

Der Apparat besteht — wie aus der beigegebenen Abbildung ersichtlich — aus zwei geräumigen Flaschen, welche durch Kautschukschläuche mit einander communiciren. Eine derselben wird mit Wasser gefüllt und auf einen erhöhten Platz gestellt, während die andere mit einem Kautschukpfropfen verschlossen wird, welcher ein mit einem Standlöthrohr in Verbindung stehendes Gasleitungsrohr umschliesst. Indem das Wasser aus der oberen Flasche in die untere tritt, wird die in der letzteren befindliche Luft comprimirt und dadurch ein für Löthrohrzwecke vollkommen ausreichender Luftstrom erzeugt.

Nimmt man Flaschen von 4 Liter Inhalt, so erhält man bei Anwendung eines Löthrohres mit einer Ausströmungsöffnung von 0.4^{mm} einen constanten Luftstrom von 10 Minuten Dauer. Nach dieser Zeit ist zur ferneren Thätigkeit nur das Wechseln der Flaschen erforderlich. Dabei wurden bei einer Fallhöhe bei 90 cm. brauchbare Reductionsflammen von 8—9 cm. und Oxydationsflammen von 7—8 cm. Länge erhalten.

Hat man Glasgefäße mit Oeffnungen am Boden nicht zur Hand, so kann man sich gewöhnlicher Flaschen bedienen, welche durch bis auf den Boden gehende Röhren mit einander verbunden werden. In diesem Fall ist das Abflussrohr vor dem Gebrauch anzusaugen.

Es liegt auf der Hand, dass man durch Schraubenquetschhähne sowohl den Wasserzufluss wie den Luftstrom nach Belieben reguliren kann.

Braunschweig, 3. November 1875.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Der Kaiserlichen Akademie in Wien vorgelegt am 14. October 1875.)

429. L. Barth und C. Senhofer: Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure und eine neue Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 15. November; verlesen in der Sitzung v. Herrn Oppenbeim.)

Als wir unsere Arbeiten über die Constitution der Dioxybenzoesäure veröffentlichten, waren wir genöthigt, im Verlaufe derselben auch die Benzoldisulfosäure in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen. Wir stellten dieselbe nach Buckton und Hofmann dar, indem wir Monosulfosäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure längere Zeit (2 Stunden) lang in der Retorte erhitzten und das Gemisch nach Vorschrift so lange abdampften, bis das Volum dem der ursprünglichen Monosulfosäure annähernd gleich kam. Die

Masse wurde dann in Wasser gelöst und mit Aetzkalk abgesättigt, filtrirt, das Filtrat mit saurem, kohlen-sauren Kali neutralisirt und dann mit neutralem Kaliumcarbonat der Kalk unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Beim Concentriren der Lösung des Kalisalzes schieden sich kleine, wohl ausgebildete Krystalle aus, die gesammelt wurden. Die davon abgegossene Mutterlauge lieferte eine der ersten ganz ähnliche Krystallisation, die Mutterlaugen der zweiten Ausscheidung eine dritte, dann wurden die Krystallisationen undeutlicher und die letzten Laugen, zur Trockene gebracht, waren zu einer bräunlich krystallinischen Masse eingetrocknet, die lange Zeit hindurch etwas weich blieb. Die ersten Krystallisationen wurden vereinigt, mit Thierkohle behandelt, mehrmals umkrystallisirt und lieferten endlich ein in sehr schönen, wohl ausgebildeten Prismen krystallisirendes Salz, das wir mit dem von Garrick erhaltenen für identisch hielten und das beim Schmelzen mit Kalihydrat fast genau die theoretische Menge Resorcin, beim Destilliren mit Cyankalium ein krystallinisches Destillat gab, das gereinigt einen Schmelzpunkt von $158-160^{\circ}$ zeigte und nach dem Erhitzen mit weingeistigem Kali eine Säure lieferte, die wir unzweifelhaft als reine Isophthalsäure erkannten. Da wir nach den bisher bekannt gewordenen Thatsachen unsere Disulfosäure für identisch mit den von den früheren Darstellern erhaltenen ansehen mussten und wir überdem durch den Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Dicyanbenzols in dieser Ansicht bestärkt wurden, wie wir in einer früheren Notiz (diese Ber. VIII, Heft 12) bereits angeführt haben, so hielten wir es für keinen unberechtigten Schluss, die von Garrick erhaltene Säure auch als Isophthalsäure anzusprechen. Nach den Entgegnungen von Fittig (Annal. Bd. 174, S. 122), der die Garrick'sche Säure auf's Bestimmteste für Terephthalsäure erklärte, mussten wir natürlich annehmen, dass verschiedene Substanzen vorgelegen haben und begannen zur Aufklärung die Versuche, die wir im Nachfolgenden beschreiben wollen. Unserer Rechtfertigung (diese Ber. a. a. O.) bezüglich der früher gemachten Folgerungen, haben wir nichts mehr hinzuzufügen.

