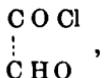


Man sieht auf der Stelle, dass wenn man eine grössere Anzahl von Röhren anwendet, sich leicht eine gewisse Menge dieses Anhydrids bilden kann.

Kurz die trockene Destillation des trichloressigsäuren Natriums liefert

- a) Kohlenoxyd, Koblensäure und Phosgengas,
- b) Trichloracetylchlorid und als secundäre Produkte Trichlor-essigsäure und ihr Anhydrid,
- c) als Nebenprodukte die Chlorkoblenstoffe $C_2 Cl_4$ und $C_2 Cl_6$.

Ich beabsichtige, nächstens dichloressigsäures Natrium der Destillation zu unterwerfen; vielleicht erhält man hierbei das Chlorid der Glyoxylsäure,



oder das Monochloracetylchlorid.

Ausserdem werde ich das Studium der trockenen Destillation der Salze chlorirter Säuren und besonders das von $CCl_3---CHCl---CO(ONa)$ weiter fortsetzen.

Löwen, 10. August 1879.

470. Peter Claesson und Karl Wallin: Ueber die isomeren Toluolmonosulfonsäuren.

(Eingegangen am 6. September.)

Wiewohl die Toluolmonosulfonsäuren von vielen Chemikern untersucht sind, nämlich von Jaworsky¹⁾, Engelhardt und Latschinoff²⁾, Wolkow³⁾, Hübner und Post⁴⁾, Jenssen⁵⁾, v. Pechmann⁶⁾, Pagel⁷⁾, Beckurts⁸⁾, Fahlberg⁹⁾, F. H. S. Müller¹⁰⁾ und noch von einigen anderen, ist man in der Kenntniss dieser Säuren nicht sehr weit gekommen. Die Schwierigkeit, genügendes Material darzustellen, mag wohl die Ursache hier von sein.

Es mag hier genügen daran zu erinnern, dass Jaworsky durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol erst eine Toluolmonosulfonsäure darstellte, welche Engelhardt und Latschinoff in zwei und Beckurts in drei isomere Säuren trennten, dass Wolkow den Zusammenhang der Parasäure mit Paraoxybenzoësäure und der Ortho-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. I, 220.

²⁾ Ebendaselbst V, 617.

³⁾ Ebendaselbst VI, 821.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 27 und 47.

⁵⁾ Ebendaselbst 172, 230.

⁶⁾ Ebendaselbst 173, 202.

⁷⁾ Ebendaselbst 176, 297.

⁸⁾ Diese Berichte X, 943.

⁹⁾ Ebendaselbst XII, 1048.

¹⁰⁾ Ebendaselbst XII, 1848.

säure mit Salicylsäure erwies, dass Fahlberg die Metasäure von Beckurts als eine Mischung von Para- und Orthosäure angiebt und schliesslich, dass Toluolmonosulfosäuren auf verschiedenen indirecten Wegen von Hübner und Post, Jenssen, v. Pechman, Pagel und Müller dargestellt sind, nämlich aus den Ortho- und Paraverbindungen der Bromnitro- und Amidotoluole und neulich aus den drei isomeren Diazoverbindungen des Toluols. Eine sichere Identificirung dieser Säuren mit den direct aus Toluol erhaltenen ist aber zur Zeit nicht möglich. Besonders die verschiedenen Angaben über die Verbindungen der Metasäure differiren ganz erheblich.

Die nachfolgende Untersuchung, die schon vor mehreren Jahren begonnen ist, hat zum Ziel gehabt, eine bessere Methode für die Darstellung und Trennung der drei isomeren Säuren aufzufinden, um eine genaue und ausführliche vergleichende Untersuchung der drei Verbindungen und ihrer Derivate geben zu können. Im Nachfolgenden findet sich:

- 1) Eine leichte und ergiebige Methode für die Darstellung der drei isomeren Säuren;
- 2) eine vergleichende Untersuchung der drei Säuren, ihrer Amide und vieler ihrer Metallsalze.

