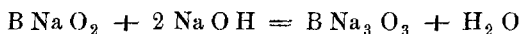


Trichter eine ganz kochsalzfreie, zu losen nadelförmigen Kryställchen des einfach borsauren Baryts zerfallende Masse.

Ich fand den Baryumgehalt zu 61.38 pCt., die Formel $B_2 Ba O_4$ verlangt 61.43 pCt.

In ganz derselben Weise lassen sich die Calcium- und Strontiumverbindungen herstellen, die der vorigen sehr ähnlich sind.

Wenn man eins der beschriebenen Natronsalze mit Natronhydrat zusammenschmilzt, so muss ohne Zweifel das dreibasische Salz entstehen:



Die nach dieser Gleichung abgewogenen Mengen der beiden Verbindungen schmelzen, in einer Silberschale über der Gebläselampe erhitzt, ganz leicht zusammen. Man trägt am besten in das schmelzende Natronhydrat das borsaure Salz parthienweise ein; nach einer stürmischen Wasserabgabe kommt die anfangs schaumig gewordene Masse bald in dünnen Fluss und erstarrt nach dem Auskühlen zu einem schönen, blättrigen, harten Krystallkuchen. Löst man denselben aber in Wasser auf und lässt krystallisiren, so erhält man doch nur wieder die Verbindung $B Na O_2 + 2 H_2 O$, und das dreibasische Salz wird also durch Wasser auch wieder zersetzt.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

211. Josef Schreder: Ueber die Schwefelverbindungen der drei isomeren Phtalsäuren.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Zahl der bekannten sogenannten Thiosäuren ist bis jetzt eine sehr geringe, und ich habe gesucht, einen Beitrag zur Kenntniss derselben durch die Darstellung der geschwefelten Phtalsäuren zu liefern. Ich bediente mich zu diesem Zwecke desselben Verfahrens, nach welchem Weselsky¹⁾ vor einiger Zeit die geschwefelte Bernsteinensäure (oder vielmehr deren Anhydrid) erhalten hatte. Dasselbe besteht darin, das entsprechende Säurechlorid zuerst mit Phenol in den Phenyläther der Säure umzuwandeln, und diesen Aether hierauf mit KHS zu zersetzen. Es entsteht nach dieser zuerst von Kekulé²⁾ ermittelten Reaction wieder Phenol und die Schwefelverbindung der angewandten Säure.

¹⁾ Jahresber. 1869, S. 538.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1867, S. 196.

Das scheinbar kürzere Verfahren, das Säurechlorid direct mit KHS umzusetzen, gab mir bei der Ausführung kein so günstiges Resultat. Beim blossen Erwärmen des Gemisches der trockenen Substanzen tritt meistens eine tiefer gehende Zersetzung zu braunen harzigen Produkten ein, und bei der Anwendung alkoholischer Lösungen ist es schwer zu vermeiden, dass nicht ein Theil des Säurechlorids sich mit dem Alkohol wieder umsetzt, bevor es auf die Kaliumverbindung eingewirkt hat.

Thiophthalsäure. Das verwandte Phtalchlorid war nach den Angaben von G. Wischin ¹⁾ erhalten. Es ist sehr leicht durch Destillation zu reinigen, und stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkte 268° dar. Seine Ueberführung in den Phenyläther der Phtalsäure gelingt äusserst leicht. Man erhält das Gemisch der berechneten Mengen des Chlorids und reinen Phenols so lange im Sieden, als die Salzsäure-Entwicklung andauert, und löst dann in heissem Alkohol auf. Die Verbindung krystallisirt dann beim Erkalten so reichlich, dass nur wenig in den Mutterlaugen bleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren kann sie als chemisch rein betrachtet werden. Sie bildet farblose verwachsene kleine Prismen, die bei 60° schmelzen. Sie lässt sich unverändert destilliren; von dem öligen Destillat erstarrt jedoch meist nur ein Theil sogleich, der ölig gebliebene Antheil wird erst beim Verdünnen mit Alkohol wieder krystallinisch. Ich fand die Zusammensetzung:

$C_6 H_4$	$\left\{ \begin{array}{l} COOC_6 H_5 \\ COOC_6 H_5 \end{array} \right.$	Gefunden.
C	75.47	75.09
H	4.40	4.51.

