

Blechstreifen oder Chamotteplättchen. Wenn es auf sehr scharfe Begränzung der Heizstellen ankömmt, benutzt man Schirme, deren eines Ende halbkreisförmig ausgeschnitten und bis zur Mittellinie des Verbrennungsrohres rechtwinklig aufgebogen ist.

Für die Brauchbarkeit eines VerbrennungsOfens von vorstehender Construction dürfte genügend der Umstand sprechen, dass in ihm die mannigfachsten organischen Stoffe mit Natronkalk schnell und vollständig verbrannt werden können, und im Allgemeinen darf man wohl behaupten, dass die Verbrennung durch Wasserdampf, worauf ja die Will-Varrentrapp'sche Stickstoffbestimmung hauptsächlich beruht, eine schwierigere ist, als die durch Sauerstoff bei der Liebig'schen Kohlenstoffbestimmung.

Verbrennungsöfen der oben beschriebenen Construction werden von HH. Schober & Söhne hier angefertigt

2. E. Ador und Victor Meyer: Ueber die Sulfanilsäure

(Vorgetragen von Hrn. V. Meyer).

Die häufig beobachtete, gleichzeitige Bildung von zwei isomeren Verbindungen bei Einwirkung substituierender Einflüsse auf das Benzol und seine Derivate hat die Unzulänglichkeit theoretischer Spekulationen zur Bestimmung der Stellungen in der aromatischen Reihe kennen gelehrt. Obwohl in einer Anzahl von Fällen, wie beim Dinitro- und Dibrombenzol, der Benzoldisulfosäure etc. die von Kekulé vorausgesetzte Abstossung gleichartiger Gruppen sich bestätigt hat, so stehen doch z. B. in der Dichlorbenzoesäure die Chloratome benachbart, ferner entsteht bei der Darstellung des Dibrombenzols neben der krystallisirten (1, 4) Verbindung noch ein flüßiges Isomeres u. s. w., so dass man in der That bis jetzt zur Bestimmung der Plätze noch einzig auf das Experiment angewiesen ist.

Da nun die Abstossung gleichartiger Gruppen zu einer allgemeinen Gesetzmässigkeit nicht geführt hat, so schien es des Versuches werth, nach einer solchen auf dem umgekehrten Wege zu suchen, indem man sich fragte, ob nicht beim Eintritte sehr verschiedenartiger Gruppen in das Benzol eine möglichst nahe, also benachbarte Stellung der Seitenkette eintreten würde. Wirklich hat der Eine von uns vor Kurzem nachgewiesen*), dass bei der Substitution aromatischer Amine durch Cl, Br, J und NO₂ die neu eintretenden Gruppen an die der Amidgruppe benachbarte Stelle treten; die positive NH₂ Gruppe übt demnach, wie vorausgesetzt, einen anziehenden Einfluss auf die durch Substitution einföhrbaren, negativen Atomcom-

*) V. Meyer, Ann. Ch. Pharm. 156, S. 286.

plexe. Diese Regelmässigkeit bestätigte sich an den durch Substitution des Anilins und Toluidins erzeugten Mono-, Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-Derivaten, welche wirklich der 1, 2 Reihe angehören. Nach diesen Thatsachen schien es von grossem Interesse, auch das Verhalten der Sulfo-Gruppe, SO_3H , dem Amid gegenüber kennen zu lernen und wir unternahmen daher die Untersuchung der durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin entstehenden Anilinsulfosäure (Sulfanilsäure) $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$ in der Absicht, die Stellung der Seitenketten in dieser Verbindung aufzuklären.

