

Körpers, dessen Natur nicht näher ermittelt wurde. Dieser Körper, dessen Entstehung ich schon früher bei meinen Versuchen über Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Thiophenol beobachtete, hängt hartnäckig dem Disulfid an und scheint die normale Krystallisationsfähigkeit desselben zu beeinträchtigen ¹⁾. Wird endlich das Gemisch von Säure und Mercaptan erhitzt, so entstehen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe, dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte, deren Untersuchung für mich bei dieser Veranlassung kein Interesse darbot.

Was ich in Bezug auf Phenylsulphydrat sagte, gilt nun ebenfalls, mutatis mutandis, für Paratoluolsulphydrat und Benzylsulphydrat, wovon ich mich durch weitere Versuche überzeugte. Auch durch Schwefelsäurechlorhydrin ($\frac{1}{2}$ Molekül) wird Benzylsulphydrat nach Gleichung:

$$2 \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \} \text{S} + \text{SO}_2 \} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \} \text{S}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$$

in Disulfid verwandelt.

320. R. Otto: Ueber die sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfonsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Bekanntlich hat vor einiger Zeit C. Fahlberg ²⁾ die Richtigkeit der Behauptung von H. Beckurts ³⁾, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol ausser der Para- und Orthosäure auch eine mit der von Müller, Pagel und v. Pechmann erhaltenen identische Säure, die Toluolmetasulfonsäure entstehe, bestritten und das sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfamid auf Grund von hier nicht zu erörternden Beobachtungen für ein Gemenge von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid angesprochen.

Von Hrn. Beckurts, welcher sich begreiflich aus persönlichen und sachlichen Gründen sehr für die Klarstellung der betreffen-

¹⁾ Ich beobachtete wiederholt, dass sobald sich der oben erwähnte Körper gebildet hatte, das Phenylsulfid sich nicht in den glänzenden Nadeln aus seiner alkoholischen Lösung abschied, in welchen es sonst so ausnehmend leicht krystallisiert, sondern in matten, weissen, krümligen Formen und dann erst durch wiederholtes Umkrystallisiren die normale Form annahm, so dass ich anfangs glaubte, es gar nicht mit Phenylsulfid zu thun zu haben. Auch Schwefel kann sich übrigens dem Disulfid beinengen, wenn man das Gemisch von Säure und Thiophenol stark erwärmt, denn Gräbe hat bekanntlich nachgewiesen („Ueber einige Diphenylbildungen innerhalb des Moleküls“, Ann. Chem. Pharm. 174, 177), dass Benzoldisulfid bei höherer Temperatur sich in Schwefel und Sulfid zerlegt.

²⁾ Ueber das flüssige Toluolsulfochlorid und die sog. Beckurts'sche Toluolmetasulfonsäure. Diese Berichte XII, 1048.

³⁾ Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol. Diese Berichte X, 943.

den Frage interessirt, aber wegen veränderter Lebenslage nicht im Stande war, derselben zur Zeit wieder näher zu treten, wurde ich veranlasst zu constatiren, ob das noch von seiner Untersuchung herrührende und in der Präparaten-Sammlung meines Laboratoriums befindliche, von ihm als Toluolmetasulfamid beschriebene und bei $104-105^{\circ}$ schmelzende Präparat ein einheitlicher Körper oder, wie behauptet, ein Gemenge von Ortho- und Paraverbindung sei.

Zu dem Zwecke regenerirte ich zunächst aus dem Amid — es waren ungefähr 10 g — durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre die Sulfonsäure, führte diese in Kaliumsalz über und stellte hieraus mittelst Phosphorpentachlorid das Chlorid dar. Der anfangs ölige Körper erstarrte bald partiell und der durch Abpressen von dem flüssigen getrennte, feste Antheil krystallisirte aus Benzol in ansehnlichen, wasserhellen Tafeln, welche den Schmelzpunkt des Toluolparasulfonchlorids (69°) besaßen, bei 137° schmelzendes Amid und ein bei $102-103^{\circ}$ schmelzendes Anilid ¹⁾ gaben.

Hiernach ist das von Beckurts als Toluolmetasulfonamid beschriebene Amid übereinstimmend mit der Behauptung Fahlberg's wohl als ein Gemenge der Para- und Orthoverbindung anzusehen, und es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch das von P. Claesson und K. Wallin ²⁾ aus dem bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Toluol entstehenden Produkte dargestellte, bei $107-108^{\circ}$ schmelzende und für Metaamid angesprochene Amid ein solches Gemenge darstellt.

