

aufwand erheischt. Bei starker Verunreinigung, wo das Quecksilber zähflüssig wird oder gar breiig, ist er natürlich nicht zu benutzen. Das von mir angegebene Verfahren, Schütteln mit Chromsäuremischung, ist aber für jeden beliebigen Grad der Unreinheit noch anwendbar, und es dürfte sich vielleicht zur technischen Regenerirung des Quecksilbers aus den festen Rückständen der Batterien eignen, da man Schüttelapparate leicht constuiren kann und das Verfahren jedenfalls wohlfeiler sein wird als wiederholte Destillationen.

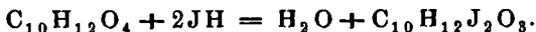
Ich will übrigens noch bemerken, dass die von mir vorgeschlagene Art der Reinigung sich auch durch ihre Raschheit auszeichnet. Man kann 5 bis 10 kg Quecksilber von dem Grade der Verunreinigung, wie er in der Regel vorzukommen pflegt, binnen einer halben Stunde bequem reinigen, da das Metall durch die verdünnte Chromsäure nicht wie durch Eisenchlorid oder Salpetersäure in eine graue Masse zerfällt, die sich erst durch wiederholte Waschungen zum Zusammenfliessen bringen lässt, sondern das Quecksilber zertheilt sich nur in kleine Kügelchen, welche sich beim Daraufleiten eines Wasserstrahls sogleich wieder vereinigen.

Aachen, chem. Laborat. d. Polytechn., im März 1879.

154. J. Piccard: Ueber Cantharidinderivate und deren Beziehungen zur Orthorsihe.

(Eingegangen am 1. April.)

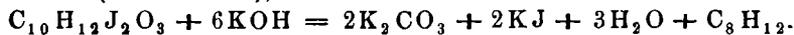
1) Die Umwandlung des Cantharidins in die isomere Cantharsäure mittelst Jodwasserstoff¹⁾ beruht wahrscheinlich auf vorübergehende Bildung eines jodhaltigen Zwischenproductes, ähnlich dem bekannten Beispiele der Aethylschwefelsäure bei der Aetherification des Alkohols. In der Hoffnung, einige Aufklärung über diesen Vorgang zu gewinnen, habe ich bei einer neuen Operation auf jodhaltigen Nebenprodukten gefahndet und wirklich ein solches aufgefunden, ohne jedoch seine Beziehung zu den anderen Körpern der Gruppe anders als empirisch feststellen zu können. Seine Formel $C_{10}H_{12}J_2O_3$ entspricht einem Cantharidin, in welchem ein O durch J₂ ersetzt ist:



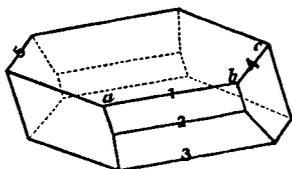
Sein Schmelzpunkt liegt bei 131° C. Es ist durch seine grosse Löslichkeit in Benzol und Chloroform, durch seine relative Schwerlöslichkeit in Alkohol und namentlich durch seine absolute Unlöslichkeit in kalter oder mässig erwärmter Kalilauge charakterisirt. Erst wenn man es anhaltend mit concentrirter Kalilauge kocht, wird es allmäh-

1) Diese Berichte X, 1504 und XI, 2120.

lig angegriffen, unter Entwicklung eines ätherischen Geruches; nach kurzem ist es gänzlich verschwunden. In der Flüssigkeit ist ausser Kaliumjodid und -carbonat gar nichts zu finden. Nimmt man aber das Kochen in einer zugeschmolzenen Glasröhre vor, so findet man nach beendeter Operation über der Flüssigkeit schwimmend eine klare, ölige Schicht, die aus Cantharen im Zustande der grössten Reinheit besteht (siehe unter 2),



Aus Alkohol krystallisirt der jodhaltige Körper in feinen, schwachen Nadeln; aus Benzol oder Chloroform durch langsame Verdunstung in centimetergrossen, vollkommen ausgebildeten Gestalten, welche dem anorthischen System anzugehören scheinen:



