

mit der neu bestätigten Erfahrung ergeben, dass der Gleichgewichtsdruck unabhängig sein wird von dem Grad der Zersetzung, wenn der theilweise zersetzte Körper sich chemisch und physikalisch nicht anders verhält als eine mechanische Mischung des unzersetzten Körpers mit dem festen Bestandtheil.

Ich zweifle nicht, dass die Pfaundler'sche Theorie schliesslich zu demselben Ergebniss führen wird, aber bei ihrer heutigen Form sehe ich keinen Weg, den Widerspruch mit der Erfahrung in dem beregten Punkte zu lösen.

Heidelberg, im Mai 1876.

## 205. Theodor Cöllen: Ueber die Sulfosäure der Parachlorbenzoessäure (Chlordracylsäure).

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den drei isomeren Monochlorbenzoässuren ist bislang nur die Metachlorbenzoessäure in die entsprechende Sulfosäure von R. Otto (Ann. Chem. u. Pharm. 123, 9) übergeführt worden. Angeregt von den Arbeiten des Hrn. C. Böttinger unternahm ich es, die in ihren Verbindungen wenig studirte Parachlorbenzoessäure nach dieser Richtung einer Untersuchung zu unterziehen.

Die zu meinen Versuchen verwendete Parachlorbenzoessäure stellte ich durch Oxydation des nach K. Müller's Verfahren (Jahrb. 19, 589) bereiteten, zwischen 155—158° siedenden Monochlortoluols dar. Von den verschiedenen hierbei in Anwendung gebrachten Oxydationsverfahren bewährte sich das neuerdings von Emmerling angegebene (Diese Ber. VIII, 880) als das geeignetste. Der Vorzug desselben besteht darin, dass selbst grössere Mengen Monochlortoluol von Kaliumpermanganat rasch und vollständig in Säuren übergeführt werden. Neben überwiegender Menge Orthosäure entsteht die Parasäure. Die Säuren lassen sich leicht mit Hilfe von heissem Wasser, in welchem die Orthosäure leicht, die Parasäure dagegen sehr schwer löslich ist, voneinander trennen. Der Schmelzpunkt meiner Parachlorbenzoessäure liegt bei 235° (235—236° Beilstein u. Geitner).

Um die Sulfogruppe in die Parachlorbenzoessäure einzuführen, verfuhr ich zunächst in folgender Weise. Zu der bei 100° getrockneten und fein zerriebenen Säure leitete ich bis zu vollkommener Verflüssigung resp. bis eine Probe der Masse mit Wasser keinen Niederschlag von Parasäure mehr gab, Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid. Die Operation nimmt mehrere Tage in Anspruch und bildet das Produkt eine braun gefärbte, dicke Flüssigkeit. Leichter und

vollständiger gelingt die Einführung der Sulfogruppe in die Parasäure bei Verwendung einer mir im Augenblick zu Gebote stehenden rauchenden Schwefelsäure, welche 90 pCt. Anhydrid enthält. Da sich bei deren Verwendung schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction gezeigt hatte, übergoss ich die Parasäure mit derselben und überliess das Gemenge einen Tag sich selbst. Die Reaction wurde durch längeres gelindes Erwärmen beendet. Zur Feststellung der Natur meines Productes und was vor Allem wichtig schien, zum Nachweis, ob es ein Individuum, oder wie dies bei derartigen Fällen öfters geschieht, ein Gemenge isomerer Körper ist, stellte ich Salze daraus dar.

Da sich das Bleisalz wegen seines eigenthümlichen Verhaltens hierzu als wenig geeignet erwiesen hatte, sättigte ich die Säure mit reinem kohlensauren Barium und concentrirte die filtrirte Lösung. Bei geeigneter Untersuchung konnte die Anwesenheit zweier, bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser von einander differirenden Salze dargethan werden. Dieselben stammten offenbar von isomeren Säuren und liegen hier mithin analoge Verhältnisse vor, wie sie Böttinger (Diese Ber. VII, 1778; VIII, 374, 1587; IX, 177) nachgewiesen hat.

