel Wasser gelöst und dann in einem Kolben mit Steigrohr zum Sieden erhitzt. Nach und nach wurden 14 Gr. Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung hinzugesetzt. Die Lösung färbte sich wie oben gelblich und dann tiefdunkel, während Kohlendioxyd und Bromwasserstoff entwichen.

<sup>1</sup> A. 44, S. 291. A. 53, S. 50.

<sup>2</sup> J. 1875, S. 342.

<sup>3</sup> J. pr. [2], 27, S. 101.

Nach etwa einstündigem Erhitzen wurde eine Probe versucht mit Aether auszuschütteln, jedoch hinterliess der ätherische Auszug keinen Rückstand. Ebenso gab die dunkle Lösung keinen Niederschlag weder auf Zusatz von Salzsäure noch von Ammoniak.

Es wurde nun die ganze wässrige Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung färbte sich tief braun, während Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat zurückblieb.

Die alkoholische Lösung wurde mit viel Aether versetzt. Es fiel noch etwas in Alkohol gelöst gewesenes Ammoniumsulfat und ganz geringe Mengen eines schwarzen Kondensationsproduktes aus.

Nachdem filtriert worden war, wurde die noch rötlich-braune alkoholische Lösung eingedampft. Es blieben durch das Kondensationsprodukt und Bromwasserstoffsäure verunreinigte Nadeln zurück. Sie lösten sich in Salzsäure mit trüber gelblicher Farbe und wurden durch Erhitzen als blassroter, flockiger Niederschlag wieder ausgeschieden. Die noch durch das Kondensationsprodukt hervorgerufene Färbung wurde durch Lösen in Alkohol, Kochen mit Tierkohle und Fällern mit Wasser entfernt. Dieses Mal fiel der Körper als weisser, voluminöser Niederschlag aus. Nach abermaligem Lösen in Alkohol wurde der Körper in etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Cm. langen weissen Nadeln erhalten.

Die Krystalle ergaben bei der qualitativen Analyse Brom und Stickstoffgehalt. Die quantitative Analyse

und die Schmelzpunktbestimmung ergaben, dass durch die Reaktion symmetrisches Tribromanilin entstanden war.

**Analyse.**

0,0793 Gr. Substanz ergaben 0,0646 Gr. C O<sub>2</sub> und 0,0142 Gr. H<sub>2</sub> O.

0,0990 Gr. Substanz ergaben 0,1688 Gr. Ag Br.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> :
C = 22,20 %	C = 21,80 %
H = 1,9 %	H = 1,22 %
Br = 72,25 %	Br = 72,7 %

Schmelzpunkt nach Körner 118°, nach Fittig-Buehner 119,12°, nach Mills 116,25°, gefundener Schmelzpunkt 117°.

Da ich von den 8 Gr. angewendeter Sulfanilsäure nur etwa 1 Gr. Tribromanilin erhalten hatte, der übrige Teil aber grösstenteils verbrannt und zum kleinsten Teil zu einem braunen Produkt kondensiert wurde (das Kondensationsprodukt entstand in so minimalen Quantitäten, dass eine analytische Bestimmung ganz unmöglich war), so wurde zur Steigerung der Tribromanilinmengen verschiedene Mengen der Urschubstanz mit Ammoniumpersulfat und Bromkalium durchprobiert. So wurden 5 Gr. Sulfanilsäure mit 10 Gr. Ammoniumpersulfat und 6 Gr. Bromkalium in Reaktion gebracht. Dann wurde wieder die Menge des angewendeten Persulfats und Bromkalium vermindert, etc. Jedoch konnte ich kein günstigeres Resultat erzielen.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Bromkalium auf Essigsäure.

Hier wurde von dem Gedanken ausgegangen, Bromessigsäure durch die Reaktion herzustellen.

6 Gr. Essigsäure, 10,9 Gr. Bromkalium und 22,3 Gr. Ammoniumpersulfat wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr mit einander vermischt und auf offener Flamme ein und eine halbe Stunde lang erhitzt. Es fand starke Bromentwicklung statt. Nach dem Erhitzen wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, jedoch ohne Resultat. In der wässrigen Lösung fand sich Ammonium- und Kaliumsulfat, Brom und Essigsäure.

Dieselbe Mischung wurde auf dieselbe Weise, aber während 12 Stunden auch ohne Resultat erhitzt. Auch beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$  auf dem Oelbade wurde kein besseres Resultat erzielt. Verschiedene Modifikationen in den Mischungsverhältnissen der Körper, die auf einander reagieren sollten, brachten keinen Erfolg. Durch das Persulfat wurde die Essigsäure teilweise verbrannt, eine Bromierung derselben auf diesem Wege war jedoch nicht möglich.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Bromkalium auf Bernsteinsäure.

11,8 Gr. Bernsteinsäure und 11,9 Gr. Bromkalium wurden in Wasser gelöst und nach und nach unter

Erhitzen eine wässrige Lösung von 22,3 Gr. Ammoniumpersulfat zugegeben. Die Lösung färbte sich durch das frei werdende Brom rötlich, das Brom entwich aber nach und nach beim Erhitzen und mit ihm die Färbung. Schwache Kohlendioxydentwicklung. Nach einstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen. Es schieden sich unveränderte Bernsteinsäurekrystalle aus. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. In diesem fand sich nur unveränderte Bernsteinsäure, was durch Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Die wässrige Lösung enthielt durch etwas Bromwasserstoffsäure verunreinigtes Ammoniumsulfat. Auch hier wurden verschiedene Modifikationen in den Mischungsverhältnissen ohne Resultat versucht. Das Ammoniumpersulfat verbrannte also einen kleinen Teil der Bernsteinsäure, während der Rest unverändert blieb.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Bromkalium auf Benzoësäure.

Die Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Brom- und Jodkalium auf Benzoësäure wurde ebenso mit demselben negativen Resultate versucht. Da Benzoësäure nur sehr schwer löslich im Wasser ist, wurden neben Versuchen in wässriger auch Versuche in alkoholischer Lösung gemacht. Als Endresultat bekam ich jedoch immer unveränderte Benzoësäure, Ammonium- und Kaliumsulfat.

Es wurde also auch hier keine Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf die Benzoësäure erzielt.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Bromkalium auf Phtalsäure.

Im Anschluss an die Reaktion mit Fluoresceïn wurde auch die Einwirkung des Persulfats und Bromkalium auf die Phtalsäure untersucht und zwar wurde Ammoniumpersulfat auf eine wässrige Lösung von Phtalsäure und Bromkalium einwirken gelassen. Etwas Phtalsäure wurde verbrannt, während als Endresultat der Reaktion Ammonium- und Kaliumsulfat und gelbliche Krystalle, die sich nachher als durch Brom verunreinigte Phtalsäurekrystalle erwiesen, erhalten. Es konnte die Bromierung der Phtalsäure mit Ammoniumpersulfat und Bromkalium nicht erwirkt werden.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat und Bromkalium auf Glycerin.

9,2 Gr. Glycerin wurden mit 11,9 Gr. Bromkalium und 22,3 Gr. Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung erhitzt. Die Lösung färbte sich zuerst tiefrot durch das freiwerdende Brom, dann wurde sie klar, färbte sich aber hierauf wieder durch ein sich in geringen Mengen bildendes Kondensationsprodukt dunkel. Diese dunkle Färbung konnte später durch Behandeln

mit Tierkohle wieder zum grössten Teile entfernt werden. Bei dieser wie bei den meisten der vorausgehenden Reaktionen bekam ich das durch geringe Spuren von Kondensationsprodukten verunreinigte Ausgangsmaterial, d. h. in diesem Falle Glycerin, wieder. Eine Bromierung des Glycerins konnte nicht konstatiert werden.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Naphtalin.

John Proscházka<sup>1</sup> entdeckte gelegentlich einer Reihe von Versuchen zur Ermittlung einer technischen Methode, Phtalsäure herzustellen, dass bei der Einhaltung der richtigen Bedingungen die Oxydation des Naphtalins mittelst Permanganat zur Phtalonsäure und der letzteren zu Phtalsäure einen fast quantitativen Verlauf nimmt.

Proscházka fand, dass beim Mischen von fein gemahlenem Naphtalin mit kalter Permanganatlösung die letztern teilweise zu Mangansuperoxyd reduziert wird, jedoch erfolgt der Prozess langsam und die Reduktion ist nicht vollständig. Durch Entfernen des überschüssigen Permanganats mit schwefliger Säure, Filtrieren vom Ueberschuss des Naphtalins, Ansäuern und Oxydieren des Produktes zur Phtalsäure wurde die Bildung von Phtalonsäure nachgewiesen. Die hierdurch erhaltene Phtalsäure krystallisiert dabei in grossen

<sup>1</sup> B. B., XXX, S. 3108.

Nadeln aus. In kochender Lösung (Naphtalin löst sich in merklichen Mengen in kochendem Wasser) erfolgt die Reduktion des Permanganats fast augenblicklich und so lange man davon absieht, alles Naphtalin zu oxydieren, erhält man ausgezeichnete Ausbeuten von Phtalsäure.

Dieses Resultat von Proscházka bewog Herrn Professor Brunner, mich zu beauftragen, zu versuchen, ob ich die Oxydation des Naphtalins zur Phtalon- oder zur Phtalsäure auch durch Einwirken von Ammoniumpersulfat bewirken könnte.