I. Darstellung und Trennung der drei isomeren Toluolmonosulfosäuren.

In einem Aufsatze über die Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Toluol und einige andere aromatische Koblenwasserstoffe kamen Beckurts und Otto¹⁾ zu dem Resultat, dass dabei ein Gemenge von Paratoluolsulfosäure, deren Chlorid und Sulfotoluid gebildet wird, dass aber „eine isomere Toluolsulfosäure nicht entsteht oder doch nur in so geringer Menge, dass ihr Nachweis bei der in Arbeit genommenen Menge von Toluol nicht möglich war“. Schon lange vorher hatten wir eine entgegengesetzte Erfahrung gemacht. Wir erhielten, freilich unter etwas anderen Bedingungen, die halbe Menge des Toluols in Ortho- und Metasulfosäuren übergeführt.

2800 g Chlorsulfosäure und 1119 g Toluol wurden in folgender Weise gemischt. In einen Kolben mit Scheidetrichter und Abzugsrohr wurden je 150 — 200 g Chlorsulfosäure eingeführt und darauf 60 bis 80 g Toluol durch den Trichter langsam eingetröpfelt. Während der Operation wurde der Kolben geschüttelt und durch Einstellen in Wasser von etwa 10° gelinde abgekühlt. Die Reaction ist von einer gleichmässigen und ruhigen Salzsäureentwickelung begleitet. Das Reactionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und das in Wasser lösliche von dem darin Unlöslichen (die Sulfonchloride) getrennt. Nachdem das Parasulfonchlorid grösstentheils auskristallisiert war, wurde es von

¹⁾ Diese Berichte XI, 2061.

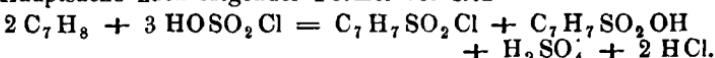
den flüssigen Chloriden getrennt und diese einen Tag über bis -20° abgekühlt, wobei wieder Parachlorid auskristallisierte. Die Operation wurde wiederholt bis kein festes Chlorid sich mehr absonderte.

Aus direkt gebildetem (1286 g) Chlorid wurde erhalten:

Somit war mehr als 50 pCt. des Toluols in Sulfonchloride übergeführt.

Die bei der Mischung mit Wasser erhaltene, wässerige Lösung wurde mit Kalkhydrat neutralisiert und die gebildeten Kalksalze nach Abtrennen des Gypses in Kalisalze übergeführt, wonach diese durch Phosphorpentachlorid in Sulfonchloride verwandelt wurden. Von 843 g des so erhaltenen Chlorides waren 568 g festes Parachlorid und 275 g flüssige Chloride. Der Verlust war 188 g Chlorid oder 8.1 pCt. des angewandten Toluols.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol geht somit in der Hauptsache nach folgender Formel vor sich



Das Toluolparasulfonchlorid wurde durch Krystallisation aus alkoholfreiem Aether gereinigt und nachher durch Kochen mit Wasser in die entsprechende Säure übergeführt.

Die flüssigen Chloride wurden durch Behandlung mit Ammoniak in Amide übergeführt und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt, ganz wie es Beckurts und Fahlberg gemacht haben. Anstatt den schwarzen Farbstoff, der in ziemlich grosser Menge vorhanden war, mit Kohle fortzuschaffen, wurde er mit Chloroform extrahirt und die letzten Spuren nachher durch Thierkohle entfernt.

Das Orthoamid schmolz ganz in Uebereinstimmung mit den Angaben der übrigen Verfasser bei 153—154°, das Metaamid bei 107—108°, der selben Temperatur, die Müller und Fahlberg angeben. Das Amid war absolut farblos, und der Schmelzpunkt konnte weder durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol noch aus Wasser geändert werden.

Eine andere Trennungsmethode der Ortho- und Metasäuren werden wir nachher angeben.