Darstellung der Metabenzoldisulfosäure.

Erhitzt man Benzolmonosulfosäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure in einer aufrecht stehenden Retorte etwa eine Stunde lang, bis man das Auftreten weisser Dämpfe wahrnimmt, so resultirt eine braune Masse, die kaum schweflige Säure entwickelt und sich in Wasser mit brauner Farbe vollkommen löst.

Die Lösung wird mit kohlen-saurem Blei gesättigt, das vom schwefelsauren Blei getrennte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Säure genau mit kohlen-saurem Kali neutralisirt. Die schwachgefärbte Lösung des Kalisalzes giebt, concentrirt, eine

Reihe von sehr hübschen Krystallisationen, die sich sämmtlich als unter einander identisch erweisen, nach dem Umkrystallisiren, vierseitige, schiefe, zugespitzte, über $\frac{1}{2}$ Zoll lange Prismen darstellen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie vollständig erst bei 230° verlieren. Die wässrige Lösung derselben wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das schwefelsaure Kali bleibt grösstentheils ungelöst, man filtrirt, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volum Aether, filtrirt von geringen Mengen flockiger Ausscheidungen ab, setzt Wasser hinzu und destillirt den Aether und Alkohol ab. Die wässrige rückbleibende Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, zur Entfernung von geringen Mengen freier Schwefelsäure mit kohlen-saurem Blei gekocht, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und eingeeengt. Sie zeigt nach einigen Tagen Krystallansätze, die aber auch nach wochenlangem Stehen nicht die ganze Masse erfüllen.

Die freie Säure ist ungemein zerfliesslich; bei 100° hält sie noch $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser zurück.

So analysirt gab sie folgende Zahlen:

C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} SHO_3 \\ SHO_3 \end{array} \right. + 2\frac{1}{2}H_2O.$	Gefunden.
C	25.44	25.69
H	3.88	3.73
S	22.62	22.46.

Trocknet man die Säure bei 135° , so verliert sie 2 Moleküle Wasser und ist dann

	Berechnet.	$C_6H_6S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O.$	Gefunden.
C	29.15		28.75
H	2.84		3.05.

Kalisalz, wie oben angegeben dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und verliert sein Krystallwasser erst bei 230° vollständig.

C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} SKO_3 \\ SKO_3 \end{array} \right. + H_2O.$	Gefunden.
H_2O	5.42	5.52 5.41.

Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_6H_4S_2K_2O_6.$	Gefunden.
C	22.93	22.83
H	1.27	1.42
S	20.38	20.34
K	24.84	24.69 24.91.

Barytsalz aus der freien Säure durch Absättigen derselben mit Bariumcarbonat und freiwilliges Verdunsten des Filtrats erhalten, bildet concentrisch gruppirte Nadeln (feine Prismen mit stumpfen

Spitzen). Das Salz ist ebenfalls in Wasser ziemlich leicht löslich und enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, das bei 150° entweicht.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \end{array} \right. Ba + 2 H_2 O.$	Gefunden.
$H_2 O$ 8.80	8.69.

Getrocknet analysirt erhielt man:

	Berechnet.	Gefunden.
C	19.30	19.17
H	1.07	1.52
Ba	36.73	36.62.

Kupfersalz. Die freie Säure, mit kohlenurem Kupfer ab-gesättigt, liefert grüne, sehr feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, die 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen 5 Moleküle bei 140°, das letzte bei 230° entweichen.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \end{array} \right. Cu + 6 H_2 O.$	Gefunden.
$H_2 O$ 26.50	26.32.

