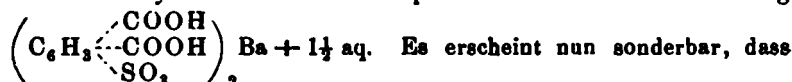


## 48. P. Schoop: Sulfoterephtalsäure und einige Salze derselben.

(Eingegangen am 25. Januar.)

In den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 161, 2 findet sich gelegentlich einiger Versuche über synthetische Darstellung der Tricarbonensäuren des Benzols aus den Dicarbonensäuren eine kurze Notiz über Sulfoterephtalsäure. — Nach der dort angeführten Analyse hat das Baryumsalz der Sulfoterephtalsäure die Zusammensetzung



Es erscheint nun sonderbar, dass ein Complex mit drei Säuregruppen nur einbasisch und nicht, wie a priori anzunehmen ist, dreibasisch sein soll. Da bis jetzt nur ein Salz der betreffenden Säure, das Baryumsalz dargestellt worden ist, so beschloss ich, noch einige weitere Salze der Säure zu untersuchen, um an diesen die Basicität derselben zu prüfen.

Nach Angabe des Hrn. Ascher wurde reine Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure acht Stunden auf 180° C. in zugeschmolzenem Rohr erwärmt. Die Ausbeute an Sulfoterephtalsäure ist ziemlich gering; dieselbe kann einigermaßen erhöht werden, wenn man nicht nur auf 180° C. sondern auf 250—260° C. erhitzt. Immerhin zeigt sich, dass nur sehr schwierig in die Terephtalsäure eine dritte Säuregruppe, die Sulfogruppe, eingeführt werden kann.

Ein anderer Weg, die Sulfoterephtalsäure auf leichtere Weise zu erhalten, lieferte kein günstiges Resultat. Cymol wurde mit schwach rauchender Schwefelsäure behandelt und die entstandene Cymolsulfosäure direkt mit Chromsäure oxydirt. Obschon die Oxydation sehr lebhaft vor sich ging, gelang es nicht, reine Säure aus dem Reaktionsprodukt zu isoliren.

Es wurden Portionen von je 10 g Terephtalsäure und 24 g fester Schwefelsäure (erhalten durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in reine concentrirte Schwefelsäure, bis das Volumen der letzteren auf das Doppelte gestiegen ist) 8—10 Stunden auf 250—250° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ziemlicher Druck und Geruch nach schwefliger Säure. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich viel unveränderte Terephtalsäure (die Hälfte der angewandten Menge) abschied. Nach dem Filtriren wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der Ueberschuss desselben durch Filtration entfernt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand ist das Baryumsalz der Sulfoterephtalsäure. Derselbe, bei 150° C. getrocknet, enthielt:

Gefunden

Ba	33.90 pCt.
Ba	34.67 -
Ba	34.77 -

Berechnet wurde für

$\left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right)_2 \text{Ba}$	Ba	21.85 pCt.
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \rightarrow \text{Ba}$	Ba	35.96
$\left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right)_2 \text{Ba}_3$	Ba	45.82 -

Die von den drei verschiedenen Präparaten erhaltenen Zahlen stimmen am ehesten zu einem einfachsauren Baryumsalz. Wie sich nachträglich herausstellte, enthielt der angewandte kohlen saure Baryt Spuren von Kochsalz, was die zu kleinen Procentzahlen verursachte.

Bei einer erneuten Darstellung des Baryumsalzes wurde die Anwendung von kohlen saurem Baryt umgangen und die rohe Sulfoterephthalsäure mit Barythydrat neutralisirt. Der Ueberschuss desselben wurde mit Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt. Das nun erhaltene Salz zeigte einen zu hohen Baryumgehalt für ein einfach saures Salz.

Gefunden wurde

Ba 38.00 pCt.

mit Alkohol aus der wässrigen Lösung gefälltes Salz

Ba 37.70 pCt.

Da das Baryumsalz sehr leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, dagegen unlöslich in allen anderen Solventien, wie Alkohol, Holzgeist u. s. w. ist, konnte es nicht weiter gereinigt werden.

Es wurde nun das Bleisalz mittelst kohlen saurem Blei dargestellt und dieses sofort ganz rein erhalten.

0.3725 g Bleisalz lieferten

0.2504 g  $\text{PbSO}_4$  oder 0.17106 g Blei, entsprechend 45.92 pCt. Blei.

Berechnet wurde für

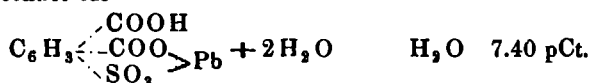
$\left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right) \text{Pb}$	Pb	29.7 pCt.
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \rightarrow \text{Pb}$	Pb	45.90 -
$\left( \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right)_2 \text{Pb}_2$	Pb	56.10 -

Eine Wasserbestimmung ergab:

0.9408 g Bleisalz verloren beim Trocknen auf 150° C.

0.073 g Wasser, entsprechend 7.76 pCt. Wasser.

Berechnet für



Aus dem Bleisalz wurde durch Behandeln desselben mit Schwefelwasserstoff die freie Sulfoterephthalsäure erhalten. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, so dass sie nicht wasserfrei erhalten werden konnte. Sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. — Durch Neutralisiren mit reinem Baryumcarbonat wurde das reine Baryumsalz erhalten.

0.4918 g Substanz ergaben beim Trocknen bei 150° C.

0.0332 g Wasser, ferner

0.2840 g BaSO<sub>4</sub> oder 0.16699 g Baryum, entsprechend

Ba 36.41 pCt.