Flächenwinkel $a = 109^\circ$

$b = 131$

$c = 120$

Kantenwinkel $1 = 108\frac{1}{2}$

$2 = 147$

$3 = 104\frac{1}{2}$

$4 = 116$

$5 = 64.$

Bei der Elementaranalyse wurde das Jod durch eine Silberblechspirale, wie man es am Kohlenstoffgehalt sieht, ziemlich vollständig zurückgehalten und nach E. Kopp durch Verbrennung mit Eisenoxyd bestimmt:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{O}_3$
C	27.83	27.65
H	2.91	2.76
J	57.52	58.53
O	(11.74)	11.06.

2) Während das aus Cantharsäure durch Erhitzen mit Aetzkalk auf $400-450^\circ$ gewonnene Cantharen, C_8H_{12} , etwas Wasserstoff verloren zu haben scheint (diese Berichte XI, 2123), ist das aus dem jodhaltigen Körper bei der Siedhitze der Kalilauge erhaltene Cantharen besonders rein. Bei einmaliger Rectification über metallischem Kalium ging es — soweit dies mit kleinen Quantitäten zu constatiren möglich ist — vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 134° über. Es war durch seinen campherterpentinartigen Geruch und namentlich durch sein eminentes Absorptionsvermögen für Sauerstoff ausgezeichnet. Eine kleine Menge von 0.07 g wurde mit feuchtem Sauerstoff in eine Röhre eingeschlossen und diese letztere nach 24 Stunden über Quecksilber geöffnet. Es waren nicht weniger als 12.5 ccm, entsprechend dem 150fachen Volum oder 17 Gewichtsprocent Sauerstoff absorbirt worden. Mit aus Cantharsäure gewonnener Substanz hatte ich früher nur 7.2 pCt. gefunden. Ein paralleler Versuch mit Ortho-

xylol (siehe unter 5) zeigte gar keine Volumabnahme des Gases, ebenso mit Meta- und Paraxylol. Dass, wie unten gezeigt werden soll, das Cantharen ein Dihydrür des Orthoxylols ist, geht aus vorliegendem Versuch hervor, dass die grosse Affinität der Terpene zum Sauerstoff nicht der Parareihe allein eigen, sondern bei den Dihydrüren der Orthoreihe mindestens ebenso stark ausgeprägt ist.

Es ist ferner zu constatiren, dass die Siedepunktdifferenz für H_2 hier -7° beträgt.

3) Die grosse Oxydirbarkeit des Cantharens hatte mich in meiner zweiten Mittheilung zur Vermuthung veranlasst, dass es in der Parareihe das erste Homolog der Terpene sein möchte. Zahlreiche Oxydationsversuche haben jedoch dargethan, dass alle Cantharidinderivate zur Orthoreihe gehören.

Wird reines Cantharen aus dem jodhaltigen Körper oder weniger reines aus der Cantharsäure, oder auch das aus Cantharidin mittelst Schwefelphosphor gewonnene Xylol (siehe unter 5) oder endlich das unreine Gemisch aus Cantharidin (mit Natronkalk siehe unter 4) in Quantitäten von etwa 1 ccm mit circa 10 ccm Wasser und 5 ccm conc. Salpetersäure in einer ausgezogenen Glasröhre gekocht, so ist nach einer halben Stunde beinahe alles Oel verschwunden, und beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit sogleich zu einem Brei von langen, dünnen Nadeln von Orthotoluylsäure. Kocht man noch eine halbe Stunde länger (nachdem man die Röhre durch Oeffnen entlastet und nöthigenfalls noch etwas Salpetersäure zugesetzt hat), so bleibt die Flüssigkeit nach dem Erkalten anfangs klar, setzt aber nach einiger Zeit ein schneeweisses, krystallinisches Pulver von Phtalsäure ab. Nach Entfernung der Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure und des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde die Phtalsäure fractionirt destillirt, für sich und als schwer lösliches Barytsalz fractionirt krystallisirt; alle Portionen verhielten sich vollkommen gleich: Schmelzpunkt des Hydrates bei 180° beginnend, unter Erhöhung in den wasserreicheren Theilen einerseits, und Erniedrigung in den wasserärmeren andererseits; Schmelzpunkt des Anhydrids 128° ; Löslichkeit desselben und Unlöslichkeit des Hydrates in Benzol; Krystallform; Elementarzusammensetzung; Verbrennlichkeit durch Chromsäure u. s. w. Alle Eigenschaften stimmen mit denjenigen der (Ortho-) Phtalsäure überein. Da über die Umwandlung des Orthoxylols und der Orthotoluylsäure in Phtalsäure mittelst Salpetersäure entweder keine oder widersprechende Angaben vorliegen¹⁾, stellte ich aus Pseudotoluidin — durch Ueber-

