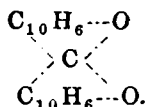


Dem gelben Körper käme hiernach diese Constitution zu:



Damit steht die grosse Beständigkeit desselben gegen Alkalien im Einklang; die stärkste Kalilauge greift ihn bei tagelangem Erhitzen auf 280° nicht an. Selbst schmelzendes Kali zersetzt ihn nur langsam zu Naphtol und Kohlensäure.

Die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Naphtolkern ist unter Umständen, wie sie hier vorliegen, bisher unerhört. Es wäre daher erwünscht gewesen, die angenommene Molekulargrösse durch die Dampfdichte zu bestätigen. Ich musste auf diese Controle verzichten, da der Körper nicht unzersetzt flüchtig ist.

Berlin, März 1880.

#### 184. Hermann Lönnies: Ueber die $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure und die $\gamma$ -Oxyisophtalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 27. März 1880.)

Ich hatte die Untersuchung der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isophtalsäure entstehenden Sulfosäure und der ihr entsprechenden Oxysäure unternommen und fast zum Abschluss gebracht, als in dem 5. Heft dieser Berichte, 491, eine denselben Gegenstand behandelnde Arbeit von K. Heine veröffentlicht wurde.

<sup>1)</sup> Ich muss hier eine kleine Ungenauigkeit berichtigen, welche sich in die letzte Mittheilung von Remsen (Diese Berichte XIII, 350) eingeschlichen hat. Derselbe schreibt: „Da ich mir früher ausdrücklich das Studium der Sulfoisophtalsäure vorbehalten habe (Diese Berichte XI, 2088), so ist es schwer einzusehen, wie Jacobsen dazu kommt, dasselbe Studium zu unternehmen“. Bei mir heisst es hingegen (Diese Berichte XII, 2319) „Einer meiner Schüler beschäftigt sich mit ihrer (der Sulfoisophtalsäure) Darstellung aus Isophtalsäure und Schwefelsäure. Sie wird vermuthlich in ihren Eigenschaften von Remsen's vermeintlicher Sulfosäure sehr auffallend verschieden sein“. Hieraus und aus dem ganzen weiteren Zusammenhang ist deutlich genug zu entnehmen, dass die „Darstellung“ der 1, 3, 4 Sulfoisophtalsäure, falls diese auf dem angegebenen Wege allein oder neben ihren Isomeren erhalten werden konnte, nur die Vergleichung mit der von Remsen beschriebenen „vermeintlichen“ Sulfoisophtalsäure zum Zweck hatte. Für den Fall der Uebereinstimmung wurde ihr weiteres Studium weder von meiner, noch von einer andern Seite in Aussicht gestellt. In dem mir wahrscheinlichen Falle vollständiger Verschiedenheit würde die Säure allerdings auch näher untersucht worden sein, eben um möglichst deutlich zu zeigen, dass Remsen's vermeintliche Sulfoisophtalsäure eine ganz andere Säure sei. Die Untersuchung der faktisch aus Schwefelsäure und Isophtalsäure entstehenden 1, 3, 5 Oxyisophtalsäure wird Remsen durch seinen Vorbehalt, der sich nur auf die eine, bestimmte, von ihm beschriebene Säure bezieht, vollends nicht allen übrigen Chemikern haben verschliessen wollen.

O. Jacobsen.

Da Abweichungen zwischen Heine's und meinen Beobachtungen nicht bestehen, bleibt mir jetzt nur übrig, von den letzteren diejenigen zusammenzufassen, durch welche die von Heine gemachten eine Ergänzung erfahren.

Die  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure,  $C_6 H_3 (S O_3^1 H) \cdot (CO_2^3 H)_2 + 2 H_2 O$ , stellte ich nicht, wie Heine, in gelinder Wärme mittelst Schwefelsäureanhydrid dar, sondern indem ich die reine, gut krystallisirte Isophtalsäure mit der vierfachen Menge stark rauchender Schwefelsäure sechs Stunden lang auf  $200^\circ$  erhitzte.

