

zur Zeit noch keine so bequeme Méthode, wie die der Chlor-Silber-titrirung, welche den Gehalt annähernd finden lässt, doch hoffe ich mittelst Chromsäure, welche aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung den Baryt fast so vollständig als Schwefelsäure fällt, das gewünschte Ziel zu erreichen.

225. H. L. Buff: Zur Geschichte der Amidotolylensulfosäuren.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Nach einer Beobachtung von R. Schmitt (Ann. Chem. Pharm. CXX, 129) giebt Amidophenylensulfosäure (Sulfanilidsäure, Amidobenzolsulfosäure) beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden Anilin. Hiernach wird also der Schwefelsäurerest beim Auseinanderfallen der Verbindung durch Wasserstoff ersetzt. Dieses ist auffallend, wenn in der Sulfanilidsäure der Schwefelsäurerest ein Wasserstoffatom des Benzolrestes substituirt, indem man in diesem Falle nach sonstigen Erfahrungen die Substitution des Schwefelsäurerestes durch den Wasserrest (OH) erwarten müsste.

$H_2N \cdot \cdot \cdot C_6H_4 \cdot \cdot \cdot SO_3H$ giebt $H_2N \cdot \cdot \cdot C_6H_5$
und nicht



Da ich nicht an der Richtigkeit der Beobachtung von Schmitt zweifelte, mir die Sache aber für die Theorie der Substitutionserscheinungen wichtig genug erschien, um sie einer Prüfung zu unterwerfen, so habe ich die von E. Sell (Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 153) beschriebene Amidotolylensulfosäure (Sulfotolylaminsäure, Amidotoluolsulfosäure), welche der Amidophenylensulfosäure entspricht, und deren Verhalten in der fraglichen Beziehung noch unbekannt war, dargestellt und mit Kalihydrat der trockenen Destillation unterworfen.

Bei der Darstellung der Amidotolylensulfosäure nach der Methode von Hofmann und Buckton durch Einwirkenlassen von rauchender Schwefelsäure auf Toluidin erhielt Sell eine Säure in hellgelben Nadeln und geringe Mengen rhomboëdrischer Krystalle. Nur die ersteren wurden von Sell untersucht. Ich habe nun gefunden, dass beide Producte bei verschiedenen Operationen in wechselnden Mengen entstehen. Es sind isomere Säuren, von ganz wesentlich von einander abweichenden Eigenschaften.

Die rhomboëdrische Säure ist schwerer löslich in Wasser, als die nadelförmige, und sie ist fast unlöslich in Alkohol, worin die nadelförmige leicht löslich ist. Dieses Verhalten gegen Alkohol wurde zur Trennung der beiden Säuren benutzt.

Bei der Analyse der nadelförmigen Säure fand sich, dass sie Krystallwasser enthält, welches früher übersehen worden ist.

0.716 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.032 Grm. = 4.46 pCt. bei einem zweiten Versuche gaben 0.630 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz beim Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.0287 Grm. = 4.55 pCt. Hiernach sind zwei Moleküle der Säure mit einem Molekül Wasser verbunden, indem sich nach der Formel:



der Wassergehalt zu 4.59 pCt. berechnet.

Die nadelförmige Säure gab bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat ein braunes, in der Vorlage erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei etwas flüssige, dunkelgefärbte Substanz zurück blieb. Die heisse Lösung wurde durch ein feuchtes Filter filtrirt; beim Erkalten schieden sich farblose, nadelförmige Krystalle ab. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt, eingedampft und mit PtCl_4 vermischt, wobei eine reichliche Fällung gelber, glänzender Krystallblättchen eintrat.

Die nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 40° und erstarrten bei $37-38^{\circ}$.

Reines Toluidin derselben Art, wie zur Darstellung der Sulfosäure benutzt war, zeigte ein gleiches Verhalten gegen Wasser und gleiche Schmelz- und Erstarrungspunkte, wie die aus der Sulfosäure regenerirte Base. Das Platinsalz derselben enthielt 31.39 pCt. Platin, welche Menge genügend übereinstimmt mit der Berechnung für salzsaures Toluidin-Platinchlorid, welches 31.51 pCt. verlangt.