Claesson und Wallin urgiren in der citirten Abhandlung die in einer Mittheilung von mir und Beckurts ³⁾, worin u. A. die Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Toluol und einige andere aromatische Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde, enthaltene Behauptung, dass bei Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Toluol sich ein Gemenge von Toluolparasulfonsäure, deren Chlorid und Sulfotoluid bilde, aber „eine isomere Toluolsulfonsäure nicht entstehe, oder doch nur in so geringer Menge, dass ihr Nachweis bei der in Arbeit genommenen Menge von Toluol nicht möglich sei.“ Meines Erachtens hätte letztere „*reservatio mentalis*“ uns selbst vor dem verblühten Vorwurfe eines Uebersehens der neben den Paraverbindungen entstehenden, anderen Verbindungen schützen sollen, wie es denn wohl auch billig gewesen wäre hervorzubeben, dass wir nur mit 30 g und nicht wie Claesson und Wallin mit 1119 g Toluol experimentirten.

1) Nach F. H. S. Müller und F. Wiesinger: Darstellung von Sulfo- oder Sulfüverbindungen aus Diazverbindungen mit Schwefligsäure (diese Berichte XII, 1348) schmilzt das Anilid der Toluolparasulfonsäure bei 103° .

2) Ueber die isomeren Toluolmonosulfonsäuren, diese Berichte XII, 1848.

3) Diese Berichte XI, 2061.

Endlich war, ausgesprochenermassen, der Zweck unserer Untersuchung lediglich der, die Frage zu entscheiden, ob alle theoretisch zwischen Schwefelsäuremonochlorhydrin und Kohlenwasserstoffen denkbaren Reaktionen thatsächlich neben einander verlaufen und eventuell unter welchen Bedingungen. Die an sich sehr interessante Frage nach einer etwaigen Bildung von Ortho- und Metaverbindungen interessirte uns bei dieser Gelegenheit nicht.

321. Th. Weyl u. B. von Anrep: Ueber Kohlenoxyd-Hämoglobin.

[Aus dem physiolog. Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Verhalten von Sauerstoff-Hämoglobin und von Kohlenoxyd-Hämoglobin zu Oxydationsmitteln. Als oxydirende Substanzen benutzten wir Lösungen von übermangansaurem Kali (0.025 pCt.), chloresurem Kali (5 pCt.), Jod + Jodkalium 0.05 g. Jod + 1 g Jodkalium auf 1 l Wasser. Die Oxydation wurde bei Stubentemperatur vorgenommen.

Während Sauerstoff-Hämoglobin durch oxydirende Substanzen sehr schnell in Methämoglobin übergeführt wird, gehören viel grössere Mengen oxydirender Substanzen oder viel längere Einwirkung dazu, um die gleiche Veränderung auch in Lösungen von Kohlenoxyd-Hämoglobin hervorzurufen. Wurde z. B. Jod + Jodkalium angewendet, so trat auf Zusatz von 1 ccm im Sauerstoff enthaltenden Blute der Streifen des Methämoglobins sogleich, im Kohlenoxyd enthaltenden Blute erst nach 4 Tagen auf. Das Kohlenoxyd enthaltende Blut blieb dabei unverändert roth und liess einen starken Niederschlag fallen, das Sauerstoff enthaltende Blut färbte sich sofort gelb und zeigte nur eine geringe Trübung.

Besonders gut eignete sich die Chamäleonlösung dazu, Sauerstoff enthaltendes Blut von Kohlenoxyd enthaltendem zu unterscheiden. Das Sauerstoff enthaltende blieb klar und zeigte bei Zusatz von $\frac{1}{2}$ ccm Lösung den Methämoglobinstreifen, indem es zu gleicher Zeit gelblich grün wurde. Das Kohlenoxyd enthaltende Blut blieb bei gleichem Zusatz roth, wurde trübe und zeigte den Methämoglobinstreifen nicht.

Die Menge des im Blute enthaltenen Kohlenoxyds ist von Einfluss auf die Menge des zur Entstehung von Methämoglobin nöthigen Oxydationsmittels. Je mehr Kohlenoxyd das Blut enthält, um so mehr übermangansaures Kali war nöthig, um den Methämoglobinstreifen hervorzurufen. Wurde das Blut eines mit Kohlenoxyd ver-