Wird die so erhaltene, braune Lösung vorsichtig mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt, so scheidet sich zunächst der nicht angegriffene Theil der Isophtalsäure aus, bei weiterem Erkalten aber erstarrt fast die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der durch Absaugen leicht von der Mutterlauge befreit werden kann. Durch Auflösen in wenig Wasser trennt man die Sulfosäure von der unangegriffenen Isophtalsäure und bringt ihre Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure wieder zur Krystallisation. Diese Darstellung der von Heine nur in Form eines dickflüssigen Syrups erhaltenen Sulfosäure gründet sich darauf, dass diese, ähnlich wie die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe, in Wasser äusserst leicht, in verdünnter Schwefelsäure aber verhältnissmässig schwer löslich ist.

Die Säure krystallisirt sehr gut in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen. Bei einiger Sorgfalt erhält man sie leicht in wohlausgebildeten, vierseitigen, schiefen, rhombischen Säulen von mehr als 3 mm Durchmesser.

Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie hygroskopisch und können an sehr feuchter Luft zerfliessen; schon bei  $60-70^\circ$  aber verwittern sie, indem sie, ohne zu zerfallen, von der Oberfläche beginnend, undurchsichtig werden.

Werden kleine Mengen der entwässerten Säure ziemlich schnell erhitzt, so schmelzen sie unter Bräunung plötzlich bei  $257-258^\circ$ . Beim langsamen Erhitzen etwas grösserer Mengen tritt schon gegen  $220^\circ$  unter allmöglicher Zersetzung, aber ohne Färbung, eine theilweise Verflüssigung ein.

Das dreibasische Baryumsalz,  $[C_6 H_3 \cdot S O_3 \cdot (CO_2)_2]_2 Ba_3 + 8 H_2 O$ , ist leicht löslich und krystallisirt in schönen, wawellitartigen Gruppen flacher, seideglänzender Nadeln.

Das dreibasische Kaliumsalz ist äusserst leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt in derben, wasserhaltigen Prismen.

Das primäre Kaliumsalz erhielt ich, ganz den Angaben von Heine entsprechend, in langen Nadeln, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Mit der Lösung des reinen, dreibasischen Natriumsalzes gaben die verschiedenen Metallsalze die folgenden Reaktionen:

Die Salze von Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Silber, sowie Quecksilberchlorid verursachten keine Fällung.

Durch eine schwach saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde ein sehr schön in feinen, langen Nadeln krystallisirendes Salz gefällt.

Kupfersalze gaben nur in concentrirter Lösung einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag, Bleisalze eine sehr schwer lösliche, krystallinische Ausscheidung. Durch Eisenchlorid entstand ein brauner, amorpher, ganz unlöslicher Niederschlag. Das primäre sulfoisophtalsäure Kalium wird durch Eisenchlorid nicht gefällt, aber beim Kochen scheidet sich allmählig das dreibasische Eisensalz aus.

Die  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure,  $C_8 H_3 \cdot SO_3 H \cdot (CO_2 H)_2 + 2 H_2 O$ , wurde, ganz wie von Heine, durch Schmelzen des gut krystallisirten, primären Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Den von Heine erwähnten Einfluss eines länger fortgesetzten Schmelzens habe ich nicht wahrgenommen, sondern auch in diesem Falle nur die mit Eisenchlorid keine rothe Färbung gebende  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure erhalten, falls von reinem primären Kaliumsalz ausgegangen wurde. Auch der nachträglich angestellte Versuch, fertige  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure durch längeres Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in der angegebenen Weise zu verändern, ist mir nicht gelungen.