Bald nachdem wir diese Arbeit begonnen, erschien H. L. Buff's Abhandlung über Toluidinsulfosäuren*), in welcher ausführlich nachgewiesen wurde, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf krystallisirtes (1, 4) Toluidin 2 isomere Toluidinsulfosäuren entstehen. Die 1, 4 Stellung des Toluidins lässt über die Constitution dieser Säuren keinen Zweifel und zwingt zu der Annahme, dass die Sulfo- und die Amid-Gruppe in der einen derselben benachbarte, in der andern dagegen durch 1 H Atom getrennte Plätze im Benzol einnehmen, und es zeigt demnach die Sulfo-Gruppe dem Amid gegenüber jedenfalls ein weniger entschiedenes Näherungsbestreben als unter gleichen Umständen das Chlor, Brom, Jod und die Nitro-Gruppe. Um so mehr Interesse beanspruchte hiernach die Constitution der Sulfanilsäure, welche in der That, wie wenig andere Substanzen, von vorn herein zur Annahme benachbarter Seitenketten auffordert: Zunächst besitzt die von Schmitt**) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselbe erhaltene Diazoverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}=\text{N} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right.$ eine gewissermassen anhydridartige Structur, indem 2 Kohlenstoffatome des Benzolkernes durch einen zusammenhängenden Atomkomplex verbunden sind; ein Umstand, der auch Kekulé veranlasste, die Frage aufzuwerfen, ob nicht die Sulfanilsäure die Seitenketten in benachbarter Stellung enthalten möchte***). Noch wahrscheinlicher wurde diese Auffassung durch das von uns beobachtete Verhalten der Sulfanilsäure bei der Oxydation. Erwärmt man dieselbe nämlich mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, so tritt augenblicklich der erstickende Geruch des Chinons auf; (wir werden auf diese Beobachtung am Schlusse zurückkommen). Nach all dem hielten wir Anfangs die 1, 2 Constitution der Sulfanilsäure für unzweifelhaft; um so mehr waren wir erstaunt, im Verlauf unserer Untersuchung diese Annahme als vollkommen irrig zu erkennen.

*) Diese Berichte III. S. 796.

**) Ann. Ch. u. Pharm. 120, S. 138.

***) Kekulé, org. Ch. III. S. 211.

Die zu den Versuchen verwandte Sulfanilsäure wurde durch tropfenweises Eingiessen von 1 Theil Anilin in 2 Theile rauchende Schwefelsäure und darauf folgendes Erhitzen dargestellt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt; durch langsames Erkaltenlassen heiss gesättigter Lösungen kann die Säure leicht in schönen, stark glänzenden Krystallen erhalten werden. Um die Stellung der Seitenkette in der Sulfanilsäure aufzuklären, hatten wir Anfangs die von Schmitt durch Einwirkung von siedendem Wasser auf das Diazoderivat derselben erhaltene Phenolsulfosäure zu untersuchen begonnen; da indessen hartnäckig anhaftende, gefärbte Verunreinigungen die Untersuchung dieser Säure erschwerten, wandten wir uns bald zu einem andern Wege. Die Diazoverbindung wurde mit Bromwasserstoffsäure zersetzt und auf diese Weise eine Modification der Brombenzolsulfosäure gewonnen, deren Untersuchung keine Schwierigkeiten bot. Die so gewonnene Brombenzolsulfosäure liefert, wie der Eine von uns schon angegeben hat*), beim Destilliren ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium und Zersetzen des Productes mit Kali Terephtalsäure. Die Terephtalsäure besitzt bekanntlich die Stellung 1, 4 und hiernach käme die gleiche Stellung der Sulfanilsäure zu. Doch konnten wir uns auf diesen einen Versuch hin, mit Berücksichtigung der oben erwähnten Thatsachen, zu dieser Annahme nicht entschliessen. Vielmehr hielten wir es für wahrscheinlicher, dass die Sulfanilsäure sowie die aus ihr erhaltene Brombenzolsulfosäure die Stellung 1, 2 habe, dass indessen die letztere bei der für die Destillation mit KCy erforderlichen hohen Temperatur eine Umlagerung erlitten habe, was um so leichter angenommen werden konnte, als unsere Brombenzolsulfosäure nicht krystallisiren wollte, während die bekannte (1, 4) Säure Couper's zwar ebenfalls äusserst zerfliesslich ist, aber doch beim Stehn über Schwefelsäure gut krystallisirt. Wir begnügten uns daher nicht mit der Bildung von Terephtalsäure, sondern führten die Sulfanilsäure auch in das entsprechende Bihydroxylbenzol über.