Die Hauptmenge bildet ein schönes, tafelförmig krystallisirendes Salz. Das Salz der isomeren Säure krystallisirt aus den stark eingegengten, von der andern Modification möglichst befreiten Mutterlauge in feinen Nadeln. Die Menge desselben reichte zu einem eingehenden Studium nicht hin.

Aus dem schwer löslichen Bariumsalz schied ich demnächst die freie Säure durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung ab.

Die Sulfoparachlorbenzoësäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weissen Nadeln, welche mitunter eine Länge von 2—3<sup>cm</sup> besitzen und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die stark eingengte Säurelösung erstarrt beim Erkalten vollständig und bildet eine Krystallmasse von strahligem Gefüge. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimiren glänzende Plättchen, welche bei 236° schmelzen und bei genauerem Studium als Parachlorbenzoësäure erkannt wurden. Die Sulfosäure zerfällt demnach bei höherer Temperatur in ihre Generatoren. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich.

Das Bleisalz krystallisirt in rhombisch begrenzten Tafeln mit 4 Mol. Wasser. Die heisse, wässrige Lösung desselben scheidet leicht ein basisches Salz ab.

Das Bariumsalz bildet, wie oben erwähnt, tafelförmige Krystalle mit 3 Mol. Wasser. Es löst sich schwer in Wasser.

Das Kupfersalz scheidet sich in schönen, langen, blauen, an der Luft schnell verwitternden Nadeln mit 6 Molekülen Krystallwasser

aus der wässrigen Lösung ab. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in feinen Nadeln.

Das neutrale Kaliumsalz, schwerer löslich als das vorbergehende Salz, bildet quarzähnliche Krystalle.

Versuche, die Lagerung der Seitenketten in der Sulfoparachlorbenzoëssäure zu erforschen, führte ich in ähnlicher Weise wie Böttinger aus, bin jedoch mit denselben noch nicht ganz zum Abschluss gelangt.

So behandelte ich die Säure, in der Hoffnung mittelst nascentem Wasserstoff, Chlor zu eliminiren, mit Natriumamalgam. Genau wie bei der Sulfoparabrombenzoëssäure geht auch hier die Reaction weiter und entstehen mercaptanartige Körper.

Schmelzversuche des Kalisalzes mit Kalihydrat führten zu keinem befriedigenden Resultat, da die Säure, resp. ihr Salz selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen wird.

Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron erhielt ich geringe Ausbeute, wahrscheinlich Dicarbonsäuren, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin und worüber ich später Mittheilung machen werde.

Bonn, 12. Mai 1876.

## 206. Aug. Laubenheimer: Ueber physikalisch isomere Körper.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### 1) Nitrometachlornitrobenzol.

Gelegentlich einer Untersuchung über Metachlornitrobenzol und dessen Azoderivate<sup>1)</sup> habe ich ein Chlordinitrobenzol erwähnt, welches beim Nitriren von Metachlornitrobenzol entsteht. Dieses Nitro-*m*-Chlornitrobenzol habe ich nun etwas eingehender untersucht, da die Eigenschaften desselben an und für sich sowie seine Metamorphosen ein gewisses Interesse verdienen.

Zur Darstellung des Nitro-*m*-Chlornitrobenzols erwärmt man je 40 Gr. Metachlornitrobenzol mit 200 Gr. rother rauchender Salpetersäure und 200 Gr. concentrirter Schwefelsäure unter Rückflusskühlung, bis die erste Reaction vorüber ist, und kocht darauf noch etwa 25 Minuten lang. Bei nachherigem Eingiessen in Wasser fällt ein gelbes Oel aus, das beim Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Dieses Produkt besteht vorwiegend aus dem unten beschriebenen Nitro-*m*-Chlornitrobenzol, enthält aber in geringer Menge noch einen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Körper.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1623.