Ich versuchte die Oxydation auf folgende Weise zu erzielen :

12,8 Gr. Naphtalin wurden mit Wasser, dem etwas Alkohol beigegeben war, möglichst innig angerieben und dann zum Sieden erhitzt. Während fortwährend umgerührt wurde, um das geschmolzene Naphtalin so fein wie möglich zu verteilen, wurde 22,3 Gr. Ammoniumpersulfat hinzugesetzt. Es schied sich beim Erhitzen ein ölartiges braunes Kondensationsprodukt in geringen Mengen ab, während sich stark Kohlendioxyd entwickelte und die Flüssigkeit trübgelb wurde. Nach und nach klärte sie sich wieder. Nach zwei und einhalbstündigem Kochen wurde erkalten gelassen.

Das in geringer Menge gebildete Kondensationsprodukt erstarrte in der Kälte, während sich unverändertes Naphtalin ausschied. Nachdem das Kondensationsprodukt und die Naphtalinkristalle durch Filtrieren entfernt worden waren, wurde die wässrige Lösung



mit Aether ausgeschüttelt. Diese enthielt jedoch nur unverändertes Naphtalin. Die wässrige Lösung enthielt nach dem Schütteln mit Aether nur noch Ammoniumsulfat.

Bei einem zweiten Versuche, bei dem das Naphtalin in Alkohol gelöst und nachher eine heisse wässrige Lösung von Persulfat zugegeben, das Ganze dann am Rückflusskühler, während  $2\frac{1}{2}$  Stunden zum Sieden erhitzt wurde, konnte auch nur wenig eines braunen Kondensationsproduktes und fast die ganze Menge des ursprünglich angewendeten Naphtalins erhalten werden. Auch ein dritter Versuch, bei dem ich nur Alkohol als Lösungsmittel für das Naphtalin und das Persulfat anwendete, ergab dasselbe Resultat, ebenso wie ein Versuch in saurer Lösung.

Es konnte also, wie durch die vorhergehenden Versuche bewiesen ist, weder Phtalon- noch Phtalsäure durch Persulfat erhalten werden. Das gebildete Kondensationsprodukt wurde nicht weiter untersucht.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Resorcin.

Ebenfalls im Anschluss an das Fluorescein wurde zuerst die Einwirkung von Persulfat und Bromkalium und dann die Einwirkung von Persulfat allein auf Resorcin versucht. In beiden Fällen wurde dasselbe beobachtet, d. h. sehr geringe Bildung eines Kondensationsproduktes auf der einen Seite und Verbrennen

des Resorcins auf der andern Seite. Da beide Reaktionen genau gleich verliefen, gebe ich hier nur diejenige mit Persulfat allein näher an.

11 Gr. Resorcin wurden in viel Wasser gelöst und darauf, während die Temperatur immer zwischen 70 und 75<sup>0</sup> erhalten wurde, 22,3 Gr. Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung hinzugefügt. Die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann tiefrot, blieb aber immer noch klar. Jetzt wurde die Temperatur etwas erhöht. Bei 80<sup>0</sup> trübt sich die Lösung und zwischen 90 und 95<sup>0</sup> scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der mit zunehmender Temperatur etwas stärker wurde. Gleichzeitig findet eine starke Entwicklung von Kohlendioxyd statt, die durch Einleiten der Dämpfe in Barytwasser nachgewiesen wurde.

Nach einstündigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und von dem in geringer Menge gebildeten Kondensationsprodukt abfiltriert.

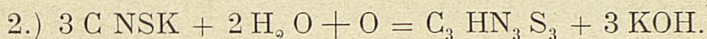
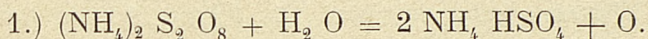
In dem Filtrat konnte nur Ammoniumsulfat nachgewiesen werden. Das Kondensationsprodukt wurde, da es sich in zu geringen Mengen gebildet hatte, nicht untersucht.

Das Persulfat oxydiert sonach das Resorcin zum grössten Teil zu Kohlendioxyd und Wasser, während ein verschwindend kleiner Teil zur Bildung eines schwarzen Kondensationsproduktes verwendet wird.

## Einwirkung des Ammoniumpersulfates auf Rhodankalium.

Diese Reaktion wurde im Anschluss an die später beschriebenen Farbstoffe gemacht, um zu ersehen, wie sich Rhodankalium dem Persulfat gegenüber verhält.

Ich erhielt bei diesem Versuche als Resultat Pseudoschwefelcyan. Die vollständige Reaktion wäre also folgendermassen zu denken :



Die bis jetzt gebräuchlichen Herstellungsarten des Pseudoschwefelcyans waren die folgenden :

Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoffsäure durch konzentrierte Salpetersäure (Wöhler)<sup>1</sup> oder Chlor (Liebig)<sup>2</sup> oder  $\text{H}_2 \text{O}_2$  ( $3 \text{CNHS} + \text{H}_2 \text{O}_2 + 2 \text{HCl} = \text{C}_3 \text{N}_3 \text{HS}_3 + 2 \text{HCl} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ , Hector)<sup>3</sup> oder durch Einleiten von Chlorgas in eine wässrige Rhodankaliumlösung. Jamieson<sup>4</sup> stellte es dar durch Lösen von 1 Teil Rhodankalium in 3 Teilen Wasser und dann Zugabe von  $2-2\frac{1}{2}$  Teilen Salpetersäure, Abgiessen vom gebildeten Salpeter und nachheriges gelindes Erwärmen.

<sup>1</sup> *Gilbert's Ann.*, 69, S. 271.

<sup>2</sup> *P.* 15, S. 545.

<sup>3</sup> *J. pr.* [2], 44, S. 500.

<sup>4</sup> *A.* 59, S. 339.

Bei meinem Versuche wurde wie folgt verfahren : 5 Gr. Rhodankalium und 11,5 Gr. Ammoniumsulfat wurden getrennt in Wasser gelöst und dann zusammengegeben in einem Kolben mit Abflussrohr. Die Flüssigkeit färbte sich etwas rötlich. Beim vorsichtigen Erhitzen trat bald eine manchmal sehr heftige Reaktion ein, während welcher sich ein gelber flockiger Niederschlag bildete und etwas Blausäure und Schwefelwasserstoff entwickelt wurde. Nachdem die Reaktion vollständig beendet war, wurde der gebildete gelbe Körper auf ein Filter gebracht und mit viel Wasser ausgewaschen. Im Filtrat wurde noch etwas unverändertes Rhodankalium und Ammoniumsulfat nachgewiesen. Der gelbe Körper war löslich in konzentrierter Schwefelsäure und Kalilauge, unlöslich in Aether, Alkohol, Amylalkohol, Ligroin, Essigäther, Salzsäure und Essigsäure, was vollständig den bis jetzt gemachten Beobachtungen über Pseudoschwefelcyan entspricht.

Das so erhaltene Pseudoschwefelcyan wurde zur Reinigung, genau wie Völkel es angiebt<sup>1</sup>, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser als hellgelber Niederschlag ausgefällt.

Das Produkt löst sich am besten auf dem Wasserbade in konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich etwas freier Schwefel ausscheidet und desswegen vor dem Fällen mit Wasser durch ein Glaswollefilter filtriert werden muss.

Das so erhaltene Produkt enthält jedoch immer noch viel freien Schwefel. Es wurde daher auf dem

<sup>1</sup> A. 89, S. 126.

Wasserbad mit Schwefelkohlenstoff eine halbe Stunde lang vorsichtig erhitzt und auf dem Filter noch mit Schwefelkohlenstoff tüchtig nachgewaschen.

#### Analyse.

0,1722 Gr. Substanz ergaben 0,1307 Gr. C O<sub>2</sub> und 0,0142 H<sub>2</sub> O.

0,125 Gr. Substanz ergaben 0,4987 Gr. Ba SO<sub>4</sub>.

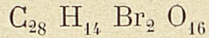
Gefunden :	Berechnet :
C = 20,7 %	C = 20,57 %
H = 0,91 %	H = 0,57 %
S = 54,72 %	S = 54,85 %

Da jedoch nur eine sehr geringe Ausbeute an Pseudoschwefelcyan auf diese Art erhalten werden konnte, wurden verschiedene Mischungsverhältnisse der Substanzen durchprobiert. Die verhältnismässig beste Ausbeute ergab eine Mischung von 29,1 Gr. 3 Moleküle Rhodankalium und 22,8 Gr. Ammoniumpersulfat. Die Reaktion trat lange nicht so heftig wie bei dem ersten Versuche ein. Die durch das Abflussrohr entweichenden Dämpfe gaben die Rhodanreaktion.

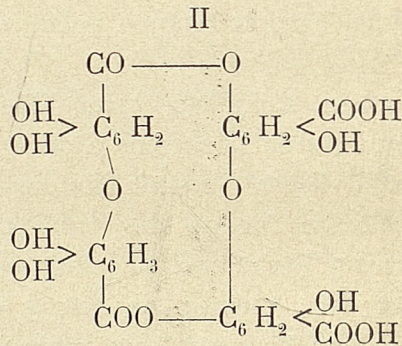
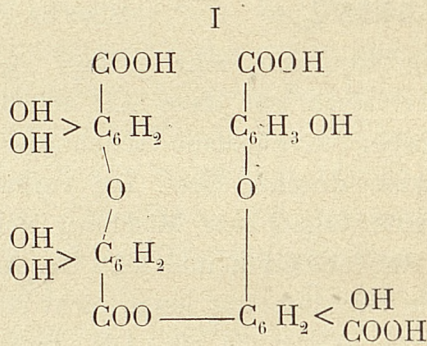
Als nach dem Abkühlen keine Gasentwicklung mehr stattfand, wurde noch eine Stunde zum Sieden erhitzt. Obwohl dieser Versuch die beste Ausbeute gab, war doch die Menge des erhaltenen Pseudoschwefelcyans im Verhältnis zu dem angewendeten Rhodankalium sehr gering; sie betrug etwa 2 Gr. Bessere Ausbeuten konnten trotz verschiedener Versuche durch Modifikation der Mengenverhältnisse nicht erreicht werden.

## Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Salicylsäure.

Herrn Duntze wurde von Herrn Professor Brunner die Chlorierung und Bromierung der Salicylsäure mittelst Persulfat zur Aufgabe gestellt und erhielt derselbe bei der Reaktion zwei Kondensationsprodukte von der empirischen Formel  $C_{28} H_{17} Cl O_{16}$  und



und deren Mustersubstanzen den Strukturformeln



entsprechen.

Ich sollte nun die Einwirkung von Ammoniumpersulfat allein auf Salicylsäure untersuchen, um die Reaktion einer Kontrolle zu unterwerfen.

Bei dem Versuche verfuhr ich wie folgt:

Es wurden 14 Gr. Salicylsäure in viel siedendem Wasser gelöst und dann nach und nach eine wässrige Lösung von 23 Gr. Ammoniumpersulfat hinzugegeben. Zuerst färbte sich die Lösung tiefrot und schied dann einen braunroten harzigen Körper aus. Bei der Reaktion entwickelte sich Kohlendioxyd, was durch Einleiten der Dämpfe in Barytwasser nachgewiesen wurde. Da nach einstündigem Kochen immer noch sehr viel unveränderte Salicylsäure vorhanden war, wurden noch einmal 23 Gr. festes Ammoniumpersulfat hinzugegeben. Nach abermaligem einstündigen Erhitzen wurde zum dritten Male 12 Gr. Persulfat zugesetzt, da immer noch unveränderte Salicylsäure vorhanden war.

Aber auch so gelang es nicht, alle Salicylsäure zu oxydieren, sondern beim Erkalten schied sich neben dem Kondensationsprodukt unveränderte Salicylsäure aus. Das nun in fester Form erhaltene Einwirkungsprodukt wurde fein zerrieben und mit Wasser, in welchem es sich wieder zu einer harzigen Masse zusammenballt, zu wiederholten Malen ausgekocht, um die mit dem Produkt noch in ziemlich grosser Menge vermischte Salicylsäure zu entfernen. Zur vollständigen Reinigung des Körpers wurde er in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt.

Brauner, amorpher Körper, der sich in Ammoniak, Natronlauge, Essigsäure, konzentrierter Schwefelsäure und heissem Alkohol leicht, in Aether nur schwer löst. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, verdünnter und konzentrierter Salzsäure. Es gelang nicht, ihn krystallisiert zu erhalten.

Eisenchlorid bewirkt wie bei der Gallussäure und dem Tannin einen schwarzblauen Niederschlag<sup>1</sup>, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit gelbgrüner Farbe löst<sup>2</sup>.

Ebenso fällt eine schwach alkoholische Lösung des Körpers, wie die Gallussäure, sofort Berlinerblau aus einem Gemisch von Eisenchlorid und rotem Blutlaugesalz. Dagegen hat die Säure nicht den zusammenziehenden Geschmack der Gallussäure und des Tannins und löst sich auch nicht in Wasser oder doch nur in sehr geringen Mengen in siedendem Wasser, während sich Tannin leicht in Wasser löst. Eiweiss und Leim werden nicht gefällt.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel  $C_{28}H_{18}O_{16}$ .

#### Analyse.

0,1578 Gr. Substanz gaben 0,3220 Gr.  $CO_2$  und 0,0438 Gr.  $H_2O$ .

Gefunden :	Berechnet $C_{28}H_{18}O_{16}$ :
C = 55,65 %	C = 55,08 %
H = 3,08 %	H = 2,95 %

<sup>1</sup> Chevreuil, P. 17, 176.

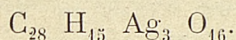
<sup>2</sup> Wackenroder, A. 31, 78. Etti., B. 11, 1882.



Es entspricht die Verbindung derjenigen, welche Herr Duntze durch Einwirkung von Persulfat und Chlornatrium auf Salicylsäure erhielt. Dieselbe steht in naher Beziehung zum Tannin. Sie enthält 2 Hydroxylgruppen weniger als 2 Moleküle Tannin :  $2 C_{14} H_{10} O_9 - 2 OH = C_{28} H_{18} O_{16}$ .

Die nachstehenden Derivate ergeben näheres über die mögliche Struktur der neuen Säure. Die Beziehungen zum Tannin ergaben sich deutlich aus oben erwähnten für den erhaltenen Körper und für Tannin ganz identischen Reaktionen.

### Silbersalz.



1 Gr. der Substanz wurde in Ammoniak gelöst und so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden und die Lösung neutral war. Dann wurde so lange eine alkoholische Lösung von Silbernitrat zugesetzt, bis kein Niederschlag sich mehr bildet und die über dem abgesetzten Niederschlag stehende Lösung klar blieb. Das Silbersalz fiel als braungelber, flockiger Niederschlag aus. Nach gutem Waschen wurde das Salz in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und mit Wasser ausgewaschen. Die ganze Reaktion wurde unter möglichstem Fernhalten des Tageslichtes ausgeführt. Amorphes braunes Pulver.

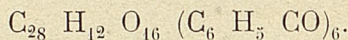
### Analyse.

0,0965 Gr. Substanz gaben beim Glühen im Tiegel  
0,0334 Gr. metallisches Silber.

Gefunden :	Berechnet $C_{28} H_{15} Ag_3 O_{16}$ :
Ag = 34,61 %	Ag = 34,62 %

Es würde demnach der Silbergehalt auf die empirische Formel  $C_{28} H_{15} Ag_3 O_{16}$  stimmen und ist dadurch die Anwesenheit dreier Karboxylgruppen konstatiert.

### Benzoylderivat.



1 Gr. des Körpers wurde in etwa 15 Kubikcentimeter 10prozentiger Natronlauge gelöst und unter fortwährendem Schütteln Benzoylchlorid so lange hinzugegeben, bis das Benzoylderivat als hellbrauner Niederschlag ausfiel, der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden und die Lösung über dem abgesetzten Niederschlag klar war. Da sich die Flüssigkeit bei der Reaktion erwärmte, wurde fortwährend abgekühlt. Nun wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit viel heissem Wasser gewaschen. Zur vollständigen Reinigung des Produktes von der gebildeten Benzoësäure wurde es mit einer schwachen Lösung von kohlen-saurem Natrium gekocht, auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen. Da jedoch eine ziemlich beträchtliche Menge des gebildeten Benzoylderivates sich in die Lösung von kohlen-

saurem Natrium übergeht, so hat man ziemlichen Verlust bei der Reinigung des Produktes.

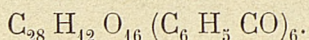
Das erhaltene Derivat war amorph. Es ist ein hellbraunes sehr leichtes Pulver. Löslich in Alkalien und Alkohol.

**Analyse.**

0,0534 Gr. Substanz ergaben 0,1326 Gr. CO<sub>2</sub> und 0,0170 Gr. H<sub>3</sub> O.

Erhalten:

Berechnet für die Formel:



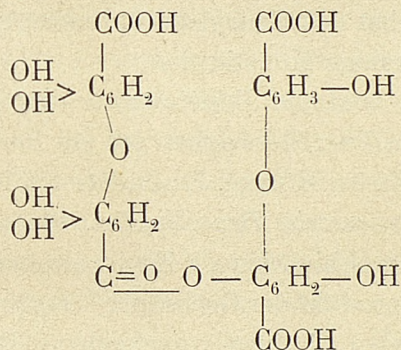
C = 67,78 %.

C = 68,07 %.

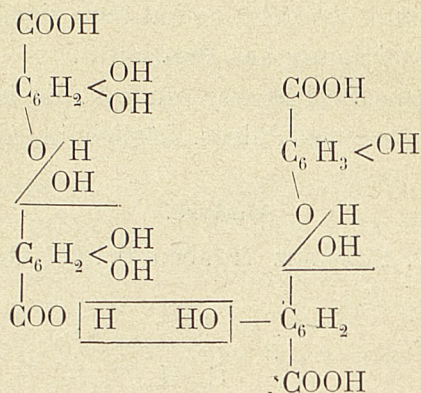
H = 3,53 %.

H = 3,4 %.

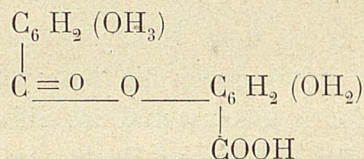
Es sind also in dem Salicylsäureprodukt sechs Hydroxylwasserstoffe durch die Benzoylgruppe ersetzt worden. Das Benzoylderivat und das Silbersalz würden also folgender Strukturformel Rechnung tragen:



Es wäre die Verbindung also ein Kondensationsprodukt von einem Moleküle Dioxy- und dreier Moleküle Trioxy-Salicylsäure, aus der Salicylsäure durch Oxydation mit Persulfat gebildet. Die Entstehung des Körpers drückt die folgende Formel aus :



Und wenn wir für Tannin die Formel



annehmen, hat das Salicylsäureprodukt eine dem Tannin ganz analoge Konstitution.

