

zende, ziemlich grosse Blättchen, die in kaltem Wasser und Weingeist wenig, reichlich in heissem Wasser und Weingeist löslich sind. Das aus Weingeist erhaltene Salz ist wasserfrei, aus Wasser scheint es sich mit Krystallwasser abzuscheiden. Die Bestimmung desselben liess sich nicht ausführen, weil das Salz schon weiter unter 100° unter Zersetzung schmilzt, wie das äthylsulfinsaure Zink.¹⁾

	Die Formel (C ₄ H ₉ SO ₂) ₂ Zn verlangt	Gefunden in dem aus Weingeist erhaltenen Salze	
Zn	21.2	21.5	21.1
S	20.8	20.9	—

Das aus dem Zinksalze mittelst Natriumcarbonat dargestellte Natriumsalz krystallisirt schwierig in dünnen in Wasser, wie in Weingeist leicht löslichen, hygrosiopischen Blättchen. Die aus der Lösung dieses Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure, Schütteln mit Aether u. s. w. isolirte Isobutylsulfinsaure bildet einen schwach gelblichen stark sauer reagirenden, Lakmuspapier bleichenden und in Wasser leicht löslichen Syrup, da auch bei längerem Verweilen im Exsikkator keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das aus der freien Säure dargestellte Bariumsalz war, wie das Natriumsalz in Wasser und auch in Weingeist leicht löslich und krystallisirte schwierig. Nascirender Wasserstoff verwandelt die Isobutylsulfinsaure leicht in Mercaptan.

243. H. Beckurts: Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikums (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol wurde zuerst von W. Jaworsky²⁾ untersucht, welcher als Reactionsprodukt eine Toluolsulfonsäure erhielt. Demnächst wurde diese Untersuchung von A. Engelhardt und P. Latschinoff³⁾ wieder aufgenommen; dieselben constatirten die Bildung zweier isomeren Toluolsulfonsäuren bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol. Nach einer später von A. Wolkow⁴⁾ angestellten Untersuchung sollten diese beiden von den letztgenannten Chemikern als α - resp. β -Säure bezeichneten Säuren der Para- und Meta-Reihe angehören. Schliesslich wiesen Fittig und Ramsay⁵⁾ nach, dass die von A. Wolkow als Meta-Säure bezeichnete Säure unzweifelhaft die Toluolorthosulfonsäure sei.

¹⁾ Vergl. Wischin a. a. O.

²⁾ Zeitschrift für Chemie I, 272.

³⁾ Zeitschrift für Chemie V, 616.

⁴⁾ Zeitschrift für Chemie VI, 321.

⁵⁾ Ann Chem. Pharm. 166, 242.

Aus verschiedenen Gründen nahm ich das Studium der Toluolsulfonsäuren wieder auf, und zwar richtete sich mein Augenmerk speciell auf die Orthoverbindung. Da nach den vorliegenden Angaben bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol diese Säure nur in sehr spärlicher Menge entsteht, so suchte ich zunächst die Bedingungen festzustellen, unter welchen eine grössere Ausbeute erzielt wird.

A. Wolkow mischte gleiche Volumina rauchender Schwefelsäure und Toluol in der Wärme und erhielt so etwa den zwölften Theil der gebildeten Sulfonsäuren an Toluolorthosulfonsäure. Chrusshoff¹⁾ giebt an, dass beim langsamen Mischen von siedendem Toluol mit concentrirter Schwefelsäure nur Toluolparasulfonsäure entstehe. Von dieser Angabe geleitet, glaubte ich bei möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung eine recht grosse Ausbeute an Toluolorthosulfonsäure erhalten zu müssen. Zur Prüfung dieser Annahme stellte ich die folgenden Versuche an.

Schwefelsäureanhydrid wurde in durch Eis abgekühltes Toluol geleitet, und nach Auflösung des Toluols das Reactionsprodukt²⁾ in bekannter Weise in Kaliumsalze übergeführt. Ebenso wurde in rauchende Schwefelsäure so viel Toluol in kleinen Mengen unter fortwährender Abkühlung eingetragen, als sich auflösen wollte und aus der entstandenen Lösung wiederum die Kaliumsalze dargestellt. Beide Salze gaben mit PCl_5 neben dem festen bei 69° schmelzenden Chloranhydrid der Toluolparasulfonsäure nur eine äusserst geringe Menge des flüssigen Chlorids.

