

(„Die ausführliche Abhandlung wird in den Sitzungsberichten der kais. Akad. der Wissensch. in Wien publicirt werden.“.)

219. L. Barth und C. Senhofer: Vorläufige Mittheilung über Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der uns heute zugekommenen No. 9 dieser Berichte finden wir eine Arbeit von Victor Meyer und W. Michler über „Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure“, welche uns veranlasst, das Wesentlichste aus einer demnächst zu publicirenden Abhandlung über diesen Gegenstand mitzutheilen. Wir hatten diese Arbeit unternommen, um uns gegenüber den Angriffen von Fittig (Annal. 174. 122) Material zur Rechtfertigung zu verschaffen. Dass unsere Angaben inzwischen grösstentheils von einem so ausgezeichneten Forscher wie Victor Meyer bestätigt worden sind, kann uns nur mit Genugthuung erfüllen. Auch hat Meyer das Richtige getroffen, wenn er die Vermuthung ausspricht, dass die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate auf der Bildung isomerer Sulfosäuren beruhe. Es bilden sich in der That je nach Temperatur und Dauer der Einwirkung von Vitriolöl auf Benzolmonosulfosäure zwei verschiedene Disulfverbindungen. Bei kürzerer Dauer und niedrigerer Temperatur vornehmlich die Metaverbindung, bei längerer Dauer und höherer Temperatur vornehmlich die Paraverbindung. Doch scheint es nicht möglich, die eine oder die andere der Säuren vollkommen frei von ihren Isomeren zu erhalten. In den letzten Mutterlaugen des Kalisalzes der Metasulfosäure finden sich geringe Mengen des Kalisalzes der Parasäure, ebenso umgekehrt in den Laugen der Paraverbindung stets die Metaverbindung. Das in geringer Menge vorhandene Kalisalz krystallisirt, gemischt mit dem in überwiegender Menge vorhandenen, eben erst heraus, wenn die Hauptmasse des letztern sich schon ausgeschieden hat, da beide Salze keine besondere Löslichkeitsdifferenz zeigen. Die ersten Krystallisationen sind allerdings gewöhnlich rein und einheitlich, und nur so ist es erklärlich, dass Fittig und Garrick keine Spur Isophtalsäure aus ihrer Disulfosäure erhielten, da wahrscheinlich nur die ersten schönen Krystallisationen zur Reaction verwendet wurden. Wir haben uns überzeugt, dass, selbst wenn man das Erhitzen der Monosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure, schliesslich unter Abdestillation in der Retorte, so lange fortsetzt, bis die Masse dunkel braunschwarz geworden ist, überzusteigen anfängt und sehr viel schweflige Säure entwickelt, stets noch Metasäure vorhanden war, deren Kalisalz vorzugsweise in den letzten Krystallisationen auftrat, aus denen wir stets nicht unbeträchtliche Mengen Isophtalsäure dar-

stellen und unzweifelhaft als solche erkennen konnten. Das Kalisalz der Benzolmetadisulfosäure krystallisirt leichter und schöner als das der Parasäure, die Ausbeute daran ist bedeutend grösser als an Parasalz, wie dies ja schon durch die Darstellung des letztern bedingt wird. Bemerkenswerth ist auch, dass selbst bei sehr starkem Erhitzen der Monosulfosäure mit Vitriolöl bei weitem vorwiegend Isophtalsäure gebildet wird, wie auch V. Meyer gefunden hat, so dass wir wohl im Allgemeinen unsere frühere Mittheilung als richtig bezeichnen können. Dass die Kalischmelze bei den Benzoldisulfosäuren versagt und hier zur Ortsbestimmung nicht brauchbar ist, ist nach den vorliegenden Thatsachen selbstverständlich, doch scheint es uns nicht gerechtfertigt, sie zu diesem Zwecke überhaupt ganz zu verwerfen.

Eine ausführliche Beschreibung der bis jetzt noch nicht gekannten Benzolmetadisulfosäure und ihrer Verbindungen (Kali-, Baryt-, Kalk-, Kupfer-, Blei-, Zinksalz) werden wir in Bälde in der schon angekündigten Abhandlung liefern und bemerken nur noch zum Schlusse, dass das ganz reine Metadicyanbenzol bei 160—161°, das Paracyanbenzol circa bei 220° schmilzt.

Innsbruck, am 27. Mai 1875.

220. Rudolph Fittig: Bemerkung zu der Mittheilung von Meyer und Michler: „Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure“.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In ihrer Mittheilung (diese Ber. VIII, 673) gaben die HH. Meyer und Michler an, ich habe die Beobachtungen von Barth und Senhofer auf's allerbestimmteste als „durchaus unrichtig“ bezeichnet. Das ist indess keineswegs der Fall, nicht die Beobachtungen, sondern nur die Behauptungen dieser beiden Chemiker, die Schlüsse, welche sie aus ihren Versuchen auf die Versuche von Garrick ziehen, habe ich als durchaus unrichtig bezeichnet. Würden die HH. Barth und Senhofer gesagt haben: „Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Benzolsulfosäure kann auch eine von der Garrick'schen Säure verschiedene Disulfosäure gebildet werden, welche Isophtalsäure anstatt Terephtalsäure giebt,“ so würde es mir nie eingefallen sein, irgend eine Bemerkung dagegen zu machen. Allein Barth und Senhofer haben direct behauptet, das Nitril, welches sie erhalten, sei mit dem von Garrick erhaltenen identisch, aber die von Garrick daraus erhaltene Säure sei nicht, wie er angegeben, Terephtalsäure, sondern Isophtalsäure gewesen. Diese Angabe und nichts Anderes habe ich als „durchaus unrichtig“ bezeichnet, und daran, glaube ich, ändern die Beobachtungen von