

602. Peter Klason: Ueber Toluoldisulfosäuren.

(Eingegangen am 9. November.)

Beim Erhitzen der Toluol-*p*-Sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine und dieselbe Disulfosäure nämlich α -Toluoldisulfosäure (Diese Berichte XIII, 1170). Später habe ich auch Toluol-*m*-sulfosäure in Disulfosäuren übergeführt, wie in diesen Berichten (Diese Berichte XVIII, Ref. 284) kurz referirt worden ist. Da in diesem Referat nur die eine der dabei erhaltenen Disulfosäuren (die β -Säure) erwähnt ist, so möchte ich dieses Referat hier etwas vervollständigen, besonders da Limpricht und Richter (Diese Berichte XVIII, 2177) eine Disulfosäure neulich erhalten haben, welche sie mit der β -Säure identificirten. Die Säure von Limpricht kann nämlich ihren Eigenschaften nach unmöglich die β -Säure sein; sie ist aber identisch mit der zweiten von mir aus der *m*-Säure erhaltenen Disulfosäure.

Die Toluol-*m*-sulfosäure wurde nach von Pechmann (Ann. Chem. Pharm. 173, 202) aus *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure dargestellt. *p*-Toluidin wurde mit seinem doppelten Gewicht Schwefelsäure etwa 20 Minuten bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und Erstarren wurde etwas Wasser zugesetzt und stark gepresst. Die erhaltenen *m*- und *o*-Säuren wurden darauf theils durch Umkrystallisationen, theils durch Abschlämmen getrennt. Man braucht übrigens nicht sehr hohes Gewicht auf die vollständige Trennung der beiden Säuren zu legen, da die Diazoverbindung der *o*-Säure in Wasser leicht, diejenige der *m*-Säure dagegen in Wasser schwer löslich ist. Es wurde nun nach von Pechmann die Toluidin-*m*-sulfosäure erst in die Diazoverbindung und diese darauf durch Kochen mit absoluten Alkohol in die Toluol-*m*-sulfosäure übergeführt. Die erhaltene Säure wurde in ihr Bleisalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisirung unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Das Bleisalz wurde nacheinander in Kaliumsalz, Chlorid und Amid übergeführt.

Toluol-*m*-sulfonamid. Da die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung sehr divergiren und diese Verbindung am geeignetsten ist zur Charakterisirung der *m*-Säure, habe ich mich bemüht, sie in vollständig reiner Form darzustellen. Bei Verdunstung einer wässrigen Lösung setzt sich das Amid als schwach gelbgefärbtes Oel am Boden ab und hat genau die Eigenschaften, welche v. Pechmann ihm zuteilt. Wird aber das erhaltene Amid in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt und nachher ein paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man es in prachtvollen Krystallen von monoklinen Tafeln und Octädern vom Schmelzpunkt 108°.

Die *m*-Säure wurde in folgender Weise in Disulfosäure übergeführt. Das wasserfreie Baryumsalz wurde mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen ihres Gewichtes an stark rauchender Schwefelsäure 3—4 Stunden bis etwa 180° erhitzt. Aus dem Gemisch wurden in bekannter Weise die Chloride dargestellt und diese durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, wobei nach jeder Umkrystallisation stark gepresst wurde. In dieser Weise wurde die wahrscheinlich in kleinen Mengen vorhandene Monosulfosäure entfernt. Die Chloride wurden in Baryumsalze übergeführt. Es waren in der Lösung zwei verschiedene Salze.

Erste Toluoldisulfosäure.

Baryumsalz, $C_7H_6S_2O_6Ba + H_2O$. Wird die Lösung der Baryumsalze auf dem Wasserbade verdunstet, so setzt sich ein Salz als Häutchen auf der Oberfläche der Lösung ab, welches bei genügender Dicke zu Boden sinkt und dann von einem neuen ersetzt wird. Die Verdunstung geht dabei sehr langsam vor sich. Nachdem es ein paar Mal umkrystallisirt worden ist, ist das Salz rein. Unter dem Mikroskop erscheint es als undeutliches Krystallpulver. Das Salz ist in kaltem und warmem Wasser beinahe gleich löslich. 100 Theile Wasser von 15° lösen 3.9 Theile wasserfreies Salz. Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches erst bei über 100° weggeht.

Kaliumsalz, $C_7H_6S_2O_6K_2 + H_2O$, ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in ballförmigen Krystallanwachsenden von spitzigen Prismen.

Das Chlorid ist in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und krystallisirt in glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° .

Das Amid ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in mikroskopischen Prismen. Schmelzpunkt 224° .

Aus der Mutterlauge von dem α -toluoldisulfosauren Kalium konnte Håkausson (Diese Berichte V. 1088) eine isomere Disulfosäure darstellen mit folgenden Eigenschaften. Das Baryumsalz hat 1 Molekül Wasser, ist in kaltem und warmem Wasser schwer löslich und setzt sich bei Verdunstung seiner wässrigen Lösung als Häutchen ab. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 8.57 Theile Salz. Das Chlorid hatte den Schmelzpunkt 94° , das Amid schmolz bei 216° . Eine Probe von diesem Baryumsalz, welche ich Herrn Håkausson verdankte, hatte genau die charakteristischen Eigenschaften, welche oben für toluoldisulfosaures Baryum aus der *m*-Säure angeführt sind. Das Chlorid aus dieser Probe schmolz bei 94.5° , das Amid bei 222° . Die Identität dieser beiden Säuren ist somit nicht zu bezweifeln. Die etwas niedrigeren Schmelzpunkte von Håkausson's Verbindungen und die etwas grössere Löslichkeit des Baryumsalzes sind leicht durch

nicht völlige Reinheit zu erklären. Die Entstehung dieses Salzes ist somit noch ein Beweis dafür, dass bei Sulfurirung von Toluol wirklich eine kleine Menge *m*-Säure entsteht.