Hiernach giebt die nadelförmige Amidotoluyensulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Toluidin. Beim Kochen mit Kalilauge erleidet sie keine Zersetzung.

Die rhomboëdrische Säure wurde in hellgelben, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Sie erlitt beim Kochen mit Kalilauge ebenfalls keine Zersetzung.

0.6413 Grm. dieser Säure über CaCl_2 vollständig getrocknet ergaben beim Erhitzen auf 135° einen Verlust von 0.0556 Grm., wonach sich der Wassergehalt zu 8.67 pCt. berechnet.

Zur SO_3 bestimmung wurden 0.1755 Grm. Substanz mit Salpeter und Soda verbrannt und 0.219 Grm. SO_4Ba erhalten, diese entsprechen 42.79 pCt. SO_3 .

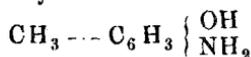
Nach diesen Bestimmungen kommt der rhomboëdrischen Säure die Formel $\text{NC}_7\text{H}_9\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche 8.73 pCt. Wasser und 42.78 pCt. SO_3 verlangt, zu.

Die Salze der rhomboëdrischen Säure sind meist leicht löslich in Wasser und krystallisiren schwierig.

0.3223 Grm. des bei 180° getrockneten Natriumsalzes geben 0.110 Grm. $\text{SO}_4\text{Na}_2 = 11.10$ pCt. Na.

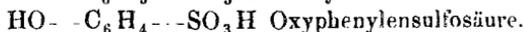
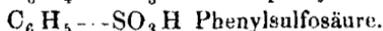
Die Formel $\text{NC}_7\text{H}_9\text{NaSO}_3$ verlangt 11.0 pCt. Na.

Bei der trockenen Destillation mit festem Kalihydrat gab diese Säure eine ölige Base, welche weder mit Säuren, noch mit Salzsäure und Platinchlorid ein für die Analyse geeignetes Salz gab. Vermuthlich ist diese Base ein Oxytoluidin:



Amidophenylsulfosäure und die beiden Amidotoluylsulfosäuren zerfallen beim Kochen mit Kalilauge nicht in Schwefelsäure und Anilin resp. Toluidin. Hiernach muss angenommen werden, dass sie den Schwefelsäurerest an Kohlenstoff und nicht an Stickstoff gebunden enthalten. Für diese Annahme spricht bei der Amidophenylsulfosäure auch noch der Umstand, dass sie in Phenylsulfosäure und Oxyphenylsulfosäure übergeführt werden kann.

Man hat:



Die Isomerie der beiden bekannten Amidophenyl- und Amidotoluylsulfosäuren ist ohne Zweifel bedingt durch verschiedene Stellung des Schwefelsäurerestes zum Ammoniakrest, resp. zum Ammoniak- und Methanreste im Benzolkerne dieser Verbindungen. Die Ursache, dass die eine Amidophenylsulfosäure und die eine Amidotoluylsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht Oxyphenylamin und Oxytoluylenamin, sondern Anilin und Toluidin liefern, bleibt aber noch aufzuklären. Versuche zu diesem Zwecke werden in meinem Laboratorium ausgeführt.

Prag, Laboratorium des deutschen Polytechnicums.

216. L. Pfaundler: Ueber die Molekularwärmen der Schwefelsäurehydrate und deren Verbindungswärmen beim Mischen mit Wasser.

(Eingegangen am 3. August.)

Julius Thomsen hat bei Gelegenheit der Mittheilung seiner höchst interessanten und werthvollen Arbeiten im 13. Hefte dieser Zeitschrift auch drei Bestimmungen von Molekularwärmen der ersten 3 Schwefelsäurehydrate, die ich früher veröffentlicht hatte, in Vergleich gezogen.

Ich finde dadurch Veranlassung, spätere, genauere Resultate mitzutheilen, welche zwar im Wesentlichen nach derselben Methode, aber mit viel grösseren Substanzmengen angestellt worden sind.