Um die getrennten Ortho- und Metasulfonamide in die entsprechenden Säuren überzuführen, wurde die von Beckurts benutzte Methode als gut befunden. Die Amide wurden mit überschüssiger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden erhitzt. Das Orthoamid wird am leichtesten zersetzt bei einer Temperatur von $135-140^{\circ}$, während das Metaamid eine Temperatur von 150° verträgt, ohne dass Toluol regeneriert wird. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und die gebildeten Ammoniaksalze durch Baryhydrat in Bariumsalze übergeführt.

II. Wir werden nun die Eigenschaften der Säuren, Salze und Amide angeben. Die leicht löslichen Salze sind bei etwa 10—15° aus Wasser durch freiwilliges Verdunsten auskristallisiert. Das Kryallwasser ist in dem pulverisierten und mehrmals zwischen Fließpapier stark gepresstem Salze bestimmt.

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Säuren	$\text{HOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. 44.21 gef. 44.4 C 5.26 H 5.26 krystallisiert besser als die isomeren Säuren in länglichen, dicken Blättern od. flachen Prismen; zerfließlich	$\text{HOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. 44.21 gef. 43.94 5.26 5.55 sehr dünne Krystall- schuppen, äußerst leicht löslich und stark zer- fließlich	$\text{HOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ ber. 40.38 gef. 40.65 5.77 6.15 dünne, sehr leicht lösliche Blätter, zerfließlich
Kaliumsalze	$\text{KOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. 17.14 gef. 17.29 H_2O 7.89 lange, salpeterähnliche Prismen; ziemlich leicht löslich	$\text{KOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. 17.14 gef. 17.00 7.89 8.01 haarfeine Nadeln oder zu Warzen vereinigte, dünne Blätter, sehr leicht löslich	$\text{KOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. 17.14 gef. 16.95 7.89 8.31 schöne Tafeln von rhombischem oder nahe quadratischem Habitus, ziemlich leicht löslich
Natriumsalze	$\text{NaOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ ber. 9.28 gef. 9.28 H_2O 21.77 20.40 rectanguläre Tafeln, leicht löslich	$\text{NaOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} (?)$ ber. 10.85 gef. 10.68 8.49 10.05 langgezogene Krystall- blätter, sehr leicht löslich	$\text{NaOC}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ber. 10.85 gef. 10.83 8.49 8.28 gleicht dem Kalisalze, ziemlich leicht löslich
Ammoniumsalze	$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. 7.40 gef. 7.16 leicht lösliche Krystall- schuppen ohne Krystall- wasser	$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. 7.40 gef. 7.36 leichtlösliche Krystall- schuppen ohne Krystall- wasser	$\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. 7.40 gef. 7.39 dünne, leichtlösliche Blätter ohne Krystallwasser
Silbersalze	$\text{AgOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. 38.70 gef. 38.60 krystallisiert gut in langen Tafeln, ohne Krystallwasser, weniger leicht löslich	$\text{AgOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. 38.70 gef. 38.66 leichtlösliche Blätter oder Prismen ohne Krystallwasser	$\text{AgOSO}_2\text{C}_7\text{H}_7$ ber. 38.70 gef. 38.55 schwerlöslich in Wasser, fällt bei Abkühlen der Lösung in dünnen Schuppen aus, ohne Krystallwasser
Calciumsalze	$\text{Ca}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ber. 8.81 gef. 8.81 H_2O 15.86 15.93 krystallisiert gut in wahrscheinlich monoklinen Prismen, leicht löslich	$\text{Ca}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ber. 9.17 gef. 9.12 12.38 12.02 lange, haarfeine Nadeln, äußerst leicht löslich	$\text{Ca}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ ber. 10.47 gef. 10.16 — beim Abkühlen der Lösung fallen schnell blättrige, schwerlösliche Krystalle ohne Krystallwasser