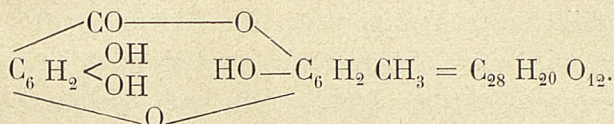
Aehnlich sind die Beziehungen des Körpers zum Phlobaphen. Das Phlobaphen ist ein im Pflanzenreich sehr verbreiteter Körper. Es findet sich in den Rinden von *Sinus silvestris*, *Bentula alba*, *Platanus acrifolia*, sowie in der Chinarinde<sup>1</sup>. Es ist wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt der Gerbsäure<sup>2</sup>. Böttinger<sup>3</sup> schreibt den gerbenden Einfluss verschiedener Rinden hauptsächlich der Anwesenheit von Phlobaphen in der Rinde zu.

<sup>1</sup> Stähelin und Hofstetter, *Ann. d. Ch. u. Ph.* S. 51. 63.

<sup>2</sup> Hussmann u. Hilger, *Pflanzenstoffe*, S. 260.

<sup>3</sup> *Ann. d. Ch. u. Ph.* S. 202. 269.

Für das Phlobaphen wird folgende Strukturformel angenommen:



Vergleicht man dieselbe mit dem aus Salicylsäure erhaltenen Körper, so wird man leicht die Aehnlichkeit derselben herausfinden. Das aus Salicylsäure gewonnene Produkt scheint durch eine ganz ähnliche Oxydation und Kondensation entstanden zu sein wie das in der Natur so verbreitete Phlobaphen und Tannin.

### Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Phenol.

Da es Herrn Duntze geglückt war, bei seinem Versuche mit Salicylsäure das entstandene Produkt gleichzeitig zu bromieren und chlorieren, so versuchte ich mit Hilfe des Persulfates ein analoges bromhaltiges Kondensationsprodukt auch mit Phenol zu gewinnen. Jedoch stellte sich bei der Analyse der Substanz heraus, dass keine Bromierung stattgefunden hatte, weshalb ich den Versuch der Einwirkung von Persulfat und Bromkalium ganz auf der Seite lassen und nur auf die Einwirkung des Persulfates eingehen werde.

Um diese Einwirkung zu studieren, verfuhr ich folgendermassen:

42 Gr. Phenol wurden in siedendem Wasser möglichst gelöst und unter fortwährendem Umrühren, um das geschmolzene in Wasser nicht gelöste Phenol möglichst fein zu verteilen, 90 Gr. Ammoniumpersulfat,

nachdem die Lösung wieder auf 70° abgekühlt war, unter ständiger Erhaltung der Lösung auf 70—75° nach und nach eingetragen. Die Lösung trübt sich sofort, wird dann braun und scheidet nach und nach ein braunes Oel aus. Jetzt wurde zum Sieden erhitzt und das Erhitzen eine Stunde lang fortgesetzt. Die Dämpfe wurden in Barytwasser geleitet und gaben dort einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Es hatte also eine Kohlensäureentwicklung, durch Verbrennung eines Teils des Phenols hervorgerufen, stattgefunden. Beim Erkalten der Lösung setzten sich das braune Oel und Ammoniumsulfatkrystalle am Boden ab.

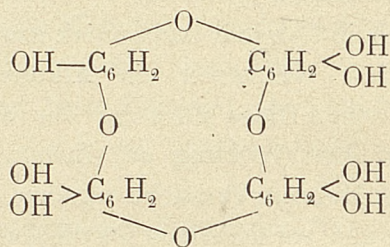
Das Oel wurde auf Zusatz von Wasser sofort hart und konnte in einem Mörser nun fein zerrieben und mit Wasser ausgewaschen werden.

Hierauf wurde es der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um das ihm noch anhängende freie Phenol zu entfernen. Es wurde solange dieser Operation ausgesetzt, bis das erhaltene Destillat auf Zusatz von Bromwasser kein Tribromphenol mehr bildete. Die Lösung enthielt nur Phenol. Nach dem Destillieren mit Wasserdampf wurde das Produkt noch mehrere Male mit Wasser ausgekocht. Beim Kochen färbte sich das Wasser rötlich. Zur vollständigen Reinigung wurde schliesslich in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Aus Alkohol wurde die Substanz als zähe, schwer flüssige Masse erhalten, die beim Eingeben in kaltes Wasser sofort erstarrte.

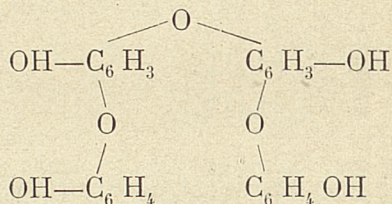


Es wäre dann die Bildung dieses Körpers ähnlich derjenigen des Tetrasalicylids von der Formel  $C_{28}H_{18}O_9$  zu denken, d. h. wie in diesem 4 Moleküle Salicylsäure sich zu 1 Molekül Tetrasalicylid kondensiert haben, so sind bei der Reaktion mit Phenol 4 Phenolmoleküle zu der Verbindung  $C_{24}H_{18}O_9$  zusammengetreten.

Für den Körper  $C_{24}H_{16}O_{12}$  wäre dann folgende Formel



und für den Körper  $C_{24}H_{18}O_7$  die Formel



zu setzen.

#### Analysen.

Verbindung  $C_{24}H_{16}O_2$  0,1628 Gr. Substanz ergaben 0,3442 Gr.  $CO_2$  und 0,0484 Gr.  $H_2O$ .

Gefunden :	Berechnet :
C = 57,66 %	C = 58,06 %
H = 3,30 %	H = 3,42 %



Verbindung  $C_{24} H_{18} O_9$  0,1633 Gr. Substanz ergaben  
0,3848 Gr.  $CO_2$  und 0,0566 Gr.  $H_2 O$ .

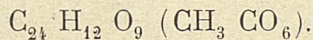
Gefunden:	Berechnet:
C = 64,26 %.	C = 64 %.
H = 3,85 %.	H = 4 %.

Verbindung  $C_{24} H_{18} O_7$  0,1766 Gr. Substanz ergaben  
0,4464 Gr.  $CO_2$  und 0,0636 Gr.  $H_2 O$ .

Gefunden:	Berechnet:
C = 68,93 %.	C = 68,89 %.
H = 4,00 %.	H = 4,3 %.

Schmelzpunkt konnte keiner bestimmt werden, da  
sich die Substanzen in der Hitze zersetzten ohne zu  
schmelzen.

### Acetylderivat.



Um das Acetylderivat des Körpers  $C_{24} H_{18} O_9$  her-  
zustellen wurden 2 Gr. Substanz mit 4 Gr. wasser-  
freiem Natriumacetat und 20 Gr. Essigsäureanhydrid  
gekocht. Die Mischung wurde zwei und eine halbe  
Stunde in einem Kölbchen mit Rückflusskühler zum  
Sieden erhitzt. Die hierauf erhaltene braune, dickflüs-  
sige Masse wurde nun in Wasser gegossen. Das

Acetylderivat fiel teilweise als braungelber, flockiger Niederschlag aus, teilweise setzte es sich als harzige Masse am Boden ab. Da der Niederschlag und die harzige Masse am Filter anhafteten, wurde in Chloroform gelöst und das Chloroform dann verdampft. Das Produkt blieb als harte, leicht zerreibbare Masse, zurück. Der Körper wurde sodann mit Wasser, in dem er sich wieder zusammenballte, ausgekocht. Beim Erkalten erstarrte er zu einer festen, spröden Masse, die leicht zerrieben werden konnte. Graubraunes Pulver, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Löst sich leicht in Chloroform, dagegen nicht in Alkohol. Beim Erhitzen auf 65—70° besitzt es einen schwachen eigentümlichen Geruch.

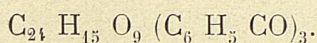
#### Analyse.

0,1112 Gr. Substanz ergaben 0,2505 Gr. CO<sub>2</sub> und 0,04 Gr. H<sub>2</sub>O.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> O <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> CO) <sub>6</sub> :
C = 61,43 %.	C = 61,53 %.
H = 3,99 %.	H = 4,27 %.

Es sind also der angeführten Formel entsprechend sechs Hydroxylwasserstoffe des Körpers C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> durch die Acetylgruppe CH<sub>3</sub>CO ersetzt worden.

## Benzoylderivat.



Zur Herstellung des Benzoylderivates des Körpers  $\text{C}_{24} \text{H}_{18} \text{O}_9$  wurde folgendermassen verfahren: 1 Gr. Substanz wurde in etwa 20 Kubikcentimeter 10 % Natronlauge gelöst und dann nach und nach unter beständigem Schütteln so lange Benzoylchlorid tropfenweise hinzugefügt, bis das Benzoylderivat ausfiel und die Flüssigkeit klar wurde. Das Derivat schied sich als hellbraune, harzige Masse aus. Jetzt wurde von der Flüssigkeit abfiltriert. Da das erhaltene Produkt wie das Acetylderivat am Filter anhaftete, wurde wie oben in Chloroform gelöst und das Chloroform abgedampft. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist eine harte, leicht zerreibbare Masse, die viel bei der Reaktion gebildete Benzoesäure enthält. Um diese zu entfernen, wurde mit kohlensaurer Natriumlösung, in der das Benzoylderivat sich nicht löst, gekocht, abfiltriert, noch etwas mit kohlensaurer Natriumlösung und dann mit viel Wasser nachgewaschen. Das auf diese Weise rein erhaltene braune Pulver ist amorph. Es ist löslich in Chloroform, unlöslich dagegen in Alkohol, Essigsäure, Ammoniak, Soda etc. Der Schmelzpunkt konnte von diesem, sowie von dem Acetylderivat nicht bestimmt werden, da sich die Produkte in der Hitze zuerst aufblähen und dann zersetzen ohne zu schmelzen. Wegen der Schwerverbrennbarkeit des

Produktes musste es, wie auch alle anderen Derivate des Phenol- und Salicylsäurekörpers im Kupferschiffchen mit Kupferoxyd gemischt verbrannt werden.