Das Kalisalz der aus Sulfanilsäure erhaltenen Brombenzolsulfosäure ward mit dem doppelten Gewicht Aetzkali geschmolzen, die in Wasser gelöste Schmelze angesäuert, durch Kochen von schweflicher Säure befreit und endlich mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Abdestilliren einen braunen Syrup hinterliess. Dieser wurde in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und über Aetzkalk stehn gelassen, wobei er alsbald krystallisirte. Derselbe bestand aus Resorcin, welches, durch Destillation gereinigt, in der Vorlage und theilweise schon im Halse der Retorte zu prachtvollen, grossen Blättern erstarrte. Das so erhaltene Resorcin war nach dem Abpressen völlig rein und enthielt,

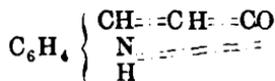
*) Ann. Ch. Pharm. 156, S. 292.

wie durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurde, keine Spur eines seiner Isomeren beigemischt. Es schmolz bei 105°C (104° nach Oppenheim und Vogt) löste sich mit Leichtigkeit in Wasser, Aether und Alkohol und gab bei der Verbrennung die Zahlen des Bihydroxybenzols. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid die bekannte schwärzlich violette Färbung; salpetersaures Silber liess die Lösung in der Kälte unverändert, beim Kochen aber, oder auf Zusatz von Ammoniak wurde es sogleich zu Metall reduziert. Bleizucker gab keine Fällung (Brenzkatechin wird gefällt), beim Kochen mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure entstand kein Chinon (Hydrochinon).

Auch die Phenolsulfosäure, welche durch Kochen der mehrfach erwähnten Diazoverbindung mit Wasser entsteht, lieferte beim Schmelzen mit Kali nur Resorcin, welches wir durch die Reaction mit Eisenchlorid und salpetersaurem Silber nachwiesen.

Da das Resorcin, wie die Terephtalsäure, die Stellung 1, 4 besitzt, so kann nach diesen übereinstimmenden Resultaten an der Constitution der Sulfanilsäure nicht mehr gezweifelt werden: Dieselbe enthält die Sulfo- und Amidgruppe an den Plätzen 1 und 4 und die von dem Einen von uns für Cl, Br, J und NO_2 nachgewiesene Regelmässigkeit findet daher nur auf diese, nicht aber auf die Sulfo-Gruppe Anwendung. Die aus der Sulfanilsäure erhaltene Brombenzolsulfosäure ist demnach ebenfalls 1, 4, also identisch mit der Couper'schen Säure; dass sie nicht krystallisirte, rührt jedenfalls von kleinen Verunreinigungen her, da dieselbe braun gefärbt war und einen schwachen Phenolgeruch hartnäckig zurückhielt. — Die schon von Schmitt durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhaltene Phenolsulfosäure erweist sich als identisch mit Kekulé's Phenolparasulfosäure (1, 4).

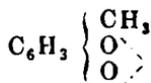
Theoretisch nicht ohne Interesse scheint uns die Existenz des Diazoderivates $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} = - \text{N} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right.$ zu sein, in welchem, trotz der 1,4 Stellung, die Seitenketten unter einander in Verbindung stehn. Diese Thatsache zeigt, dass — um ein etwas derbes Bild zu gebrauchen — bei hinreichender Länge der Seitenketten zur Bildung anhydridartiger Derivate die benachbarte Stellung nicht erforderlich ist. Die Verbindung schliesst sich hierin dem Carbostyryl



an, welches bekanntlich ebenfalls der 1,4 Reihe angehört. —

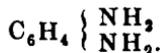
Zum Schluss noch ein Wort über das Verhalten der Sulfanilsäure bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Wie erwähnt, tritt hierbei intensiver Chinongeruch auf; die Flüssig-

keit färbt sich dunkelviolett und ein grosser Theil der Substanz wird unter reichlicher Gasentwicklung verbrannt. Dabei geht mit den Wasserdämpfen eine gelbe Substanz über, die im Geruch und sonstigen Eigenschaften dem Chinon auf das täuschendste gleicht, deren Schmelzpunkt jedoch nicht bei 115° , sondern bei 66° (auch nach dem Sublimiren) gefunden wurde. Wir hielten es daher Anfangs für wahrscheinlich, dass die Substanz ein Toluchinon