Meine  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure entsprach durchaus der Beschreibung von Heine. Die Säure unterscheidet sich von den andern beiden Oxyisophtalsäuren ausser durch das Fehlen der Eisenreaktion sehr auffällig durch eine viel grössere Löslichkeit in heissem Wasser, während in der Kälte auch diese Säure sehr schwer löslich ist. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei langer Nadeln.

Eine durch Titiren ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab, dass die Säure bei 5° 3280 Th. Wasser zur Lösung bedurfte.

Den Schmelzpunkt der entwässerten Säure fand ich bei 288° (corrig.). Noch unter dieser Temperatur begann die Säure zu sublimiren.

Bei mehrstündigem Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure auf 210° wurde, wie zu erwarten stand, durchaus keine Kohlensäure abgespalten; bei der Destillation mit Kalk aber entstand Phenol. Eine partielle Kohlensäureabspaltung und Bildung von Metaoxybenzoesäure habe ich durch Erhitzen mit Kalk auf 330—350° vergeblich herbeizuführen gesucht.

Die Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid nur eine gelbbraune, durchaus nicht rothe Färbung.

In der Lösung der dreibasischen Alkalisalze erzeugt Eisenchlorid einen amorphen, rostbraunen Niederschlag, der selbst in

heissem Wasser fast unlöslich, in überschüssigem Reagens aber ziemlich leicht löslich ist, Chlorbaryum nach kurzer Zeit einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, schwefelsaure Magnesia auch bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak keine Fällung. Durch schwefelsaures Kupfer entsteht ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Eigenthümlich ist die Fällung durch Zinksalze, insofern bei nicht zu concentrirten Lösungen erst nach langer Zeit ein aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag sich bildet, der aber, einmal ausgeschieden, fast unlöslich ist. Die durch salpetersaures Silber entstehende Fällung ist amorph, auch in verdünnter Essigsäure unlöslich, die durch essigsäures Blei hervorgerufene krystallinisch und leicht löslich in Essigsäure.

Die Untersuchungen von Heine und mir zeigen, dass sowohl in gelinder Wärme, wie bei  $200^{\circ}$  aus Isophtalsäure durch Schwefelsäureanhydrid, resp. durch rauchende Schwefelsäure, wesentlich nur die  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure entsteht. Ich muss indess in dieser Beziehung erwähnen, dass, wenn nicht das reine primäre Kaliumsalz der letzteren, sondern die rohe Sulfosäure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen wurde, eine Oxysäure entstand, welche sich mit Eisenchlorid sehr merklich kirschroth färbte. Diese Eigenschaft concentrirte sich beim Umkrystallisiren der rohen Oxysäure in der Mutterlauge. Da auf die Reinigung der angewandten Isophtalsäure die äusserste Sorgfalt verwendet war, glaube ich annehmen zu müssen, dass eine der beiden andern Oxyisophtalsäuren, und zwar, nach der grösseren Löslichkeit zu schliessen, die  $\beta$ -Oxyisophtalsäure in geringer Menge neben der  $\gamma$ -Säure entstanden war. Möglicherweise bildet sich also unter den von mir eingehaltenen Bedingungen neben der  $\gamma$ -Sulfoisophtalsäure eine Spur der entsprechenden  $\beta$ -Säure.

Die Färbung, welche jene rohe Oxysäure mit Eisenchlorid liefert, war die Ursache, dass nach einem Vorversuch die Bildung der  $\alpha$ -Sulfoisophtalsäure (1, 3, 4) auf diesem Wege für wahrscheinlich gehalten wurde.

Ich bin nunmehr beschäftigt, diese letztere Säure durch Oxydation der  $\alpha$ -Metaxyloisulfonsäure darzustellen.

## 185. Emil Fischer u. H. Troschke: Ueber Amarin und Lophin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. März 1880.)

Die zahlreichen, experimentellen Untersuchungen, welche das Amarin und Lophin seit ihrer Entdeckung durch Laurent zum Gegenstande hatten, haben nur wenige Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution geliefert. Aus dem reichlichen, literarischen Material