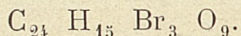
#### Analyse.

0,1079 Gr. der Substanz ergaben 0,2779 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0407 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden :	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_9(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$ :
C = 70,25 %.	C = 70,8 %.
H = 4,19 %.	H = 3,93 %.

Es sind also in dem Körper  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$  3 Hydroxylwasserstoffe durch die Benzoylgruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  ersetzt worden. Die Benzoylierung ist demgemäss unvollständig, da nur die Hälfte der OH Gruppen reagiert hat.

#### Bromderivat.



Auch das Bromderivat des Körpers  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$  konnte erhalten werden, 1 Gr. Substanz wurde in Eisessig gelöst, filtriert und zu der essigsauen Lösung Bromwasser hinzugefügt. Es fiel ein flockiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und wieder mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, ausgefällt. Nach abermaligem Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter wurde derselbe getrocknet und dann in einem Mörser mit etwas schwefliger Säure, um allenfalls vorhandenes über-

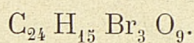
schüssiges Brom zu entfernen, angerieben. Die schwefelige Säure wurde sodann auf dem Wasserbade verjagt, das erhaltene zusammengebackene Pulver zerrieben und nochmals mit Wasser ausgewaschen. Das so rein erhaltene Produkt ist ein amorphes, blass karminrotes Pulver. Nicht löslich in Ammoniak, löslich in Alkohol. Die Brombestimmung wurde nach der Cariusschen Methode ausgeführt.

#### Analyse.

0,0895 Gr. Substanz ergaben in der Druckbombe  
0,0720 Gr. Ag. Br.

Gefunden:

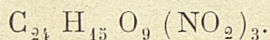
Berechnet für die Formel:



Br = 34,35 %.

Br = 34,9 %.

#### Nitroderivat.



2 Gr. des Körpers  $\text{C}_{24} \text{H}_{15} \text{O}_9$  wurden in ein wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung nach und nach 6 Kubikcentimeter rauchender Salpetersäure hinzugefügt. Das gebildete Nitroderivat fiel zuerst als ein brauner ziemlich kompakter Körper aus, nach einiger Zeit schied es sich jedoch als gelbbrauner, flockiger Niederschlag ab. Nach dem Zusetzen der rauchenden Salpetersäure wurde noch kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und dann das Ganze in Wasser gegeben. Der Körper setzte sich hierin als flockiger Niederschlag

auf dem Boden ab, während die Lösung eine rote Färbung annahm. Das auf ein Filter gebrachte Derivat wurde mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wurde das Produkt in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Diese Manipulation wurde wiederholt ausgeführt. Zur Krystallisation wurde der Körper in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, schied sich jedoch aus allen als amorphes Pulver aus.

Ockergelbes amorphes Pulver. In trockenem Zustande ist es elektrisch und haftet an allen Gegenständen fest an. Es giebt mit Natrium geschmolzen eine starke Stickstoffreaktion. Löslich in Ammoniak mit brauner Farbe, ebenso in verdünnter Natronlauge und Chloroform. Unlöslich in Aether, verdünnter und konzentrierter Salzsäure und Petroläther. Kaum löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab, dass analog dem Bromderivat nur 3 NO<sub>2</sub> Gruppen eingetreten waren.

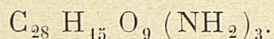
#### Analyse.

0,0903 Gr. Substanz ergaben 0,1639 Gr. CO<sub>2</sub> und 0,0214 Gr. H<sub>2</sub>O.

0,1978 Gr. Substanz ergaben bei 707,5 mm. Barometerstand und 15° 13 Kubikcentimeter = 0,014157 Gr. N.

Gefunden :	Berechnet für :
C = 49,50 %.	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .
H = 2,63 %.	C = 49,23 %.
N = 7,15 %.	H = 2,54 %.
	N = 7,18 %.

### Amidoderivat.



Um das Amidoderivat des Nitrokörpers zu erhalten, wurde etwas von diesem in rauchender Salzsäure suspendiert und Zinn hinzugefügt. Um die Substanz immer möglichst fein während der Wasserstoffentwicklung in der Salzsäure zu verteilen, wurde während der ganzen Reaktion die Mischung umgerührt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet war, wurde mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Die Analyse ergab jedoch wieder das unveränderte Nitroderivat. Da ich auf diesem Wege das Produkt nicht reduzieren konnte, versuchte ich die Reduktion mit Natriumamalgam. Zu diesem Zwecke wurde etwas Nitroderivat in verdünnter Natronlauge gelöst und nachher diese Lösung noch stark mit Wasser verdünnt. Dann wurden 60 Gr. frischbereitetes  $2\frac{1}{2}\%$  Natriumamalgam hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Amidoderivat aus der tiefbraunen Lösung, nachdem sie vom Quecksilber abgehoben worden war, mit Salzsäure als flockiger, brauner Niederschlag ausgefällt, nach dem Filtrieren nochmals mit Wasser ausgekocht und auf dem Filter mit Wasser nachgewaschen.

Amorpher Körper, der eine etwas tiefer braune Farbe besitzt als der Nitrokörper, auch nicht elektrisch ist. Löslich in Alkalien.

Analyse.

0,1093 Gr. Substanz ergaben 0,2323 Gr. CO<sub>2</sub> und  
0,0420 Gr. H<sub>2</sub> O.

0,1520 Gr. ergaben bei 707 mm. Barometerstand und  
15° 11,5 Kubikcentimeter = 0,012616 N.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> O <sub>9</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> :
C = 57,96 %.	C = 58,18 %.
H = 4,27 %.	H = 4,24 %.
N = 8,3 %.	N = 8,48 %.

Alle drei NO<sub>2</sub> Gruppen des Nitroderivates wurden  
also zu NH<sub>2</sub> Gruppen reduziert.



## II

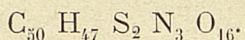
# Über neue geschwefelte Dichroïne.

---

### Einleitung.

Herr Professor Brunner übergab mir die Aufgabe, die Einwirkung von Rhodanammonium auf Resorcin und Orcin in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu studieren. Es resultierten aus beiden Versuchen Kondensationsprodukte, die Schwefel und Stickstoff enthielten. Beide Produkte zeigten dichroistische Eigenschaften, das heisst in alkalischen Lösungen fluorescierten sie stark. Namentlich das Produkt aus Orcin zeigt eine fast ebenso starke Fluorescens wie Fluoresceïn selber. Da das Molekulargewicht beider Verbindungen ein sehr hohes ist, konnte die Strukturformel nicht aufgestellt werden, und muss ich mich damit begnügen, die empirischen Formeln anzugeben. Jedenfalls sind aber die beiden Körper als Dichroïne, die Schwefel enthalten, aufzufassen.

## Resorcinprodukt.



100 Gr. Resorcin, 200 Gr. Aluminiumchlorid und 80 Gr. Rhodanammonium wurden in einem Kolben von 2 Liter Gehalt, der mit einem Steigrohr versehen war, gut gemischt und dann auf dem Oelbade erwärmt. Schon bei 80° färbte sich die Mischung rötlich und bei 97° begann die Reaktion unter starker Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Jetzt wurde der Kolben, um eine allzu starke Reaktion zu vermeiden, vom Oelbade entfernt, dann, nachdem die Dampfentwicklung nachgelassen hatte, wieder auf dasselbe gesetzt. Die sich entwickelnden Salzsäuredämpfe waren stark rot gefärbt und rissen kleine Aluminiumchloridkrystalle mit sich, die, wenn die Reaktion zu stark eintrat, das Steigrohr verstopften. Es darf daher die Reaktion nicht zu plötzlich eintreten, sondern man muss durch zeitweise Abkühlung dafür Sorge tragen, dass sie ganz allmähig von statten geht, bis die Salzsäureentwicklung beinahe aufgehört hat. Jetzt wurde so lange noch auf dem Oelbad auf 160° erhitzt, bis ein in den Kolben gehaltener, angefeuchteter Lackmuspapierstreifen keine oder wenigstens nur noch sehr schwache Rotfärbung zeigte. Die ganze Reaktion dauerte ungefähr 6 Stunden. Das Reaktionsprodukt war eine trockene, rote, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Masse. Beim Hinzu-

geben von Wasser löste sich das unveränderte Resorcin und Rhodanammonium, ebenso geringe Mengen des Farbstoffes, während sich der Hauptteil des Kondensationsproduktes auf dem Boden als schmierige rote Masse absetzte. Dieselbe wurde nun auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen.

In dem Filtrat fand sich Rhodanammonium, Resorcin, Chlor und Aluminium.

Zur Reinigung des Farbstoffes wurden verschiedene Verfahren versucht; dasjenige, welches das beste Resultat ergab, war folgendes:

Es wurde eine konzentrierte warme Sodalösung hergestellt und mit dieser der Körper möglichst fein angerieben. Nun wurde das Gemisch, das tiefrot war, auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockene eingedampft. Es hatte sich das Natriumsalz des Farbstoffes gebildet. Das so erhaltene Gemisch von Natriumsalz und überschüssiger Soda wurde mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol löste das Natriumsalz, während der allergrösste Teil der Soda ungelöst blieb. Jetzt wurde von der Soda abfiltriert und dieselbe so lange mit Alkohol nachgewaschen, bis die rote Färbung beinahe verschwunden war.