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Bariumsalze	$\text{Ba}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Ba 27.56 27.48 H_2O 3.62 3.30 bei hinreichender Concentration gesteht die Salzlösung zu einem Galert von langen, haarfeinen, zu Bündel geordneten Krystallen, ziemlich leicht löslich; 1 Th. Salz löst sich in 4.8 Th. Wasser von 12°	$\text{Ba}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 27.56 27.25 3.62 3.61 krystallisiert undeutlich, leicht löslich; 1 Th. Salz löst sich in 4.4 Th. Wasser von 12°	$\text{Ba}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 27.56 27.42 3.62 3.67 setzt sich beim Abkühlen der Lösung in sehr dünnen Blätter oder Schuppen ab, schwerlöslich, 1 Th. Salz löst sich in 26 Th. Wasser von 12°
Bleisalze	$\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2$ ber. gef. Pb 37.70 37.79 H_2O — — krystallisiert in langen Nadeln, ohne Krystallwasser, weniger leicht löslich	$\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 34.33 — 8.95 9.27 kleine, dünne Blätter, leicht löslich	$\text{Pb}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 36.50 36.33 3.18 3.71 das Salz setzt sich beim Abkühlen der Lösung in Krystallschuppen ab, schwer löslich
Magnesiumsalze	$\text{Mg}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Mg 5.06 5.11 H_2O 22.78 22.85 krystallisiert gut in grossen Tafeln, leicht löslich	$\text{Mg}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 4.70 4.78 28.23 28.20 dünne, rechtwinklige Tafeln, leicht löslich	$\text{Mg}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 4.88 4.81 25.60 25.39 krystallisiert gut in länglichen Tafeln oder in Nadeln, leicht löslich
Zinksalze	$\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Zn 12.65 12.85 H_2O 20.96 20.88 krystallisiert in vierseitigen, zugespitzten Prismen, leicht löslich	$\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 12.22 11.86 23.63 23.82 rechtwinklige, dünne Blätter, leicht löslich	$\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 12.22 11.71 23.63 23.97 grosse Prismen, leicht löslich
Cadmiumsalze	$\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. Cd 19.93 19.64 H_2O 19.22 19.56 krystallisiert in grossen, rechtwinkligen Tafeln, leicht löslich	$\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 20.58 20.34 16.54 17.03 krystallisiert ziemlich gut in kleinen, schiefrwinkligen Tafeln, leicht löslich	$\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{C}_7\text{H}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ber. gef. 22.85 22.35 7.35 7.88 kleine Krystallblätter von rechtwinkliger Form, sehr leicht löslich, grosse Neigung zur Efflorescens

	Parareihe	Metareihe	Orthoreihe
Manganalze	$Mn(OSO_2C_7H_7)_2 + 6H_2O$ ber. 10.89 H_2O 21.38 rechtwinklige Tafeln, ziemlich leicht löslich	$Mn(OSO_2C_7H_7)_2 + 7H_2O$ ber. 10.51 24.09 krystallisiert gut theils in breiten, dünnen Tafeln, theils in zu strahligen Bündeln geordneten Formen, leicht löslich	$Mn(OSO_2C_7H_7)_2 + 2H_2O$ ber. 12.70 8.31 kleine, quadratische Tafeln, sehr leicht löslich, hat grosse Neigung zur Efflorescens
Kupfersalze	$Cu(OSO_2C_7H_7)_2 + 6H_2O$ ber. 12.35 21.03 21.08 krystallisiert theils in schiefwinkligen Tafeln, theils in Nadeln; leicht löslich	$Cu(OSO_2C_7H_7)_2 + 4H_2O$ ber. 13.28 15.08 15.44 kleine, undeutliche Kry- stallblätter; leicht löslich	$Cu(OSO_2C_7H_7)_2 + 4H_2O$ ber. 13.28 15.08 sechsseitige, blättrige Kry- stalle, leicht löslich
Amide	$NH_2SO_2C_7H_7$ krystallisiert aus Wasser und Alkohol in kleinen Krystallblättern; schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 515 Th. Wasser von 9°; 1 Th. Amid löst sich in 13.5 Th. Alkohol von 5°; Schmelzpunkt 136°	$NH_2SO_2C_7H_7$ ber. 8.2 N 8.2 krystallisiert aus Wasser und Alkohol in länglichen Blättern; schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 248 Th. Wasser von 9° 1 Tk. Amid löst sich in 5.7 Th. Alkohol von 5° Schmelzp. 107—108°	$NH_2SO_2C_7H_7$ krystallisiert aus Wasser und Alkohol in quadratischen Octaëdern, bisweilen in Prismen, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol; 1 Th. Amid löst sich in 958 Th. Wasser von 9° 1 Th. Amid löst sich in 28 Th. Alkohol von 5°, Schmelzp. 153—154°

