

Dies sind in wenigen Worten die bis jetzt erhaltenen Resultate. Wenn dieselben auch nicht abgerundet sind, so glaube ich sie doch schon jetzt mittheilen zu dürfen. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung des Chlors auf andere Silbersalze, sowohl organische wie anorganische, zu untersuchen. Ich hoffe dadurch die bekannt gemachten Resultate vervollständigen zu können.

Lüttich, Laboratorium des Hrn. Prof. Spring.

### 58. Peter Claësson: Ueber Toluoltrisulfonsäure.

(Eingegangen am 11. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

Vor einigen Jahren hat Senhofer<sup>1)</sup> aus Benzol, rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid eine Benzoltrisulfonsäure dargestellt, welche bis jetzt die einzige bekannte Trisulfonsäure war. Im Toluol dagegen scheint Schwefelsäure nicht mehr als zwei Wasserstoffatome substituieren zu können.

Ich werde hier eine neue Methode zur Darstellung von Trisulfonsäuren und speciell von Toluoltrisulfonsäure darlegen, die leicht zum Ziele führt.

Wasserfreies  $\alpha$ -toluoldisulfonsaures Kali (1 Mol.) wird in einem Kolben mit Chlorsulfonsäure (3 Mol.) übergossen. Hierdurch wird die Toluolsulfonsäure in ihr Chlorid übergeführt. Die Temperatur wird nun allmählich bis 240° gesteigert und dabei gehalten, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser völlig klar auflöst, das heisst bis das gebildete Chlorid sich wieder durch die Einwirkung des sauren schwefelsauren Kalis in eine Säure verwandelt hat. Hierbei wirkt zugleich das dritte Molekül Chlorsulfonsäure, das, wie es scheint, vor der Reaktion molekular gebunden war, substituierend in den Toluolcomplex. Während der ganzen Operation wird die Schmelze höchstens weingelb gefärbt und werden relativ nur wenige Dämpfe abgegeben, die aus Chlorschwefelsäure, Toluoldisulfonchlorid, Salzsäure und möglicherweise auch Schwefelsäure oder ihr Anhydrid bestehen. Die Schmelze bildet nach dem Erkalten eine harte, glasartige Masse, die sich langsam in Wasser löst.

Es wird erst Baryt, dann das Kalisalz dargestellt, die in wohl getrocknetem Zustand mit Phosphorsuperchlorid (3 Mol.) behandelt werden. Bei etwa 120° tritt eine lebhafte Reaktion ein, wonach der grösste Theil des gebildeten Phosphoroxychlorid abdestillirt wird. Der Rückstand wird erst mit Wasser, darauf mit Aether behandelt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 174, 248.

Letzterer zieht noch vorhandenes Toluoldisulfonchlorid aus. Der Rückstand ist beinahe reines Toluoltrisulfonchlorid. Um es vollständig rein zu bekommen, wird es aus siedendem Aether, worin es sehr schwer löslich ist, oder besser aus Chloroform zweimal oder öfter umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt  $153^{\circ}$  erreicht ist. Mit Ausnahme von Toluoldisulfonchlorid sind die Nebenprodukte verschwindend klein. Es wird somit nur eine Trisulfonsäure erhalten. Aus dem Chlorid wird die freie Säure durch Erhitzen mit etwa 12 Theilen bei  $130-140^{\circ}$  dargestellt. Die Lösung wird nachher auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Reaktion auf Salzsäure zu erhalten ist.

Ich werde die Säure nebst einigen ihrer Verbindungen näher beschreiben.

Die Sulfonylcomplexe haben vermuthlich die symmetrische Stellung 2, 4, 6 zu einander.

Toluoltrisulfonsäure,  $C_7H_5(SO_3H)_3 + 6H_2O$ , ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in langen, feinen Nadeln. Im Vacuum getrocknet, hält sie 6 Mol. Krystallwasser, von welchen drei bei  $100^{\circ}$  fortgehen. Die anderen 3 Mol. werden erst bei höherer Temperatur abgegeben. Die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Säure schmilzt bei  $145^{\circ}$  und zerfliesst schnell an offener Luft.