Die alkoholische Lösung wurde bis zur Trockene eingedampft, mit Wasser das Natriumsalz aufgenommen und mit Salzsäure ausgefällt. Der Farbstoff schied sich in rotbraunen Flocken aus.

Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, gewaschen, in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt, dann so lange mit Wasser ausge-

waschen, bis im Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen und das Filtrat klar war. Das Produkt wurde gut getrocknet und zum Entfernen etwa vorhandenen freien Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Der Körper konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Die Reinausbeute des Farbstoffes betrug 30 Gr. Um die Ausbeute zu vermehren, wurden verschiedene Mischungsverhältnisse versucht, ohne jedoch ein besseres Resultat zu erzielen.

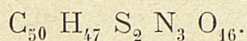
Bei der Reaktion scheint sich zuerst das Rhodan ammonium in Perthiocyan zu verwandeln und dieses dann mit dem Resorzin den Farbstoff zu bilden. Zum Beweis hiefür wurde etwas Perthiocyan, Resorcin und Aluminiumchlorid zusammen in einem Reagensgläschen erhitzt. Es bildete sich ein roter Körper, der genau dieselben Reaktionen wie der aus Rhodan ammonium und Resorcin erhaltene Farbstoff zeigte, folglich derselbe Körper wie dieser ist.

Amorphes, dunkelrotes Pulver. Löslich in Ammoniak, verdünnter Natronlauge, Sodalösung und Alkohol, schwerer löslich in Eisessig, in Aether sehr wenig löslich, nicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform.

In Ammoniak löst sich der Körper mit dunkelroter Farbe mit schwachgrüner Fluorescenz, auf Zugabe von Alkohol wird dieselbe sehr intensiv.

Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes trübt sich auf Zusatz von etwas Eisenchlorid und zeigt keine Fluorescenz mehr. Eine Schmelzpunktbestimmung

konnte nicht gemacht werden, da der Farbstoff sich beim Erhitzen über 160° zersetzt, ohne zu schmelzen. Die Elementaranalyse ergab die empirische Formel



#### Analyse.

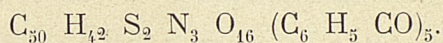
0,1602 Gr. Substanz ergaben 0,3475 Gr. CO<sub>2</sub> und 0,0691 Gr. H<sub>2</sub> O.

0,1554 Gr. Substanz ergaben bei 16° und 712,6 Millimeter Barometerstand 5,2 Kubikcentimeter = 0,00600875 Gr. N.

0,2820 Gr. Substanz ergaben 0,1226 Gr. Ba SO<sub>4</sub>.

Gefunden :	Berechnet :
C = 59,15 %	C = 59,46 %
H = 4,78 %	H = 4,65 %
N = 3,86 %	N = 4,16 %
S = 5,86 %	S = 5,94 %

#### Benzoylderivat.



Um das Benzoylderivat des Körpers herzustellen, wurden verschiedene Methoden versucht. Das Verfahren, die Substanz in 10prozentiger Natronlauge zu lösen und mit Benzoylchlorid zu behandeln, gab keine befriedigenden Resultate.

Es wurden daher 2 Gr. des Farbstoffes mit 20 Gr. Benzoylchlorid in einem Kölbchen am Rückflusskühler über freier Flamme zwei Stunden lang erhitzt. Die

entstandene braune Flüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen, worin sich das mit viel Benzoessäure vermischte Derivat als harzige, schwarze Masse am Boden absetzte, nach und nach erstarrte sie und liess sich nun zerreiben. Das Pulver wurde zu wiederholten Malen zur Reinigung von der Benzoessäure mit Aether, indem es sich nicht löst, behandelt und auf dem Filter hernach so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis auf einem untergehaltenen Uhrglas der abfiltrirte Alkohol nach dem Verdunsten keine Benzoessäurekrystalle mehr hinterliess. Zur vollständigen Reinigung wurde es in Chloroform gelöst und mit Ligroin als flockiger Niederschlag ausgefällt.

Braunes, amorphes Pulver, das sich leicht in Chloroform, dagegen in Aether und Alkohol nicht löst. Die Analyse ergab die Formel :



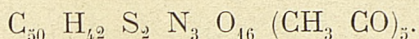
#### Analyse.

0,1447 Gr. Substanz ergaben 0,3514 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0606 Gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

0,1056 Gr. Substanz ergaben 0,0030676 Gr. N.

Gefunden :	Berechnet :
C = 66,23 %	C = 66,70 %
H = 4,6 %	H = 4,38 %
N = 2,9 %	N = 2,75 %

### Acetylderivat.



2 Gr. Substanz wurden mit 4 Gr. wasserfreiem Natriumacetat und 20 Gr. Essigsäureanhydrit zwei Stunden lang in einem Kölbchen mit Rückflusskühler auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Dann wurde die gebildete dunkelbraune Flüssigkeit in Wasser gegeben. Das Derivat setzte sich als anfangs öliges Körper, der nach und nach erstarrte, am Boden ab. Das nun feste Produkt wurde getrocknet, zerrieben und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte. Dann wurde es in Eisessig gelöst und mit Wasser als brauner, flockiger Niederschlag ausgeschieden. Krystallinisch konnte das Acetylderivat nicht erhalten werden.

Braunrotes Pulver, leicht löslich in Eisessig, Essigäther und heissem verdünntem Ammoniak, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Ammoniak, Wasser, Aether und Ligroin.

Der in heissem Ammoniak gelöste Körper giebt auf Zusatz von Alkohol eine schwache, grüne Fluorescenz. Eine sehr gute Ausbeute an Acetylderivat erhielt ich auch, wenn 1 Gr. Substanz mit etwas wasserfreiem Natriumacetat gemischt und in einer Druckflasche mit etwa 20 Gr. Essigsäureanhydrit im Wasserbade zwei Stunden lang erhitzt wurde.

Die Elementaranalyse ergab, dass 5 Hydroxyl-

wasserstoffe durch Säureradikale ersetzt waren, was der Formel  $C_{50} H_{42} S_2 N_3 O_{16} (CH_3 CO)_3$  entspricht.

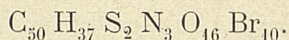
#### Analyse.

0,1039 Gr. Substanz ergaben 0,2243 Gr.  $CO_2$  und 0,0444 Gr.  $H_2 O$ .

0,0698 Gr. Substanz ergaben bei 709 Millimeter Barometerstand und  $10 \frac{1}{2}^\circ$  0,0021154 Gr. N.

Gefunden :	Berechnet :
C = 58,87 %	C = 59,00 %
H = 4,74 %	H = 4,66 %
N = 3,03 %	N = 3,4 %

#### Bromderivat.

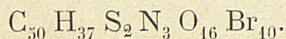


Um das Bromderivat herzustellen, wurde etwas Substanz in Eisessig gelöst und zu der sauren Lösung Bromwasser hinzugegeben. Es entstand sofort ein karminroter, flockiger Niederschlag. In Gegenwart von Alkohol konnte das Bromderivat nicht erhalten werden. Zur Reinigung wurde das auf einem Filter gesammelte und mit Wasser ausgewaschene Produkt in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, dann wieder mit Wasser ausgewaschen.

Karminrotes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkalien, Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Salz- und Schwefel-



säure, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung ist rosafarben und besitzt grüne Fluorescens. Die Analyse ergab die Formel

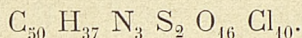


0,1162 Gr. Substanz ergaben 0,1408 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0294 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0652 Gr. Substanz ergaben 0,069 Gr. Ag. Br.

Gefunden:	Berechnet:
C = 33,04 %.	C = 33,3 %.
H = 2,49 %.	H = 2,07 %.
Br = 44,77 %.	Br = 44,47 %.

### Chlorderivat.



Eine direkte Einführung des Chlors in den Farbstoff gelang nicht; es wurde daher etwas Substanz mit Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen am Rückflusskühler auf dem Oelbade auf 120—125° erhitzt. Die Mischung schmilzt zu einer braunen, dickflüssigen Masse, dann beginnt sie zu sieden unter starker Salzsäureentwicklung.

Das entstandene schwarzbraune, dickflüssige Produkt wurde in Wasser gegeben. Das Wasser färbte sich dunkelrot, während ein schwarzes Harz sich auf dem Boden absetzte. Dasselbe wurde zuerst mit Wasser digeriert, dann in Ammoniak, mit dem es eine trübe Lösung bildet, gelöst und mit Salzsäure als

karminroter, flockiger Niederschlag ausgefällt. Nach dem Waschen wurde der Niederschlag in einer konzentrierten Boraxlösung wieder gelöst und Schwefelsäure zur Lösung hinzugefügt. Die Lösung trübte sich, das Derivat fiel aber erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade als flockiger Niederschlag aus. Karminrotes, amorphes Pulver. Löslich in Alkalien.

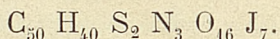
#### Analyse.

0,1306 Gr. Substanz ergaben 0,214 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0378 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1103 Gr. Substanz ergaben 0,116 Gr. Ag. Cl.

Gefunden:	Berechnet für die Formel
	$\text{C}_{50} \text{H}_{37} \text{S}_2 \text{N}_3 \text{O}_{16} \text{Cl}_{10}$ :
C = 44,68 %.	C = 44,47 %.
H = 3,18 %.	H = 2,74 %.
Cl = 25,61 %.	Cl = 25,9 %.