H<sub>2</sub>O 6.75 -

Berechnet wurde für  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \nearrow \text{COOC} \\ \text{---} \text{COO} \\ \searrow \text{SO}_3 \end{array} \text{Ba} + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$

Ba 35.96 pCt.

H<sub>2</sub>O 6.62 -

Das Silbersalz, erhalten durch Digeriren der freien Säure mit Silbercarbonat, bildet weisse Krusten, die sich am Licht leicht dunkel färben. Das Silbersalz ist wasserfrei.

0.2632 g Substanz lieferten

0.12644 g Silber oder 48.04 pCt. Silber.

0.2963 g Substanz ergaben

0.1867 g Chlorsilber, entsprechend 0.1405 g Silber oder 47.39 pCt.

Silber.

Berechnet für



Das Calciumsalz, wie das Baryumsalz dargestellt, bildet ein weisses Pulver.

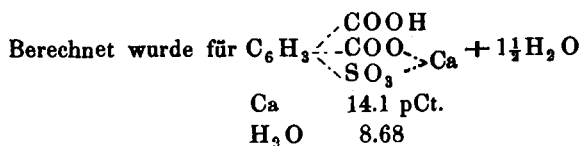
0.3203 g Substanz liefert beim Trocknen auf 150° C.

0.0236 g Wasser, ferner

0.157 g CaSO<sub>4</sub>, gleich 0.04617 g Ca oder

Ca 15.5 pCt.

H<sub>2</sub>O 7.4



Das Kupfersalz und Zinksalz bilden ebenfalls amorphe Krusten von schwach saurer Reaktion.

Endlich wurde noch das Amid der Sulfoterephtalsäure dargestellt, indem das Bleisalz in das Kaliumsalz übergeführt und dieses mit Phosphorpentachlorid behandelt wurde. Nach Verjagung der Phosphorchloride wurde die Reaktionsmasse in wässriges Ammoniak gegossen; das Amid ist unlöslich in Wasser.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde das Amid in filzig vereinigten Nadeln erhalten, die über 300° C. schmelzen und sich dabei unter Schwarzfärbung zersetzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.2457 g Substanz,  
25.5 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und  
728.0 mm Barometerstand, entsprechend  
22.74 ccm Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Druck oder  
11.63 pCt. Stickstoff.

Berechnet wurde für



Berechnet für



Fasst man sämtliche Ergebnisse zusammen, so ergibt sich, dass die Sulfoterephtalsäure eine zweibasische Säure ist.

Wir haben hier wieder eine Ausnahme von der gewöhnlichen Regel, die Basicität einer Säure einfach nach der Anzahl der in der Molekel derselben enthaltenen Säuregruppen anzunehmen, denn sonst müsste die Sulfoterephtalsäure sich als dreibasisch erweisen.

Die Salze derselben sind alle sehr leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in fast allen anderen Lösungsmitteln. Das Blei, Kupfer und Zinksalz reagiren sauer; das Silber, Baryum und Calciumsalz neutral.

Aus der wässrigen Lösung können die Salze mit Alkohol als gelatinöse Niederschläge ausgeschieden werden.

Wiewohl die Constitution der Säure bekannt ist, da die Sulfo- gruppe in derselben stets zur einen Carboxylgruppe Ortho-, zur andern

Meta- stehen muss, ist noch unentschieden, welche Constitution den Salzen zukömmt, d. h. ob die Basis eines Salzes an beide Carboxylgruppen oder an eine Carboxylgruppe und die Sulfogruppe gebunden ist.

Choindez (Ct. Bern), Schweiz.

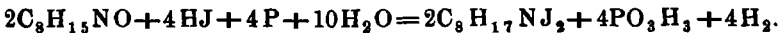
#### 49. A. Ladenburg: Zur Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wird Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor längere Zeit auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so entsteht ein wohl charakterisiertes Derivat von der Formel  $C_8H_{17}NJ_2$ . Zur Darstellung desselben beschickt man jede Röhre mit 4 g Tropin, 14 g Jodwasserstoff und 1 g Phosphor und erhitzt so lange, bis der Phosphor fast verschwunden ist. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck und enthalten neben Phosphor eine hellgelbe Flüssigkeit, die mit Wasser mässig verdünnt und mit Natronlauge von der grössten Menge freier Säure befreit wird. Beim Stehen setzen sich dann ausgezeichnete Krystalle ab, die aus heissem Wasser in farblosen glänzenden Prismen erhalten werden. Nach 2maliger Krystallisation sind dieselben rein und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	$C_8H_{17}NJ$	$C_8H_{15}NJ_2$
C	25.2	24.98	25.18	25.33 pCt.
H	4.2	4.56	4.46	3.95 -
N	3.5	—	3.67	3.69 -
J	66.07	—	66.66	67.05 -

Die folgende Gleichung drückt wahrscheinlich diese Zersetzung aus:



Daneben verläuft übrigens noch eine zweite Reaktion, indem das Tropin unter Wasserabspaltung in Tropidin verwandelt wird, dessen Jodhydrat in den Mutterlaugen des eben genannten schwerlöslichen Jodürs, für welches ich vorläufig den Namen Hydrotropiniodür annehme, gefunden wird.

Erhitzt man die Röhren auf  $150^{\circ}$  und höher, so bildet sich nur Tropidin und dessen Perjodid, von welchem unten noch die Rede sein soll. Diese Beobachtung ist leichter verständlich, wenn für das schwerlösliche Jodür die Formel  $C_8H_{15}NJ_2$  angenommen wird, zu der aber die analytischen Resultate weniger gut stimmen.