Das trockene Salz gab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	24.04	23.88
H	1.33	1.65
Cu	21.20	21.34.

Bleisalz, wie das Kupfersalz dargestellt, erscheint in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln mit 1½ Molekül Krystallwasser. Das Wasser entweicht bei 160°.

$1\frac{1}{2} H_2 O$ berechnet.	Gefunden.
5.75	5.82.

Das getrocknete Salz lieferte:

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	46.73	46.40.

Kalksalz, wie die vorigen erhalten, bildet farblose, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, die lufttrocken 1½ Molekül Krystallwasser enthalten. Bei 150° getrocknet geben sie:

$1\frac{1}{2} H_2 O$	Berechnet.	Gefunden.
8.91	8.91	8.68.

Getrocknet erhielt man:

	Berechnet.	Gefunden.
Ca	14.49	14.57.

Zinksalz, aus freier Säure mit kohlenurem Zink erhalten, bildet flache Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, die 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. Dieses verlieren sie bei 110°.

$4 H_2 O$	Berechnet.	Gefunden.
19.30	19.30	19.46.

Das getrocknete Salz gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Zn	21.59	21.48.

Silbersalz bildet farblose Krystallwarzen und ist wasserfrei.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	47.50	47.21.

Metadicyanbenzol.

Erhitzt man das Kalisalz der eben beschriebenen Benzoldisulfosäure mit dem gleichen Gewichte reinen Cyankaliums, so sublimirt unter Bräunung und schliesslicher Schwärzung und Aufblähung des Retorteninhalts ein weisser, krystallinischer Körper, der schwachen Bittermandelgeruch zeigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol verliert er denselben vollständig und erscheint in farblosen, feinen Nadeln. Am reinsten erhält man ihn durch vorsichtige Sublimation, aber auch so bleiben die Krystalle stets klein und unansehnlich. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt bei 160—161°. Dadurch unterscheidet er sich scharf vom Paradicyanbenzol, welches überdies beim Sublimiren leicht in mehr als halbzolllangen, dünnen Nadeln auftritt.

Er ist in geringer Menge in siedendem Wasser löslich, etwas mehr in heissem Alkohol und zeigte bei der Analyse, die zur Bestätigung seiner Formel ausgeführt wurde:

	$C_8H_4N_2$.	Gefunden.
N	21.88	21.95.

Die Ausbeute an nicht gereinigtem Metadicyanbenzol betrug bei sorgfältigem Arbeiten ca. 15 pCt.

Beim Kochen mit wenig geistiger oder wässriger Kalilauge entweicht Ammoniak und Säuren fällen aus der Lösung, die eventuell durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit war, weisse, krystallinische Flocken, die nach dem Umkrystallisiren sich als Isophtalsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften erwies.

Die Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform, der Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Barytsalzes, des Methyl- und Aethyläthers, lassen darüber absolut keinen Zweifel, wie wir auch schon in unserer früheren Abhandlung hervorgehoben haben.

Früher wurde angegeben, dass wir Benzoldisulfosäure, nach Buckton und Hofmann dargestellt, durch Destillation mit Cyankalium in das Nitril der Isophtalsäure verwandelt haben und im Vorstehenden die Methode beschrieben, sich mit Leichtigkeit grosse Mengen von dem genannten Körper zu verschaffen.

Wir müssen hinzufügen, dass im Wesentlichen das Resultat unverändert bleibt, wenn man auch längere Zeit hindurch mit Schwefelsäure erhitzt und dass nur in den spätern Krystallisationen Bei-

mengungen von Parabenzoldisulfosäure nachgewiesen werden können, die sich allerdings nicht mehr leicht für sich isoliren liessen¹⁾, aber in Nitrile und weiterhin in Dicarbonsäure verwandelt, deutliche Mengen von Terephtalsäure lieferten.