Aus dieser Untersuchung geht hervor:

- 1) dass die Metasäure kein Gemisch von Ortho- und Parasäuren ist, wie Fahlberg angiebt. Wassergehalt, Habitus und Löslichkeitsverhältnisse trennen scharf die Salze der Metasäure von denen der isomeren Verbindungen;
- 2) dass nicht nur die Amide, sondern auch die Barium-, Calcium- und Silbersalze zur Trennung der Ortho- und Metasäuren benutzt werden können;
- 3) dass die Ortho- und Metasäuren, die auf indirectem Wege aus Brom-, Nitro- und Amidotoluolen dargestellt sind, in ihren Salzen keine Uebereinstimmung mit unseren auf directem Wege dargestellten Säuren zeigen. So z. B. giebt Terry an, dass das Orthobariumsalz in Wasser leicht löslich ist, Müller, v. Pechman und Pagel, dass das Metabariumsalz 2 Mol. Wasser hat. Terry beschreibt das Orthobleisalz als leicht löslich mit 4 Mol. Krystallwasser, Müller und

Pagel geben für das Metableisalz 2 Mol. Wasser, v. Pechman 1 Mol. an. Terry beschreibt das Orthocalciumsalz als ungewöhnlich leicht löslich. Auch in den Angaben der Eigenschaften der Calciumsalze und Amide sind Differenzen, und dies sind die einzigen Verbindungen, die vorher dargestellt sind. Die Untersuchungen müssen somit auf's Neue gemacht werden, um diese Controversen beseitigen zu können.

Schliesslich erwähnen wir unsere Absicht, diese Untersuchungen über die Sulfonsäuren des Toluols weiter zu verfolgen.

Lund, im August 1879.

471. Franz Berger: Ueber Guanidine des Orthotoluidins und deren Cyanderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCIX; eingegangen am 14. September.)

A. W. Hofmann¹⁾ hat bei seinen Arbeiten über Cyananilin wiederholentlich das Auftreten eines schönen, morgenrothen, krystallinischen Körpers beobachtet, der sich später²⁾ als das Chlorhydrat eines isomeren Dicyantriphenylguanidins erwies, und dessen Bildungsweise erst in jüngster Zeit von Landgrebe³⁾ genauer studirt worden ist. Des Letzteren Versuche sind ausser mit Anilin auch noch mit Paratoluidin angestellt: ich habe das Orthotoluidin zum Ausgangspunkt ähnlicher Versuche gemacht, deren vorläufige Resultate ich der Ferien halber bereits heute der Gesellschaft mittheile.

Aus Orthotoluidin, welches durch die Acetverbindung auf seine Reinheit geprüft war, wurde zunächst Diortholylsulfoharnstoff S : C : (NHC₇H₇)₂ vermittelst Schwefelkohlenstoffs in alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Alkali dargestellt. Dieser Harnstoff ist unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, Eisessig und in Alkohol, aus welchem er beim Erkalten in langen, weissen Nadeln anschiesst. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt nicht, wie Girard⁴⁾ angiebt, bei 165°, sondern bei 158° (unc.); bei derselben Temperatur schmolz ein mittelst Orthotoluidin und Sulfocyanikum bereitetes Präparat. Der Erstarrungspunkt der Verbindung schwankt zwischen 130—135°.

Die Reinheit des Körpers folgt aus nachstehender Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	70.31	70.25
H	6.25	6.73.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 127 und 67, 159.

²⁾ Diese Berichte III, 764.

³⁾ Ebendaselbst X, 1587, XI, 978.

⁴⁾ Ebendaselbst IV, 985.