¹⁾ Im Dictionnaire de Chimie von Würtz, 1878, heisst es von der Orthotoluylsäure S. 496: „L'oxydation par l'acide azotique ou par l'acide chromique le détruit entièrement sans donner d'acide phtalique.“

Vom Orthoxylol S. 733 heisst es: „L'acide nitrique étendu le transforme par l'ébullition, en acide orthotoluïque. Si l'on prolonge l'action du liqueur oxydant,

führung in Sulfoharnstoff, Senföl und Nitril — reine Orthotoluylsäure dar, die sich gerade wie diejenige aus Cantharen verhielt, d. h. durch Salpetersäure in Phtalsäure übergang.

4) Löst man Cantharidin in Natronlauge und erhitzt man den festen Rückstand mit Natronkalk, so entsteht wie aus der Cantharsäure, aber weniger glatt und bei höherer Temperatur, ein öliges Destillat von Cantharen, Xylol und höher siedenden, ketonartigen Körpern. Ein Theil des Cantharidins entzieht sich der Zersetzung durch Sublimation. Interessanter ist folgende Reaction.

5) Wird Cantharidin mit überschüssigem Phosphorpentasulfid erhitzt, so bläht sich die Masse auf und es destillirt ein leichtes Oel über, das nach Entfernung des Phosphorgeruches durch Schütteln mit Säure und Lauge, bei erstmaliger Rectification über Thierkohle und metallischem Kalium genau bei 141° übergeht. Geruch benzolartig, nicht ätherisch. Sauerstoff ohne Wirkung. Durch verdünnte Salpetersäure Ueberführung in Orthotoluylsäure und gewöhnliche Phtalsäure u. s. w. Man hat es hier mit reinem Orthoxytol zu thun. Meines Wissens ist dies die schnellste und sicherste Art, um aus einem im Handel befindlichen Produkte rasch Orthoxytol zu gewinnen.

Die Cantharidinderivate sind somit in der Orthoreihe, was die Campherderivate in der Parareihe sind. Leider ist ihr Studium durch den hohen Preis des Ausgangsmaterials sehr erschwert. Was dort mit Kilos schnell ausgeführt werden kann, muss hier unter Aufwand minutiöser Sorgfalt mit Grammen versucht werden. Weil in zu kleinem Maassstab angestellt, bleiben viele Versuche ohne bestimmtes Resultat; nur wenige können verfolgt werden, und die Untersuchung schreitet stückweise langsam fort.

Basel, Universitätslaboratorium, März 1879.

155. W. Lenz: Ueber Fluorbenzolsulfonsäure und Schmelztemperaturen substituierter Benzolsulfonverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Salkowski).

Nach mehr als einjähriger Unterbrechung konnten die in diesen Berichten X, 1135 angekündigten und im Fresenius'schen Laboratorium zu Wiesbaden begonnenen Arbeiten wieder aufgenommen, und nach einer bestimmten Richtung hin auch zum Abschluss gebracht werden.

Zunächst muss ich die früher auf Grund qualitativer Reactionen gemachte Angabe berichtigen, dass eine Verbindung der aus Sulfanil-

on n'obtient pas d'acide phtalique; le noyau benzique est complètement détruit et il se forme du gaz carbonique et de l'acide acétique.“