Nur wenn man das Abdestilliren in der Retorte fortsetzt bis die Masse ganz schwarz, wie theerig geworden ist, grosse Mengen von schwefliger Säure und höchst unangenehm riechenden, flüchtigen Produkten entweichen, erhält man vorzugsweise Parabenzoldisulfosäure, deren Kalisalz aber weniger leicht und schön krystallisirt und überhaupt der vielen Nebenprodukte wegen schwieriger zu reinigen ist, als das bei niedrigerer Temperatur dargestellte Metasalz. Auch die Ausbeute an Parasalz ist beträchtlich geringer, was aus dem Gesagten von selbst erhellt, und stets findet man, wenn die spätern Krystallisationen mit Cyankalium destillirt werden, Mentadicyanbenzol (nachzuweisen durch Isophtalsäurebildung) unter den Reactionsprodukten, ein Beweis, dass auch bei dieser extremen Behandlung noch nicht alle Metaverbindung in Paraverbindung übergeführt ist. Im Allgemeinen kann man sagen, dass bei kürzer dauerndem Erhitzen und weniger hoher Temperatur vornehmlich Meta-, bei länger dauerndem Erhitzen und höherer Temperatur vornehmlich Paraverbindung erzeugt wird, dass aber in beiden Fällen stets mehr oder weniger der einen oder anderen Isomeren sich mitbilden, aber auch bei starkem, lange dauernden Erhitzen die Metaverbindung in überwiegender Menge entsteht und jedenfalls als Kalisalz zuerst herauskrystallisirt. Der bittermandelartige Geruch, der wie erwähnt, den Dicyanbenzolen anhaftet, und beim Umkrystallisiren verschwindet, ist denselben offenbar nicht eigenthümlich, sondern rührt von Spuren von Monocyanbenzol her, die beim Reinigen entfernt werden. Für die Richtigkeit dieser Ansicht kann auch noch die Beobachtung angeführt werden, dass wir beim Erhitzen der rohen Dicyanbenzole mit Kalilauge und Ausschütteln der angesäuerten Masse mit Aether, nach dem Verdampfen desselben beobachteten, wie aus den weissen, im Destillationsgefässe zurückbleibenden Krusten, einzelne flimmernde Blättchen sublimirten, welche genau das Aussehen hatten, dass unter diesen Umständen Benzoësäure zeigt, die aber in so geringer Menge vorhanden waren, dass wir selbst auf eine Bestimmung des Schmelzpunktes verzichten mussten. Ob diese minimalen Mengen von Monocyanbenzol von Spuren Monosulfosäure herrühren, die der Disulfosäure noch beigemischt waren, oder ob, wie es wahrscheinlicher ist, eine sehr geringfügige Rücksubstitution

¹⁾ Eine Trennung durch die Bleisalze haben wir allerdings nicht vorgenommen, da auch Garrick nicht von einer solchen spricht und wir aus seiner Bemerkung den Schluss ziehen konnten, er habe das Bleisalz dargestellt um die überflüssige Schwefelsäure zu entfernen, nicht aber dasselbe zu einer Reinigung benützt.

von H statt SHO_3 stattgefunden hatte, waren wir bei der erwähnten äusserst kleinen Menge zu entscheiden nicht im Stande.

Wie wir schon in einer früheren Notiz bemerkt haben, liefern beide Benzoldisulfosäuren, deren Verschiedenheit durch vorliegende Versuche als bewiesen angesehen werden muss, beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin. Diese Thatsache ist ein Beweis dafür, dass bei der Kalischmelze Umlagerungen eintreten können. Solche Umlagerungen sind bei der genannten Reaction in jüngster Zeit mehrfach beobachtet worden und man hat daraus allgemein den Schluss gezogen, dass dieselbe zur Ortsbestimmung nicht zu verwenden sei, obwohl bis in die jüngste Zeit viele Chemiker der entgegengesetzten Ansicht waren. Es lässt sich nun allerdings nicht leugnen, dass Versuche, welche mit isomeren Substanzen ausgeführt, in der Kalischmelze identische Körper geben, die Unbrauchbarkeit dieser Reaction für diese Fälle und die dabei eingehaltenen Bedingungen documentiren. Dass aber die Kalischmelze zu dem angedeuteten Zwecke deswegen vollständig zu verwenden sei, möchten wir doch nicht behaupten. Die vielen Fälle, bei denen sie vollkommen mit der Theorie stimmende Resultate liefert und die wir schon früher angeführt haben, sind in jüngster Zeit wieder durch einen vermehrt worden, den P. v. Racowski u. W. Leppert (Diese Ber. VIII, S. 788) mittheilen.

