

ung vereinigen, dass Phosphor durch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff ebenfalls unter Temperaturabnahme eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes zeigt, so tritt es als allgemeine Thatsache hervor, dass die Abnahme des Gefrierpunktes überall mit Verschwinden von Wärme verbunden ist, die als chemische Qualität keine Wärme mehr, aber immer noch lebendige Kraft ist.

Es folgt nun ferner daraus, dass sämtliche Hydrate mit ihrem Wassergehalt als darin vorhandenem Bestandtheil wieder herzustellen sind; und dass die moderne Chemie, wenn sie obige Erscheinungen nicht erklären kann, auch keine Formeln aufstellen soll, die nichts bedeuten und ebensoviele Irrthümer sind. Weder die Allgemeinheit noch die Verjährung eines Irrthums kann eine Wahrheit begründen. Uebrigens ist diejenige Chemie, welche die allgemeinen Sätze der Mechanik und insbesondere jenen von der Erhaltung der Kraft anwendet, noch neuer, als die moderne, und hat den Vorzug, dass sie nichts von Mode aus jenem Lande an sich trägt, welches die Chemie für eine wesentlich (essentielle) nationale Wissenschaft hält.

98. M. Ascher und Victor Meyer: Zur Geschichte der Benzolsulfosäure.

(Vorgetragen von Herrn V. Meyer.)

Neben der enormen Zahl chemischer Thatsachen, welche mit Kekule's Theorie der aromatischen Verbindungen, zumal der Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol, in Einklang stehen, existirt bekanntlich eine geringe Anzahl von Beobachtungen, welche dieser Theorie zu widersprechen scheinen.

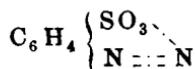
Was zunächst die isomeren Pentachlorbenzole von Jungfleisch und Otto anbelangt, so ist denselben mit Recht ein Einfluss auf die theoretischen Anschauungen über das Benzol seitens der Mehrzahl der Chemiker nicht zuerkannt worden. Seit Fittig*) durch Nitriren eines Gemisches von 1,3 Xylol und 1,4 Xylol ein völlig reines, konstant bei 129° 5 C. schmelzendes Trinitroxylol erhalten hat, welches er als eine Verbindung von Trinitro 1,3 Xylol und Trinitro 1,4 Xylol erkannte und welches er endlich durch Krystallisirenlassen eines Gemisches von reinem Trinitro 1,3- und Trinitro 1,4 Xylol künstlich erhielt, wird Niemand bezweifeln, dass bei den Pentachlorbenzolen zu ähnlichen Erscheinungen sehr wohl Gelegenheit geboten ist. Es ist kein Grund, warum nicht, ebenso wie die nitrierten Xylole, so auch mehrere Moleküle Pentachlorbenzol, oder auch 1 Mole-

*) Ann. Chem. Pharm. 153, S. 276.

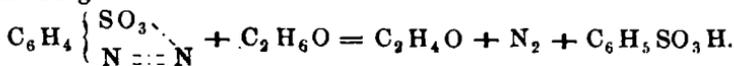
kül Tetra- mit 1 Molekül Hexachlorbenzol etc. zusammenkrystallisiren sollen. Man wird daher an die Existenz von 2 wirklich isomeren Pentachlorbenzolen nicht eher glauben müssen, als bis die Molekulargrösse derselben festgestellt und die Verschiedenheit der beiden Verbindungen auch in ihren Derivaten wiedergefunden ist. Wie das complexe Trinitroxylol Fittig's durch Reduktion der Nitrogruppen in seine Componenten gespalten wird, so dürfte auch durch das Studium der Umsetzungsprodukte über die Natur der Pentachlorbenzole eine bestimmte Aufklärung erhalten werden.

Sieht man von den äusserst unbestimmten Angaben Socoloff's*) über die Existenz von nicht weniger als 3 isomeren Monochlorbenzolen ab, über welche Hr. v. Richter in seiner Petersburger Correspondenz vom 28. Februar 1870 berichtet, so sind es besonders die Angaben von Schmitt**) über eine isomere Benzolsulfosäure, welche in dieser Beziehung Interesse erregen müssen.

Bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die Sulfanilsäure ($C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$) hat bekanntlich Schmitt das derselben zugehörige Diazoderivat,



dargestellt. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit absolutem Alkohol unter Druck erhielt er aus derselben Benzolsulfosäure, nach der Gleichung:



Die so gewonnene Benzolsulfosäure wurde von Schmitt auf Grund gewisser Verschiedenheiten mit der gewöhnlichen Benzolsulfosäure für isomer aber nicht identisch gehalten.

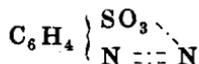
Die Untersuchung Schmitt's ist zu einer Zeit ausgeführt worden, wo die theoretischen Anschauungen die Existenz einer isomeren Benzolsulfosäure keineswegs auffällig erscheinen liessen; die der Benzoesäure isomere Salylsäure war noch eine in der Wissenschaft anerkannte Grösse, und es kann daher nicht sehr Wunder nehmen, dass Schmitt die gewonnene Säure nicht eingehenderen Untersuchungen unterwarf, sondern die isomere Säure $C_6H_5SO_3H$ gefunden zu haben meinte, welche sich zu der gewöhnlichen Benzolsulfosäure verhalte, wie die Salylsäure zur Benzoesäure. Da indessen die Existenz einer solchen Säure Anschauungen aufs Tiefste berühren würde, welche uns heut zu Tage völlig in Fleisch und Blut übergegangen sind, so haben wir es für wichtig gehalten, die Schmitt'sche Benzolsulfosäure einer

*) Diese Berichte 1870 S. 201.

**) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 120 S. 152.

genauen, vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, um ihr Verhältniss zu der gewöhnlichen, aus Benzol gewonnenen Säure fest zu stellen. Die Untersuchung hat, wie zu erwarten war, die völlige Identität beider Verbindungen bewiesen.

Zur Darstellung der Schmitt'schen Benzolsulfosäure stellten wir zunächst die Diazoverbindung



nach Schmitt's Vorschrift durch Behandlung von fein gepulverter Sulfanilsäure mit salpetriger Säure unter Alkohol dar. Ungefähr 20 Grm. der Diazoverbindung wurden dann in einem geräumigen, sehr dickwandigen Bunsenschen Filtrirkolben, der durch Vermittelung eines aufsteigenden Kühlers mit einer bis etwa 350 Mm. unter Quecksilber tauchenden Röhre verbunden war, mit absolutem Alkohol im Wasserbade erhitzt. Die Ausbeute ist sehr befriedigend; jedoch haftet der Säure eine tiefbraune Färbung an, welche nur sehr schwierig zu entfernen ist.

Da die freie Benzolsulfosäure sowie die meisten ihrer Salze wegen ihrer grossen Löslichkeit zum Vergleiche nicht besonders geeignet erschienen, so haben wir uns zu diesem Zwecke der folgenden Derivate bedient, welche daneben aus gewöhnlicher Benzolsulfosäure dargestellt und direkt verglichen wurden:

Kaliumsalz: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$. Die wie oben angegeben dargestellte Säure wurde in Wasser gelöst, mit kohlenurem Kalium neutralisirt, eingedampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Salz glich in jeder Beziehung dem gewöhnlichen. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung schied es sich in voluminösen Flocken ab, die beim längeren Verweilen in der Mutterlauge krystallinisch wurden. Genau dasselbe Verhalten zeigte das Kaliumsalz der gewöhnlichen Säure.

Bei langsamem Krystallisiren aus kalter alkoholischer Lösung bildet es feine, dicht verwachsene Nadeln, die dem unter gleichen Bedingungen krystallisirten (gewöhnlichen) benzolsulfosauren Kalium genau glichen.

Das Chlorid: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ wurde aus dem Kaliumsalz durch Zusammenreiben mit Phosphorsuperchlorid erhalten. Es bildet ein schweres Oel von dem stechenden, eigenthümlichen Geruche des gewöhnlichen Benzolsulfochlorids. Wie dieses, wird es von kaltem Wasser nicht und selbst von siedendem kaum merklich angegriffen. Mit kohlenurem Ammoniak zusammengerieben, liefert es mit Leichtigkeit:

Das Amid: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$. Diese Verbindung, welche wir mit gewöhnlichem Benzolsulfamid genau verglichen, ist besonders geeignet, die völlige Identität der beiden Säuren hervortreten zu lassen. Das-

selbe bildete ein braunes Pulver, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht völlig weiss erhalten wird. Aus heissem Wasser sowohl wie aus Alkohol krystallisirte es genau in den Formen des normalen Benzolsulfamids: aus Wasser in Nadeln, aus heissem Alkohol in Blättchen. Sein Schmelzpunkt lag bei 147—148° C. Nach nochmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er unverändert genau bei derselben Temperatur gefunden; gewöhnliches Benzolsulfamid, aus Alkohol krystallisirt, zeigte, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, genau denselben Schmelzpunkt 147—148° C.

Das Anilid $C_6H_5SO_2N\overset{H}{C}_6H_5$ entsteht leicht durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid; es löste sich in Alkohol und in Aether, nicht in Wasser. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir es in breiten wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen. Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit den Angaben der Lehrbücher, über das gewöhnliche Benzolsulfanilid, nach welchen diese Verbindung „grosse wohl ausgebildete Prismen bildet, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen.“*)

Um endlich jeden Zweifel an der Identität der Säure mit der bekannten Benzolsulfosäure zu verscheuchen, haben wir die Löslichkeit der aus beiden Säuren dargestellten Benzolsulfamide in Wasser bestimmt.

17,587 Grm. einer bei 16° C. gesättigten wässrigen Lösung von gewöhnlichem Benzolsulfamid hinterliessen beim Eindampfen 0,0758 Grm. reines Amid.

22,435 Grm. einer bei 16° C. gesättigten wässrigen Lösung von aus Schmitt'scher Säure gewonnenem Benzolsulfamid hinterliessen beim Eindampfen 0,0956 Grm. reines Amid.

Hiernach lösen 1000 Theile Wasser bei 16° C:

Gewöhnliches Benzolsulfamid:	Aus der Schmitt'schen Säure gewonnenes Benzolsulfamid:
4,3	4,3

Alle angeführten Thatsachen beweisen somit die Identität auf das Unzweideutigste. Die abweichenden Eigenschaften, welche Schmitt veranlassten, die Säuren für verschieden zu halten, die geringere Beständigkeit, Mangel an Krystallisirbarkeit etc., welche er bei seiner Säure beobachtete, beruhen ohne Zweifel darauf, dass Schmitt die Säure nicht in ganz reinem Zustande in Händen hatte. Offenbar hat die hartnäckig anhaftende braune Färbung, welche man so häufig bei Zersetzung von Diazverbindungen beobachtet, die Krystallisationsfähigkeit der Säure und ihrer Salze beeinträchtigt.

*) Kekulé, organ. Chemie, III. 201.