Salpetersäure wirkt heftig auf die Verbindung. Man erhält nach dem Aufhören der Reaction eine gelbe Flüssigkeit, welche sich völlig mit gelben Krystallen erfüllt. Nach dem Absaugen der sauren Mutterlauge wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt; die zuerst herausgefallenen, schwach gelblichen, leicht schmelzenden blätterigen Krystalle gaben bei der Analyse die Zahlen des Dinitrophenols

$C_6 H_4 (NO_2)_2 O.$	Gefunden.
C	39.13
H	2.17
	38.88
	2.12.

Aus den Mutterlaugen schossen etwas gefärbtere breite tafelförmige Krystalle an, die sich als Nitroptalsäure erwiesen

$C_8 H_5 (NO_2) O_4.$	Gefunden.
C	45.49
H	2.37
N	6.63
	45.13
	2.40
	6.82.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, S. 259.

Löst man den Phtalsäurephenyläther in der nöthigen Menge heissen Alkohols in einem Kolben, und fügt dann die für seine Umsetzung berechnete Menge krystallisirten KHS hinzu, so löst sich das letztere sogleich auf, und die Flüssigkeit nimmt eine rothe Farbe an. Nachdem die Reaction durch etwa einviertelstündiges Erhitzen unterstützt war, fügt man zu der wieder erkalteten Flüssigkeit Aether hinzu; es fällt eine nicht sehr grosse Menge einer rothen öligen Masse heraus, während die darüber stehende Flüssigkeit fast farblos wird und leicht abgegossen werden kann. Diese rothe ölige Masse ist ein, und zwar sehr unreiner Theil des Kalisalzes der Thiophtalsäure, die so entstanden war. Ein anderer sehr geringer Theil überzieht, lässt man die ätherische Flüssigkeit lange stehen, die Gefässwände mit einem krystallinischen Anfluge langer haarfeiner Nadeln. Diese Verbindung ist indessen so hygroskopisch und zersetzlich, dass sie kaum in einem für die Analyse brauchbaren Zustande erhalten werden kann. Das rothe Oel löst sich in Wasser sehr leicht auf, und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung eine amorphe schmutzig gelbe Masse aus, welche ein Gemenge von roher Thiophtalsäure mit Schwefel darstellt. Durch eine Behandlung mit Alkohol kann der grösste Theil des Schwefels getrennt, und die nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibende rohe Säure durch die gleich näher zu beschreibende Behandlungsweise gereinigt und mit derjenigen identificirt werden, welche sich als Kalisalz gelöst noch in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit befindet. Von dieser wird zuerst der Aether und der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rest stark mit Wasser verdünnt. Dadurch entsteht eine Trübung von ausgeschiedenem Phenol, welches sich allmählig unter Klärung der Flüssigkeit am Boden sammelt. Auch davon getrennt, bewirkt ein Salzsäurezusatz die Ausscheidung der gesuchten Substanz, welche sich aus der trüben Flüssigkeit nach und nach in Form von feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ausscheidet. Man erkennt leicht, wann ihre Ausscheidung zu Ende ist, und kann sie dann auf einem Leinwandfilter sammeln und aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält sie dann in der Form schöner, fast farbloser ziemlich langer Nadeln, die sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Die Destillation ist ein bequemes Mittel, unreinere Substanz schneller als durch Krystallisation vorläufig zu reinigen. Man erhält ein farbloses sofort erstarrendes Oel.

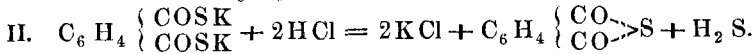
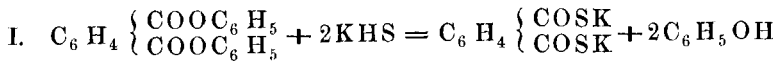
Trotz ihres schönen Aussehens ist jedoch die so erhaltene Verbindung nicht chemisch rein, und enthält noch einen kleinen Rest von Schwefel, von dem man sie nur befreien kann, wenn man sie mit fein vertheiltem metallischen Silber oder Quecksilber schmelzend digerirt. Nach dieser Behandlung wieder aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint sie in prächtigen, oft mehrere Zoll langen, gebrechlichen

Nadeln, und ist ihren äusseren Eigenschaften nach wohl das schönste der bisher bekannten Phtalsäurederivate.

Die Analyse gab mir Zahlen, aus welchen die Formel $C_6 H_4 O_2 S$ folgt.

$C_6 H_4 O_2 S$.	Gefunden.
C 58.53	58.67
H 2.43	2.75
S 19.51	19.83.