Als aber Toluol in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade oder in rauchender Schwefelsäure gelöst wurde, resultirten Kaliumsalze, welche mit PCl_5 eine Ausbeute an flüssigem Chloranhydrid lieferten, die der von A. Wolkow erhaltenen ungefähr gleich kam. Das zunächst mechanisch von dem festen getrennte flüssige Chlorid wurde durch wiederholte anhaltende Abkühlung auf -15° von dem darin noch gelösten festen Chlorid befreit und sodann durch wässriges Ammoniak in Amid verwandelt. Durch fraktionirte Krystallisation aus Weingeist gelang es verhältnissmässig leicht, dieses Amid in zwei Amide zu zerlegen, von denen das eine, in Weingeist weniger lösliche, bei $153-154^\circ$, das andere, in Weingeist sehr leicht lösliche, bei 104° schmolz.

Bei 137° schmelzendes Amid liess sich nicht isoliren; es konnte also in dem angewandten Chlorid kein der Toluolparasulfonsäure entsprechendes Chlorid mehr enthalten gewesen sein.

Nach diesen Beobachtungen musste sich mir die Aussicht aufdrängen, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol,

¹⁾ Diese Berichte VII, 1167.

²⁾ Beim Eingiessen desselben in Wasser schied sich eine sehr geringe Menge Sulfoteluid aus.

entgegen der bisherigen Annahme nicht zwei, sondern drei isomere Toluolsulfonsäuren entstehen, was durch die weitere Untersuchung der beiden Amide bestätigt wurde. Das bei 153° schmelzende Amid werde ich als Orthoverbindung, das bei 104° schmelzende als Metaverbindung bezeichnen. Das rohe, flüssige Chlorid enthielt beiläufig 80 pCt., welche die erste dieser Verbindungen, 20 pCt., die die zweite lieferten.

Toluolorthosulfamid.

Krystallisirt aus Weingeist in harten, schweren Oktaëdern, aus Wasser in zarten Prismen und ist in Wasser schwer, leichter in Weingeist löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153—154°. Dieselben Eigenschaften vindicirte A. Wolkow dem Amid der Toluolmetasulfonsäure zu. Durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wurde das Amid in das Ammoniumsalz der entsprechenden Säure umgewandelt und aus diesem vermittelt Aetzbaryt das Bariumsalz dargestellt.

Toluolorthosulfonsaures Barium $(C_7H_7SO_2)_2Ba + H_2O$.

Weisse, glänzende, in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger lösliche Blättchen.

	Berechnet.	Gefunden.
H ₂ O	3.6 pCt.	3.8 pCt.
Ba	28.6 pCt.	28.8 pCt.

Toluolorthosulfonsaures Kalium. Sehr leicht lösliche Tafeln. Das aus diesem mittelst PCl_5 dargestellte Chlorid bildete ein gelbes Oel, das selbst in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure noch nicht erstarrte und durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak ausschliesslich das bei 153—154° schmelzende Amid gab.

Toluolmetasulfamid.

Krystallisirt aus Weingeist und Wasser in feinen glänzenden, äusserst leichten Nadeln und Blättchen, die sehr reichlich in Weingeist, reichlich in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich sind. In reinem Zustande schmilzt es bei 104—105°; äusserst geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt aber unter 100° herab.

Toluolmetasulfonsaures Barium $(C_7H_7SO_3)_2Ba + H_2O$.

Wie die entsprechende Orthoverbindung dargestellt¹⁾. Es scheidet sich aus verdünntem Weingeist, wie aus Wasser als weisses, selbst

¹⁾ Ich erwähne, dass aus beiden Amidem, beim Erhitzen mit Salzsäure, eine kleine Menge Toluol regenerirt wurde. (Vgl. diese Berichte X, 316; Limpricht: Ueber Ersetzung von SO_3H durch H.)

unter dem Mikroskop unkrystallinisch erscheinendes Pulver ab und löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist.

	Berechnet.	Gefunden.
H ₂ O	3.6 pCt.	4.0 pCt.
Ba	28.6 pCt.	28.7 pCt.

Das aus dem leicht löslichen Kaliumsalze mittelst P Cl₃ dargestellte Chlorid, war ein gelbes, in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure nicht erstarrendes Oel, welches durch wässriges Ammoniak ausschliesslich in das in weissen Nadeln und Blättchen krystallisirende, bei 104° schmelzende Amid übergeführt wurde.

Die von mir als Orthoverbindung bezeichnete Säure ist identisch mit der Säure, die Hübner und Post¹⁾ aus β -Parabromtoluolsulfonsäure und Jenssen²⁾ aus der Paraamidotoluolorthosulfonsäure dargestellt haben. Die Eigenschaften, die die genannten Chemiker für das Chlorid, Amid und Bariumsalz dieser Säure angeben, stimmen mit denen der von mir auf die Orthosäure bezogenen Verbindungen völlig überein.