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_5(SO_3H)_3 + 3H_2O$	386	87.73	— pCt.
$3H_2O$	54	12.27	11.67 „
$C_7H_5(SO_3H)_3 + 6H_2O$	440	100.00	
$C_7$	84	21.76	21.69 pCt.
$H_{14}$	14	3.62	3.81 „
$(SO_4)_3$	288	74.62	—
$C_7H_5(SO_3H)_3 + 3H_2O$	386	100.00	

Das Kaliumsalz,  $C_7H_5(SO_3K)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt bei niedriger Temperatur in grossen, rhombischen Tafeln, welche an der Luft leicht verwittern. Das Salz verliert sein Wasser vollständig, wenn auch langsam, bei  $100^{\circ}$ .

	Berechnet		Gefunden
$C_7H_5(SO_3K)_3$	446.3	87.63	— pCt.
$3\frac{1}{2}H_2O$	63	12.37	11.97 „
$C_7H_5(SO_3K)_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$	509.3	100.00	
$C_7H_5(SO_3)_3$	329	73.72	— pCt.
$K_3$	117.3	26.28	26.28 „
$C_7H_5(SO_3)_3K_3$	446.3	100.00	

Das Baryumsalz,  $(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 14H_2O$ , ist in Wasser leicht löslich und unmöglich in einzelnen Krystallindividuen zu erhalten. Es krystallisirt mit 14 Mol. Wasser, von welchen 10 im Vacuum, 2 bei  $100^{\circ}$  und die übrigen über  $200^{\circ}$  fortgehen.

		Berechnet	Gefunden
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 4H_2O$	1141	86.38	— pCt.
10H <sub>2</sub> O	180	13.62	13.45 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 14H_2O$	1321	100.00	
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3$	1069	80.91	— pCt.
14H <sub>2</sub> O	252	19.09	18.86 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3 + 14H_2O$	1321	100.00	
$(C_7H_5S_3O_9)_2$	658	61.56	— pCt.
Ba <sub>3</sub>	411	38.44	38.56 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Ba_3$	1069	100.00	

Das Bleisalz,  $(C_7H_5S_3O_9Pb_3)_2 + 8H_2O$ , krystallisirt undeutlich, ebenso wie das Baryumsalz.

		Berechnet	Gefunden
$(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3 + 8H_2O$	1279	89.88	— pCt.
+ 8H <sub>2</sub> O	144	10.12	9.43 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3 + 8H_2O$	1423	100.00	
$(C_7H_5S_3O_9)_2$	658	51.45	— pCt.
Pb <sub>3</sub>	621	48.55	48.55 „
$(C_7H_5S_3O_9)_2Pb_3$	1279	100.00	

Diese Salze sind somit durch ihren sehr grossen Krystallwassergehalt ausgezeichnet, der, soviel ich weiss, grösser ist, als bei irgend anderen sulfonsauren Salzen.

Das Chlorid,  $C_7H_5(SO_2Cl)_3$ , krystallisirt aus siedendem Aether oder Schwefelkohlenstoff in silberglänzenden Massen, aus Chloroform in Tafeln von rhombischem Habitus. Schmelzpunkt = 153°.

		Berechnet	Gefunden
C <sub>7</sub>	84	21.69	21,52 pCt.
H <sub>5</sub>	5	1.29	1.51 „
S <sub>3</sub>	96	24.78	24.55—24.74
O <sub>6</sub>	96	24.78	— pCt.
Cl <sub>3</sub>	106.38	27.46	27.37 „
$C_7H_5S_3O_6Cl_3$	387.38	100.00	

Amid,  $C_7H_5(SO_2NH_2)_3$ . Diese Verbindung wird aus dem Chlorid durch Behandeln mit Ammoniak-Flüssigkeit in der Wärme leicht erhalten. Sie ist in Wasser beinahe unlöslich, in warmem Ammoniak ziemlich leicht löslich und krystallisirt in mikroskopischen Krystallen, die erst über 300° schmelzen und dann, wie es scheint, unter Zersetzen.

		Berechnet	Gefunden
$C_7H_{11}S_3O_6$	287	87.24	— pCt.
N <sub>3</sub>	42	12.76	12.40 „
$C_7H_5(SO_2NH_2)_3$	329	100.00	

Lund, im Februar 1881.