sei, das seine Entstehung einer Verunreinigung des angewandten Anilins mit Toluidin und folglich der Sulfanilsäure mit Toluidinsulfosäure verdanke. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir Toluidinsulfosäure (und zwar das Gemisch beider Isomeren), welche durch Behandlung von krystallisirtem Toluidin mit rauchender Schwefelsäure nach der von Sell gegebenen Vorschrift erhalten wurde, der Oxydation unter denselben Verhältnissen unterworfen. Hierbei wurde indessen ein Chinon nicht oder höchstens in zweifelhaften Spuren erhalten, so dass die Substanz jedenfalls nicht Toluchinon sein konnte. Um weitere Anhaltspunkte über dieselbe zu erhalten, stellten wir aus ihr durch Behandlung mit schwefeliger Säure die entsprechende Hydroverbindung dar, welche aus Wasser in geruchlosen, weissen krystallinischen Krusten erhalten wurde. Diese entwickelte beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln (chroms. Kali und Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silbernitrat) sehr intensiven Chinongeruch und mit den Wasserdämpfen ging nun das gewöhnliche bekannte Chinon über, dessen Schmelzpunkt, wohl wegen geringer Verunreinigung, bei 111° anstatt 115° gefunden wurde.

Eine bestimmte Erklärung für diese eigenthümlichen Beobachtungen vermögen wir nicht zu geben; doch besitzen dieselben ein Analogon in den Beobachtungen des Hrn. A. W. Hofmann über die Oxydation der isomeren Phenylendiamine.



Während das Eine derselben, das β Phenylendiamin, der 1,2 Reihe angehört und bei der Oxydation reichliche Menge von Chinon entwickelt, besitzt das Andre, das aus Binitrobenzol entstehende α Phenylendiamin, wie die Sulfanilsäure die Stellung 1,4. Dennoch aber konnte Hr. Hofmann auch bei der Oxydation dieser Verbindung Chinon, freilich in sehr geringer Menge, nachweisen. — Endlich wäre es denkbar, dass in der Sulfanilsäure eine isomere Verbindung in geringer Menge vorhanden ist, welche, auf andere Weise nicht nachweisbar, sich durch die Chinonbildung bei der Oxydation verrathen könnten; doch spricht hiergegen die Thatsache, dass wir aus den

verschiedensten Proben der Sulfanilsäure, sowohl aus den letzten Mutterlaugen wie aus der sehr oft unkrystallisirten Säure, bei der Oxydation stets denselben intensiven Chinongeruch beobachteten.

3. F. Wöhler: Ein Vorlesungsversuch zur Illustration der Diffusionserscheinungen.

(Aus einem Briefe an A. W. Hofmann.)

Der ursprüngliche Graham'sche Diffusionsapparat bestand in einer einfachen Glasröhre, dessen obere Mündung mittelst eines Gypfpfropfs verschlossen war. Später hat man für die Demonstration in Vorlesungen an dem oberen Theile der Diffusionsröhre eine Röhre von dem dreifachen oder vierfachen Durchmesser angeschmolzen, damit die vergrößerte Oberfläche der porösen Wand die Erscheinung beschleunige. Noch viel auffallender gestaltet sich der Diffusionsver-

such, wenn man eine poröse Thonzelle, wie sie zu galvanischen Säulen dient, auf die obere Mündung der Diffusions-Röhre aufkittet. Füllt man diesen Apparat mit Wasserstoff und taucht die untere Mündung schnell in ein Wassergefäß, so steigt die Flüssigkeit fast augenblicklich beinahe bis zur Thonzelle, selbst wenn die Röhre über ein Meter lang ist.

Der so disponirte Apparat ist besonders geeignet, wenn man den Wasserstoff von aussen in die mit Luft gefüllte Röhre diffundiren lassen will, statt, wie dies gewöhnlich geschieht, die Diffusion des Wasserstoffs aus der Röhre in die Luft zu beobachten.

Zu dem Ende steht die luftgefüllte Diffusionsröhre in einer mit indigogefärbtem Wasser gefüllten Wanne, und über die Thonzelle ist eine Glasglocke gestülpt, wie aus der nebenstehenden Zeichnung,