Es wird derselben vorgeworfen, dass dabei die Temperatur zu hoch sei und dass auch die Natur des Reagens als ungünstig wirkend in Betracht komme. Den ersteren Vorwurf kann man aber auch vielen anderen Reactionen z. B. der mit ameisensaurem Natron und besonders der mit Cyankalium machen, gegen welche solche Bedenken bisher nicht erhoben wurden und auch der letztere scheint, vorausgesetzt, dass, wie es stets von uns empfohlen wurde, ein grosser Ueberschuss von Kalihydrat angewendet wird, wenn man sich ferner an schon länger bekannte Thatsachen erinnert und die neuesten Versuche von Ost¹⁾ bezüglich der Wirkung eines Kaliüberschusses berücksichtigt, nicht von allzugrosser Bedeutung zu sein.

Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dass die Reactionen, welche in neuerer Zeit gegen die Kalischmelze angeführt wurden, sich fast sämmtlich auf die Bildung von Resorcin aus Substanzen beziehen, aus denen nicht dieser Körper, sondern ein isomerer hätte entstehen sollen. Aehnliches haben wir auch in Bezug auf die Bildung von

¹⁾ Es wäre interessant zu erfahren, ob Chlorsalzsäure auch mit einem grossen Ueberschusse von Kali erhitzt (1 Mol. auf 12—14—20 Mol., d. i. 1 Gewichtstheil mit 5—7 Gewichtstheilen Kali) auch Oxybenzoësäure in vorwiegender Menge liefert.

Gallussäure beobachtet¹⁾ und schon früher darauf hingewiesen, dass vielleicht die Gruppierung der Hydroxyle in derselben eine derartige sei, zu welcher dieselben besonders hinneigen und dass dies vielleicht der Grund von etwa entstehenden Umlagerungen sei. Ein Gleiches könnte beispielsweise auch für das Resorcin angenommen werden.

Jedenfalls glauben wir, dass weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden müssen, denn nur so können die Bedingungen endgiltig erforscht werden, unter welchen diese Reaction als zur Ortsbestimmung brauchbar oder unbrauchbar angesehen werden darf.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass es uns bisher nicht gelungen ist, durch Abänderung des Verfahrens aus Parabenzoldisulfosäure Hydrochinon zu erzeugen, dass wir aber beobachtet haben, wie sich bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat auf etwa 170—180° durch $\frac{1}{4}$ Stunde nur eine SHO_3 Gruppe auslöst, was daran erkannt wird, dass die Schmelze beim Ansäuern viel schweflige Säure entwickelt, aber an Aether nichts abgiebt, so dass darin eine Phenolmonosulfosäure angenommen werden muss. Diese aus der angesäuerten Kalischmelze darzustellen, ist sehr mühsam, und deswegen konnten wir bisher durch die Analyse nur annähernde Zahlen erhalten. Sie bietet aber ein gewisses Interesse insofern als sie, beim Weiterschmelzen Resorcin liefernd, offenbar die dritte der möglichen Phenolsulfosäuren ist, die bisher noch nicht erhalten wurde. Wir setzen unsere Versuche in dieser Richtung fort.

Innsbruck, im Juli 1875.

430. L. Barth: Ueber Tetramethylammoniumeisencyanür.

(Eingegangen am 15. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aehnlich der Bildung von gewöhnlichem Blutlaugensalz beim Sättigen von Kalilauge mit Ferrocyanwasserstoff entsteht das obgenannte substituirte Blutlaugensalz, wenn man eine wässerige Lösung von Tetramethylammoniumhydrat genau mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff neutralisirt und die erhaltene Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure einengt.

¹⁾ Wir bemerken hier, dass Gallussäure ausser von Lautemann aus Dijodsalicylsäure von uns aus Bromprotokatechusäure, aus Dijodparaoxybenzoësäure und Monobromdioxybenzoësäure dargestellt und untersucht worden ist. Wir fanden dieselbe in allen Eigenschaften mit gewöhnlicher Gallussäure identisch, und wenn auch die Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, als Theile einer andern Arbeit noch nicht publicirt wurden und ihre Veröffentlichung auch theilweise durch die Arbeit von Demole (Diese Ber. VII, S. 1436) überflüssig geworden ist, so können wir doch jetzt diese Daten daraus mittheilen.