Es zeigt sich also, dass diese Thioverbindung der Phtalsäure nicht sowohl deren Hydrat als dem Anhydrid entspricht, und man hat demnach folgenden Process:



Ganz denselben Vorgang beobachtete Weselsky bei der Darstellung der geschwefelten Bernsteinsäure.

Ich habe die mit der Phtalsäure ausgeführten Versuche auch mit den beiden Isomeren derselben, der Terephtalsäure und Isophtalsäure, wiederholt, war jedoch leider durch Verhältnisse verhindert, sie zu Ende zu führen, und gebe das Folgende nur als eine vorläufige Mittheilung.

Terephtalsäure. Ueber das Chlorid der Terephtalsäure konnte ich nur eine kurze Erwähnung von Warren de la Rue und Müller¹⁾ auffinden. Seine Darstellung gelingt indess nach dem bei der Phtalsäure eingehaltenen Verfahren ohne alle Schwierigkeit. Es ist zum Unterschiede von dem Phtalylechlorid fest, krystallinisch, besitzt den Schmelzpunkt von 78° und siedet bei einer mit dem Thermometer nicht mehr genau zu bestimmenden Temperatur. Es hat einen etwas stechenden zimmtähnlichen Geruch. Beim Erhitzen mit der berechneten Menge Phenol geht es leicht in den Terephtalphenoläther über. Das Rohprodukt ist eine harte krystallinische Masse, zu deren Lösung ziemlich viel kochender Alkohol erfordert wird. Aus der noch heissen Flüssigkeit fällt die reine Substanz sehr schnell in feinen farblosen Nadeln heraus, deren Schmelzpunkt ich zu 191° fand.

Die Analyse gab:

$C_6 H_4 \begin{Bmatrix} COOC_6 H_5 \\ COOC_6 H_5 \end{Bmatrix}$.	Gefunden.
C 75.47	75.25
H 4.40	4.61.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, S. 86.

Will man aus dem Aether die Thiosäure darstellen, so genügt es, die Krystalle in die alkoholische Lösung des KHS einzutragen, wodurch sofort eine rothe Lösung entsteht, die mit Aether versetzt eine schlammige Ausscheidung von rohem thioterephtalsäuren Kali fallen lässt. Von der Flüssigkeit getrennt, abgepresst und mit Salzsäure behandelt, erhält man die Thioterephtalsäure als eine weisse amorphe in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz. Nach dem Waschen und Trocknen wurde sie erst mit Schwefelkohlenstoff behandelt, hierauf in verdünntem Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Die Thioterephtalsäure bildet dann einen amorphen farblosen Niederschlag, der gewaschen und abgepresst zu einem kreideweissen Pulver austrocknet. Sie lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Die Analyse führte zur Formel $C_6 H_4 \begin{cases} COSH \\ COSH \end{cases}$, und damit ist ein Unterschied in dem Verhalten der gewöhnlichen und der Terephtalsäure erwiesen.

$C_6 H_6 O_2 S_2$.	Gefunden.
C 48.48	48.89
H 3.03	2.83
S 32.32	31.09.

Isophtalsäure. Ueber das Chlorid der Isophtalsäure fand ich in der Literatur keine Angaben. Die Säure verflüssigt sich beim Erwärmen mit PCl_5 , und wenn man nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung destillirt, so erhält man das Chlorid als ein bei 276° übergehendes, ungefärbtes, schnell krystallinisch erstarrendes Oel. Nach der Rectification zeigt das fast geruchlose, strahlig krystallinische Produkt den Schmelzpunkt von 41° . Die Bildung des Phenoläthers verläuft genau so wie bei der Terephtalsäure. Das in Alkohol schwer lösliche Produkt bildet lange feine Nadeln von 120° Schmelzpunkt und der folgenden Zusammensetzung:

$C_6 H_4 \begin{cases} COOC_6 H_5 \\ COOC_6 H_5 \end{cases}$.	Gefunden.
C 75.47	75.56
H 4.40	4.56.

Trägt man den Aether in eine weingeistige KHS-Lösung ein, so färbt sich, wie in den vorigen Fällen, die Flüssigkeit roth, und auf Zusatz von Aether entsteht eine Ausscheidung gelblich gefärbter Nadelchen des Kalisalzes der Thiosäure. Die daraus mit Salzsäure abgeschiedene Säure war ölig. Durch eine missglückte Operation bei ihrer Reinigung kam ich leider um die ganze Menge dieser Substanz.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.