Die zweite Säure.

Wie oben angeführt entstehen bei Sulfurirung von Toluol-*m*-sulfosäure zwei Disulfosäuren, von welchen, wie hier oben gezeigt ist, die eine identisch ist mit Håkausson's β -Disulfosäure. Die zweite Disulfosäure befindet sich in der Mutterlauge von dem β -disulfosaurm Baryum. Das Baryumsalz dieser zweiten Säure kann ohne besondere Schwierigkeit von dem β -Salz gereinigt werden, da es besonders in warmem Wasser leicht löslich ist und gut krystallisirt.

Das Baryumsalz dieser Disulfosäure krystallisirt in Prismen mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser.

Das Kaliumsalz krystallisirt in Warzen.

Das Chlorid krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen. Schmelzpunkt 95° . Aus diesem konnte dasselbe Baryumsalz wieder erhalten werden.

Das Amid schmolz bei 214° .

In der neuesten Zeit hat Limpricht (loc. cit.) ausführliche Untersuchungen über die Toluidindisulfosäuren anstellen lassen. Durch Sulfurirung von *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure wurde die Disulfosäure dargestellt. Diese wurde erst in die entsprechende Jodtoluoldisulfosäure übergeführt. Hieraus wurde durch Elimination von Jod die Toluoldisulfosäure erhalten. Das Baryumsalz krystallisirte in dicken Prismen mit $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser, das Kaliumsalz in zu Warzen vereinigten Nadeln. Das Chlorid krystallisirte in gut ausgebildeten, soliden Prismen vom Schmelzpunkt 94° , das Amid in kurzen Prismen, welche bei 210° erweichen, bei 216° geschmolzen sind. Limpricht glaubt, dass diese Säure identisch ist mit derjenigen von Håkausson. Wie aus der Vergleichung hervorgeht, kann dieses nicht der Fall sein. Sie ist aber identisch mit der zweiten, von mir aus der *m*-Monosäure dargestellten Disulfosäure.

γ -Toluoldisulfosäure.

Senhofer (Ann. Chem. Pharm. 164, 129) stellte durch Sulfurirung von Toluol eine Disulfosäure dar, die als von der α -Säure verschieden aufgefasst wurde. Da Senhofer kein Chlorid oder Amid darstellte, bestehen die Unterschiede hauptsächlich darin, dass das Baryumsalz von Senhofer's Säure einen grösseren Wassergehalt hatte, als das entsprechende α -Salz. Diese Differenz steht aber nicht im Widerspruch mit der Identität der beiden Säuren. Wie sowohl Senhofer, wie Håkausson erwähnen, ist nur das Kaliumsalz geeignet zur Gewinnung der reinen α -Säure aus dem Rohproduct.

Das Baryumsalz von Senhofer wurde aber nicht aus der reinen Säure erhalten, sondern aus dem Rohproduct durch Fällung mit Alkohol. In dieser Weise kann es aber nicht rein erhalten werden wie schon Håkansson angegeben hat. Er machte nämlich die Beobachtung, dass wenn man die rohe α -Säure mit Baryumcarbonat sättigt und das disulfosaure Salz mit Alkohol niederschlägt, das so erhaltene Baryumsalz einen grösseren Wassergehalt hat als das reine Salz. Das Silbersalz von Senhofer hatte auch Krystallwasser, während das Silbersalz der α -Säure wasserfrei ist. Senhofer's Silbersalz, ähnlich wie sein Baryumsalz, wurde auch nicht aus der reinen Säure dargestellt. Die gelbe Farbe zeigt ohnedem, dass es nicht rein sein konnte. Um aber zu sicherer Entscheidung über die Identität oder Nichtidentität der beiden Säuren zu gelangen, habe ich die Disulfosäure genau nach Senhofer dargestellt. Wie zu erwarten, erhielt ich aus dem Kalisalz ein Chlorid mit dem Schmelzpunkt 51° und ein Amid mit dem Schmelzpunkt 185° . Die Identität von Blomstrand's und Senhofer's Säuren ist somit ohne Zweifel festgesetzt, und es existiren somit bis jetzt 5 isomere Toluoldisulfosäuren.

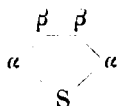
Lund, den 5. November 1886.

603. H. Brunswig: Ueber Derivate des Acetothiënons.

(Eingegangen am 11. November.)

Das Acetothiënons $C_4H_3S.CO.CH_3$, ist für die Darstellung zahlreicher wichtiger Thiophenverbindungen, wie α -Thiophensäure, α -Thiophenaldehyd¹⁾ u. s. w. das Ausgangsmaterial. Es schien am Platze diesen im hiesigen Laboratorium so oft in grosser Menge dargestellten Körper durch Darstellung seiner wichtigsten Derivate zu

¹⁾ In Bezug auf die Nomenclatur der Thiophenderivate werde ich mich von jetzt ab an das folgende Schema halten:



Zur Motivirung verweise ich auf meine, soeben in Liebig's Annalen (Bd. 236, S. 200) erschienene ausführliche Abhandlung: »Ueber die sogenannte α -Thiophensäure und ihre Beziehung zu den beiden normalen