#### Jodderivat.



1 Gr. Jod und 1 Gr. Jodsäure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und dann 1 Gr. des Rosorzinfarbstoffes zu der Lösung hinzugefügt. Der Körper löst sich vollständig. Auf Zusetzen von Salzsäure zu dem Gemisch fiel ein braunroter Niederschlag aus. Nach dem Absetzen des Niederschlags war die klare Lösung schwach gelblich gefärbt. Das ausgefällte Derivat wurde auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen,

dann mehrere Male in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und gewaschen. Zur Entfernung allenfalls noch vorhandenem freien Jods wurde nach dem Trocknen der Körper mit Chloroform und Ligroin ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen.

Karminrotes, amorphes Pulver. In Alkalien leicht löslich, ebenso in Aceton. schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Salzsäure, Ligroin und Benzol.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 7 Atomen Jod, was der Formel  $C_{30} H_{40} S_2 N_3 O_{16} J_7$  entspricht.

#### Analyse.

0,1486 Gr. Substanz ergaben in der Bombe  
0,1284 Gr. Ag. J.

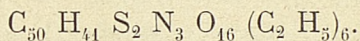
Gefunden :

J = 46,72 %.

Berechnet :

J = 46,79 %.

#### Aethyläther.



3 Gr. Substanz wurden in Aethylalkohol, in dem vorher etwa 10 Gr. Natriumhydrat aufgelöst worden waren, eingetragen. Die Mischung wurde nun in einen Kolben gegeben, der einerseits mit einem Liebigschen Kühler verbunden und in den andererseits durch den zweifach durchbohrten Kork ein Scheidetrichter zur Aufnahme des Aethyljodids hineingesteckt war. Unter

dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden allmählig 30 Gr. Aethyljodid zugegeben. Ein Teil des gebildeten Aethyläthers setzte sich als feste Masse ab. Nach dem Erhitzen wurde das Ganze in Wasser gegossen. Das Derivat fiel hier erst nach Zusatz von etwas Salzsäure und Stehenlassen des Gemisches über Nacht als dunkelgrüne, harzige Masse aus.

Zu wiederholten Malen wurde nun das Harz resp. der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure als grüner flockiger Niederschlag ausgefällt.

Olivgrünes, amorphes Pulver; es löst sich in Ammoniak und Eisessig, wenig löslich in Alkohol mit grüner Fluorescenz, wenig löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin.

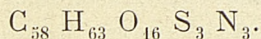
Die Analyse ergab, dass sechs Aethylgruppen eingetreten waren und ist also für den Aethyläther die Formel  $C_{30} H_{41} S_2 N_3 O_{16} (C_2 H_5)_6$  anzunehmen.

#### Analyse.

0,1234 Gr. Substanz ergaben 0,2873 Gr.  $CO_2$  und 0,0703 Gr.  $H_2 O$ .

Gefunden:	Berechnet:
C = 63,49 %.	C = 63,21 %.
H = 6,32 %.	H = 6,03 %.

### Orcinprodukt.



12 Gr. Orcin, 7 Gr. Rhodanammonium und 23 Gr. Aluminiumchlorid (molekulare Mengen) wurden in einem 2 Liter fassenden Kolben gemischt und auf dem Oelbad erhitzt. Zur Verhütung einer zu heftigen Reaktion wurde wie bei der Darstellung des Resorcinproduktes verfahren. Auch hier entwickelten sich Salzsäuredämpfe in grosser Menge. Nachdem die Entwicklung der Dämpfe nachgelassen hatte, wurde auf 160° erhitzt. Die Reaktion war beendet, als ein angefeuchteter blauer Lackmuspapierstreifen sich nicht mehr rötete. Das in dem Kolben zusammengesinterte Gemisch bestand teilweise aus unveränderten Rhodanammoniumkrystallen teilweise aus einem dunkelroten, harzigen Körper. Beim Zugeben von Wasser löste sich das Rhodanammonium, während das rote Harz auf ein Filter gespült und dort mit Wasser gewaschen wurde. Das Waschwasser ist schwach rötlich gefärbt. Zur Reinigung wurde wie beim Resorcinprodukt verfahren, d. h. es wurde mit einer warmen, konzentrierten Sodalösung angerieben, zur Trockene verdampft, mit Alkohol ausgezogen, wieder zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene rote Niederschlag wurde zuerst gut mit Wasser ausgewaschen und dann mit heissem Ammoniak, da er

sich in kaltem nur schwer vollkommen löst, aufgenommen und mit Salzsäure ausgefällt. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Nach abermaligem Waschen wird der Niederschlag getrocknet und mit warmem Schwefelkohlenstoff zur Entfernung noch vorhandenen freien Schwefels behandelt. Der Farbstoff konnte aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden. Eine Schmelzpunktbestimmung konnte aus demselben Grunde wie beim Resorcinkörper nicht gemacht werden.

Rothgelbes Pulver, etwas heller, als das des Resorcinfarbstoffes. Leicht löslich in Alkohol und Aceton mit rotgelber Farbe und bedeutend stärkerer Fluorescenz als das Resorcinprodukt. In kaltem Ammoniak schwerer, in heissem leicht löslich, ebenso in Anilin, Amylalkohol und Phenol, schwerer löslich in Essigsäure und Aether, unlöslich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt; die vorher hellgrüne Fluorescenz wird dunkelgrün. Die Analyse ergab die Formel  $C_{58}H_{63}O_{16}S_3N_3$ . Es wäre demnach ein dem Resorcinprodukt ganz analoger Körper, nur enthält dieser 2 Atome Schwefel, während der Orcinfarbstoff 3 Atome enthält.

Beide Farbstoffe färben Rohseide rot und ist diese Färbung im Sonnenlichte sehr haltbar.

#### Analyse.

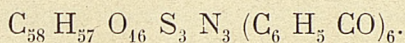
0,1962 Gr. Substanz ergaben 0,4320 Gr.  $CO_2$  und 0,1027 Gr.  $H_2O$ .

0,2531 Gr. Substanz ergaben bei 725,7 mm. Barometerstand 0,01012476 Gr. N.

0,1974 Gr. Substanz ergaben in der Cariusschen Bombe 0,1161 Ba SO<sub>4</sub>.

Gefunden:	Berechnet:
C = 60,04 %.	C = 60,36 %.
H = 5,82 %.	H = 5,46 %.
N = 3,99 %.	N = 3,64 %.
S = 8,07 %.	S = 8,31 %.

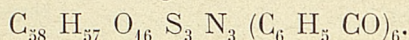
### Benzoylderivat.



2 Gr. Substanz wurden in der 10fachen Menge 10 % Natronlauge gelöst und dann in einem gut verkorkten Kölbchen mit Benzoylchlorid, das nach und nach zugegeben wurde, geschüttelt, bis das Derivat ausfällt und die Lösung nicht mehr nach Benzoylchlorid riecht. Das erhaltene unreine Benzoylderivat ballte sich zu einem braungelben, klebrigen Klumpen zusammen. Zur Reinigung von der gebildeten Benzoesäure wurde die harzige Masse wiederholt mit einer Lösung von Natriumkarbonat ausgekocht. Das Harz zerbröckelt hierbei in kleine, spröde Klümpchen, die leicht zerrieben werden konnten, und dann auf dem Filter mit warmer Natriumkarbonatlösung behandelt wurden. Hiernach wurde mit viel Wasser nachgespült.

Braungelbes, amorphes Pulver. Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkalien und Alkohol.

Die Analyse ergab, dass sechs Benzoylgruppen in den Orcinkörper eingetreten waren. Die Formel für das Derivat ist dann folgende :

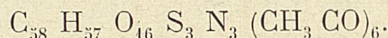


#### Analyse.

0,1222 Gr. Substanz ergaben 0,3034 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0502 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden :	Berechnet :
C = 67,71 %.	C = 67,53 %.
H = 4,51 %.	H = 4,7 %.

#### Acetylderivat.

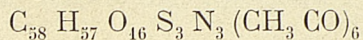


4 Gr. wasserfreies Natriumacetat, 2 Gr. Substanz und 20 Gr. Essigsäureanhydrid wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler zwei Stunden lang auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Dann wurde die braune Flüssigkeit in Wasser gegeben. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, der auf ein Filter gebracht und mit Wasser gut ausgewaschen, dann in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt und mit Wasser nochmals ausgewaschen wurde.

Braunes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Ammoniak und Alkohol mit grüner Fluorescenz, unlöslich in Ligroin und Benzol.



Die Analyse ergab, dass sechs Acetylgruppen in die Verbindung eingetreten waren, was der Formel



entspricht.

#### Analyse.

0,1179 Gr. Substanz ergaben 0,2691 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0575 Gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

Gefunden :

$$\text{C} = 60,16 \text{ } \%$$

$$\text{H} = 5,40 \text{ } \%$$

Berechnet :

$$\text{C} = 59,78 \text{ } \%$$

$$\text{H} = 5,3 \text{ } \%$$

Ueber die Bildung und Konstitution der Farbstoffe lassen sich nur schwierig bestimmte Angaben machen, Dieselben können entstehen durch Kondensation von Orcin resp. Resorcin mit Perthiocyansäure (Persulfocyansäure)  $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{N}_2 \text{S}_3$  oder auch Perthiocyan  $\text{C}_3 \text{HN}_3 \text{S}_3$  und würde jedesmal auf ein Molekül dieser Körper 6 Moleküle Orcin respektive Resorcin kommen. Ziemlich ähnlich ist die Bildung des Körpers  $\text{C}_{48} \text{H}_{35} \text{N}_2 \text{O}_{13} \text{Br}$ , welchen Brunner und Chuit<sup>1</sup> aus Resorcin und Bromkönigswasser und des Körpers  $\text{C}_{40} \text{H}_{27} (\text{CH}_3)_8 \text{N}_2 \text{O}_{18} \text{Br}$ , den Brunner und Nagelschmits<sup>2</sup> aus Bromkönigswasser und Orcin erhielten und von denen jeder dieser Farbstoffe 6 durch Säureradikale vertretene H-Atome enthielt.

