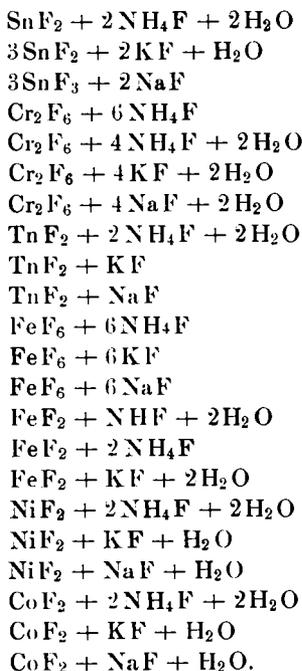


Im Anschluss hieran gebe ich eine Tabelle der von mir dargestellten und untersuchten Doppelsalze:



Berlin, unorg. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

192. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber Benzoltrisulfosäure.

(Eingegangen am 25. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgende Mittheilung enthält die Beschreibung einer neuen Methode zur Bereitung von Benzoltrisulfosäure — bisher nur durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd auf Benzol in einer eingeschlossenen Röhre auf 280—290° erzeugt¹⁾ —, welche diese Substanz statt einer der unzugänglichsten zu einer der zugänglichsten unter den seltneren aromatischen Verbindungen macht, da sie sich durch Erhitzen von benzol-*m*-di-

¹⁾ Senhofer, Ann. Chem. Pharm. 174, 243.

sulfosaurem Kalium (oder auch benzolmonosulfosaurem Salz) mit gewöhnlicher Schwefelsäure in einer Porzellanschale bildet. Wir sind augenblicklich mit dem Studium der Derivate der Benzoltrisulfosäure beschäftigt, einige von denselben werden wir am Ende dieser Mittheilung beschreiben und hoffen später die Anwendbarkeit unserer Methode auch bei anderen Substanzen ausser Benzol zu prüfen.

Als die besten Bedingungen zur Bereitung der Benzoltrisulfosäure haben sich uns die folgenden ergeben: Das benzol-*m*-disulfosaure Kalium, welches man nicht von seinem Krystallwasser zu befreien braucht, wird in einer Porzellanschale mit gewöhnlicher Schwefelsäure in dem Verhältniss von 5 Theilen des Salzes auf 6 Theile der Säure gemischt; es ist nicht rathsam, hierbei mehr als 35 g des Salzes bei einer Operation in Angriff zu nehmen. Beim Erhitzen löst sich dieses zuerst in der Säure unter Aufbrausen in Folge des Entweichens des Krystallwassers. Sobald das Aufbrausen sein Ende erreicht hat, was bald nach der völligen Lösung des Salzes eintritt, beginnt die Schwefelsäure sich in schweren weissen Nebeln zu verflüchtigen ohne Blasen zu bilden; diese erscheinen aber nach 4—5 Minuten langem Erhitzen. Die Entwicklung der Dämpfe vermindert sich und bald darauf wird die Masse teigartig und fängt an aufzuschwellen. In diesem Moment muss man die Flamme entfernen und die Reaction ist als vollendet zu betrachten. Das Product, eine röthlich braune, nicht sehr dunkel gefärbte Masse, im Falle man während der ersten Erhitzungsperiode eine Verkohlung sorgfältig vermieden hat, wird in Wasser aufgelöst, man fügt dann einen Ueberschuss von Baryumcarbonat hinzu und entfernt darauf das Baryumsulfat und den Ueberschuss des Carbonats durch Filtration. Das in der Lösung befindliche Baryum wird durch eine hinreichende Menge von Kaliumcarbonat niedergeschlagen und die Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren genügt zur Reinigung des benzoltrisulfosauren Kaliums. Eine weitere Menge des Salzes kann man durch Auskochen des Baryumcarbonats und Sulfats mit verdünnter Potaschelösung, Filtration nach dem Erkalten und Concentriren erhalten, da das benzoltrisulfosaure Baryum sehr spärlich in Wasser löslich ist. Benzolmonosulfosaures Kalium liefert auch das trisulfosaure Salz, wenn man es der oben beschriebenen Behandlung unterwirft, indessen nicht so glatt.

Dass diese Bildung der Benzoltrisulfosäure der Gegenwart von saurem Kaliumsulfat zuzuschreiben ist, haben wir durch besondere Versuche bewiesen, indem wir eine Probe von Benzolmono- (oder di-) sulfosäure einerseits mit Schwefelsäure allein, andererseits mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat unter denselben Bedingungen erhitzen. Im ersteren Falle vermochten wir keine Spur von Trisulfosäure in dem Product aufzufinden, während es sich beständig im zweiten Falle bildete.

Wir haben die Einwirkung nur auf ein anderes Salz in dieser Hinsicht studirt, das Aluminiumsulfat, welches die Bildung des Trisulfonats ebenfalls veranlasste, indessen wirkte dasselbe, wenn man aus dem einzigen Versuche, welchen wir ausgeführt haben, schliessen darf, nicht so energisch wie das saure Kaliumsulfat.

Unsere Versuche scheinen uns zu zeigen, dass die Bildung der Toluoltrisulfosäure nach der Methode von Claësson¹⁾ — Erhitzen des α -toluoldisulfosauren Kaliums mit Chlorsulfonsäure — eher der Gegenwart des sauren Kaliumsulfats als der Chlorsulfosäure zuzuschreiben ist.

Wir haben das Chlorid der Benzoltrisulfosäure, Schmelzpunkt 184° , und das Amid, Schmelzpunkt 306° , dargestellt.

Erhitzt man das benzoltrisulfosaure Kalium mit drei Molekülen Kaliumcyanid, so verwandelt es sich in ein Nitril, welches durch Verseifung eine Säure lieferte, welche über 300° schmolz und ein Silbersalz gab, das 60,86 pCt. Silber enthielt, während sich für ein Salz der dreibasischen Säure $C_6H_3(COOH)_3$ 61.02 pCt. berechnet. Diese Säure war also Trimesinsäure. Wenn bei diesem Process keine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, so besitzt die Benzoltrisulfosäure demnach die symmetrische Constitution (1. 3. 5), ein Resultat, welches in Uebereinstimmung mit der Bildung des Phloroglucins beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd ist²⁾.

Die ausführliche Beschreibung unserer Versuche nebst den analytischen Daten werden wir in den Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences veröffentlichen.

Harvard-Universität, Cambridge, 8. März 1886.

193. C. Loring Jackson und John F. Wing: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Tribenzylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man trocknes Tribenzylamin und Natrium in einer Probir- röhre mit einander erhitzt, so nimmt das Natrium etwas unter seinem Schmelzpunkt eine intensive Purpurfarbe an, welche noch deutlicher wird, sobald die Temperatur steigt. Um diese auffallende Reaction sorgfältiger zu studiren, erhitzen wir in einer Retorte trocknes Tribenzylamin mit etwas mehr als der Hälfte seines Gewichts an

¹⁾ Diese Berichte XVI, 307.

²⁾ Beilstein's Handbuch der organischen Chemie S. 847.