Die von mir als Metasäure bezeichnete Verbindung ist identisch mit der Toluolsulfonsäure, die Müller³⁾ aus der Orthobromtoluolsulfonsäure, Pagel⁴⁾ aus der Orthotoluidinsulfonsäure und v. Pechmann⁵⁾ aus der Paraamidotoluolmetasulfonsäure erhalten haben. Die Eigenschaften, die die genannten Chemiker für das Chlorid und Amid dieser Toluolsulfonsäure angeben, stimmen vollkommen resp. nahezu mit den von mir für die entsprechenden Metaverbindungen gefundenen Eigenschaften überein⁶⁾.

Da nun nach den Untersuchungen von Hübner, Post und Jenssen fest steht, dass die von ihnen dargestellte Toluolsulfonsäure der Orthoreihe angehört, und dass die von Müller, Pagel und v. Pechmann gewonnene Säure nur die Metaverbindung sein kann, so habe ich, bei der Uebereinstimmung der Eigenschaften der von mir dargestellten Verbindungen mit denen der von den namhaft gemachten Forschern beschriebenen, mich für berechtigt gehalten, das bei 153—154° schmelzende Amid für die Orthoverbindung, das bei 104° schmelzende Amid für die Metaverbindung anzusprechen.

Ich behalte mir eine Untersuchung der Ortho- und Metasulfotoluolsäure vor, soweit diese bei der geringeren Ausbeute an flüssi-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 7.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 237.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 47.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 291.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 173, 202.

⁶⁾ Nach Hübner und Post schmilzt das Amid bei 90—91°, nach Pagel bei 104°, nach Pechmann bei 100°. Das Chlorid wird von allen als ein Oel, das bei —10° noch nicht erstarrt, beschrieben.

gem Chlorid möglich sein wird und erwähne, dass ich bereits mit der Untersuchung der diesen Säuren entsprechenden Sulfinssäuren beschäftigt bin.

244. Carl von Than¹⁾: Die Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Im Auftrage der ungarischen Akademie der Wissenschaften habe ich schon vor längerer Zeit eine Arbeit unternommen, deren nächste Aufgabe war, ein Verfahren ausfindig zu machen, um die so vortreffliche, calorimetrische Methode von R. Bunsen für chemische Zwecke zu verwerthen. Zu diesem Studium habe ich zunächst die Bestimmung der Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen gewählt. Obwohl die Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist, so sind doch die bisher gewonnenen Resultate, wie ich glaube, von hinlänglichem Interesse, um das Wesentlichste derselben zu veröffentlichen.

Das von mir befolgte Verfahren bestand darin, dass man in einem kleinen Glasgefäss eine gemessene Menge Knallgas in der Eprouvette des Bunsen'schen Eiscalorimeters verbrannt, und die auf diese Art erzeugte Wärmemenge gemessen hat.

Damit das Bunsen'sche Calorimeter von der Wärme der Umgebung geschützt werde, war es in einem sehr gut isolirenden, grossen, mit reinem Schnee oder mit künstlichem Eise gefüllten Eisschrank so aufgestellt, dass es mit gar keinem guten Leiter in Berührung war. Das Calorimeter selbst war so construirt, dass die Capillarröhre mit dem Calorimeter selbst aus einem Stücke bestand, daher gar kein Stopfen, Schliff oder Hahn eingeschaltet war. Das Quecksilber sowohl als das Wasser waren im Vacuum im Calorimeter selbst ausgekocht. Das aus dem Eisschrank herausragende Ende der Capillarröhre war an eine Quecksilberpumpe angeschmolzen, an welcher man den im Inneren des Calorimeters herrschenden Druck bis auf ein $\frac{1}{4}$ Mm. bestimmen konnte. Die Erzeugung des Eiscylinders im Calorimeter geschah ebenfalls im Vacuum, so dass im Inneren des Calorimeters nicht die geringste Menge Luft vorhanden sein konnte. Bei einzelnen Versuchen wurde, durch eine geringe Vermehrung oder Verminderung des Druckes, das von fremden Einflüssen herrührende Schmelzen oder Gefrieren des Eises im Calorimeter in solcher Weise ins Gleichgewicht gebracht, dass der Quecksilberfaden mehrere Stunden lang unverändert

¹⁾ Auszug aus den Sitzungsberichten der ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 8. Mai 1877 in Budapest.