Wäre die Bildung der von mir erhaltenen Farbstoffe ganz analog, so müssten in beiden Verbindungen

<sup>1</sup> B. B. 1884, S. 335.

<sup>2</sup> B. B. 1893, S. 42.

8 Atome Wasserstoff weniger sein, was jedoch mit den von mir gefundenen Resultaten nicht übereinstimmt.

Für den Resorcinkörper müsste man die Formel  $C_{50} H_{39} S_2 N_3 O_{16}$  und für den Orcinkörper die Formel  $C_{38} H_{35} O_{16} S_3 N_3$  annehmen.

Ausgerechnet für  $C_{50} H_{39} S_2 N_3 O_{16}$ :      Berechnet für  $C_{50} H_{47} S_2 N_3 O_{16}$ :

C = 59,94 %.	C = 59,46 %.
H = 3,89 %.	H = 4,65 %.
S = 6,39 %.	S = 5,94 %.
N = 4,19 %.	N = 4,16 %.

Gefunden:

C = 59,15 %.
H = 4,78 %.
S = 5,86 %.
N = 3,86 %.

Berechnet für  $C_{58} H_{55} O_{16} S_3 N_3$ :      Berechnet für  $C_{58} H_{63} O_{16} N_3 S_3$ :

C = 60,78 %.	C = 60,36 %.
H = 4,80 %.	H = 5,46 %.
N = 3,66 %.	N = 3,64 %.
S = 8,38 %.	S = 8,31 %.

Gefunden:

C = 60,04 %.
H = 5,82 %.
N = 3,99 %.
S = 8,07 %.

---

# TABELLE

der dargestellten und untersuchten Präparate.

Nr.	Berechnet :	Gefunden :
1. Dichlorfluoresceïn . . . $C_{20} H_{10} Cl_2 O_5$	Cl = 17,50 0/0	Cl = 17,31 0/0
2. Dibromfluoresceïn . . . $C_{20} H_{10} Br_2 O_5$	Br = 32,65 0/0	Br = 32,42 0/0
3. Dijodfluoresceïn . . . $C_{20} H_{10} J_2 O_5$	J = 43,29 0/0	J = 42,99 0/0
4. Trichloranilin . . . $C_6 H_2 Cl_3 NH_2$	Cl = 53,84 0/0	Cl = 53,71 0/0
5. Tribromanilin . . . $C_6 H_2 Br_3 NH_2$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 21,80 \text{ 0/0} \\ H = 1,22 \text{ 0/0} \\ Br = 72,7 \text{ 0/0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 22,20 \text{ 0/0} \\ H = 1,9 \text{ 0/0} \\ Br = 72,25 \text{ 0/0} \end{array} \right.$
6. Pseudoschwefelcyan . . . $C_3 HN_3 S_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 20,57 \text{ 0/0} \\ H = 0,57 \text{ 0/0} \\ S = 54,85 \text{ 0/0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 20,7 \text{ 0/0} \\ H = 0,91 \text{ 0/0} \\ S = 54,72 \text{ 0/0} \end{array} \right.$
7. Salicylsäurekörper . . . $C_{28} H_{18} O_{16}$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 55,08 \text{ 0/0} \\ H = 2,95 \text{ 0/0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 55,6 \text{ 0/0} \\ H = 3,08 \text{ 0/0} \end{array} \right.$
8. Silbersalz desselben . . . $C_{28} H_{15} O_{16} Ag_3$	Ag = 34,63 0/0	Ag = 34,61 0/0
9. Benzoylderivat desselben . . . $C_{28} H_{12} O_{16} (C_6 H_5 CO)_6$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 68,07 \text{ 0/0} \\ H = 3,4 \text{ 0/0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 67,78 \text{ 0/0} \\ H = 3,53 \text{ 0/0} \end{array} \right.$
10. Phenolkörper von der Formel . . . $C_{24} H_{16} O_{12}$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 58,06 \text{ 0/0} \\ H = 3,42 \text{ 0/0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 57,66 \text{ 0/0} \\ H = 3,30 \text{ 0/0} \end{array} \right.$

Nr.	Berechnet :	Gefunden :
11. Phenolkörper von der Formel . $C_{24} H_{18} O_7$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 68,89 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,3 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 68,93 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
12. Phenolkörper von der Formel . $C_{24} H_{18} O_9$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 64 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 64,26 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 3,85 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
13. Acetylderivat desselben . $C_{24} H_{12} O_9 (CH_3 CO)_6$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 61,53 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,27 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 61,43 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 3,99 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
14. Benzoylderivat desselben . $C_{24} H_{15} O_9 (C_6 H_5 CO)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 70,8 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 3,93 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 70,24 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,19 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
15. Bromderivat desselben . $C_{24} H_{15} Br_3 O_9$	$Br = 34,9 \text{ } \frac{0}{0}$	$Br = 34,3 \text{ } \frac{0}{0}$
16. Nitroderivat desselben . $C_{24} H_{15} O_9 (NO_2)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 49,23 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 2,56 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 7,18 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 49,50 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 2,63 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 7,15 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
17. Amidderivat desselben . $C_{24} H_{15} O_9 (NH_2)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 58,18 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,24 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 8,48 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 57,96 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,27 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 8,3 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
18. Resorcinfarbstoff . . . $C_{50} H_{47} S_2 N_3 O_{16}$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59,46 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,65 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 4,16 \text{ } \frac{0}{0} \\ S = 5,94 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59,15 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,78 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 3,87 \text{ } \frac{0}{0} \\ S = 5,86 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
19. Benzoylderivat desselben . $C_{50} H_{42} S_2 N_3 O_{16} (C_6 H_5 CO)_5$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 66,70 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,38 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 2,75 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 66,23 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,6 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 2,9 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
20. Acetylderivat desselben . $C_{50} H_{42} S_2 N_3 O_{16} (CH_3 CO)_5$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59,00 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,66 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 3,4 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 58,87 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,74 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 3,03 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
21. Aethyläther desselben . $C_{50} H_{41} S_2 N_3 O_{16} (C_2 H_5)_6$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 63,21 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 6,03 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 63,49 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 6,32 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
22. Chlorderivat desselben . $C_{50} H_{37} S_2 N_3 O_{16} Cl_{10}$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 44,47 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 2,74 \text{ } \frac{0}{0} \\ Cl = 25,9 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 44,68 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 3,18 \text{ } \frac{0}{0} \\ Cl = 25,61 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$

Nr.	Berechnet :	Gefunden :
23. Bromderivat desselben . . . $C_{50} H_{37} S_2 N_3 O_{16} Br_{10}$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 33,3 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 2,06 \text{ } \frac{0}{0} \\ Br = 44,47 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 33,04 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 2,49 \text{ } \frac{0}{0} \\ Br = 44,77 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
24. Jodderivat desselben . . . $C_{50} H_{40} S_2 N_3 O_{16} J_7$	$J = 46,79 \text{ } \frac{0}{0}$	$J = 46,72 \text{ } \frac{0}{0}$
25. Orcinfarbstoff . . . . . $C_{58} H_{63} O_{16} S_3 N_3$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 60,36 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 5,46 \text{ } \frac{0}{0} \\ S = 8,31 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 3,64 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 60,04 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 5,8 \text{ } \frac{0}{0} \\ S = 8,07 \text{ } \frac{0}{0} \\ N = 3,99 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
26. Benzoylderivat desselben . . . $C_{58} H_{57} O_{16} S_3 N_3 (C_6 H_5 CO)_6$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 67,53 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,7 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 67,71 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 4,51 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$
27. Acetylderivat desselben . . . $C_{58} H_{57} O_{16} S_3 N_3 (CH_3 CO)_6$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 59,78 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 5,3 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} C = 60,16 \text{ } \frac{0}{0} \\ H = 5,40 \text{ } \frac{0}{0} \end{array} \right.$

This is a typical organic chemistry thesis of its time which wants to investigate the possible uses of alkali persulfates in synthesis.

Most reactions described are chlorinations and brominations by reacting a compound with a chloride or bromide plus persulfate.

Usually the melting point and the ultimate analysis are given as criteria of the compound synthesised.

One interesting reaction, which is described, is the action of ammonium persulfate (11.5 g) on KCNS (5g) under reflux in an aqueous solution.

It yielded 0.1722g of a substance which the author claims to be  $C_3H_3N_3S_3$ . Nowadays one would expect the formation of thiocyanogen i.e.  $(SCN)_2$  however <sup>a</sup> ~~a~~ trimeric oxygen analogue  $(HOCN)_3$  is known.

Then (part II) there is an investigation of the action of  $NH_4CNS$  on resorcinol (m-dihydroxy benzene) and orcinol (m-dihydroxy toluene) which yield fluorescent compounds. A number of derivatives benzoyl, acetyl, bromo-, chloro-, iodo- are made.

Altogether 27 substances were synthesised and characterised.



