

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

IX. Abhandlung:

Über die Veresterung von Sulfosäuren und Sulfo-carbonsäuren

von

Rud. Wegscheider und Margarethe Furcht.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

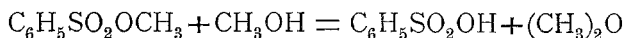
Den Einfluss, den die Constitution auf die Entstehung isomerer Estersäuren bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren ausübt, hat der eine von uns in Regeln zusammengefasst.¹

Die untersuchten Methoden zur Darstellung von Estersäuren ließen sich in zwei Gruppen trennen. Bei der einen Gruppe (Bildung von Estersäuren aus sauren Salzen mit Alkyljodiden und aus Säureanhydriden mit Alkoholen) erwies sich die Stärke der Säuren im Sinne der elektrolytischen Dissociierbarkeit als bestimmend für den Reactionsverlauf; das stärkere Carboxyl wurde leichter verestert. Bei einer anderen Gruppe von Methoden zur Darstellung von Estersäuren (Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren bei Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren) wird dagegen der Reactionsverlauf nicht durch die Stärke der Carboxyle bestimmt, sondern es tritt ein hemmender Einfluss benachbarter Substituenten hervor, der gewöhnlich als »sterische Hinderung« bezeichnet wird.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 141 (1895); 18, 630 (1897).

Auf die Sulfocarbonsäuren lassen sich diese Regeln nicht ohneweiters übertragen. Der Unterschied der beiden sauren Gruppen beruht z. B. in den Sulfobenzoensäuren auf der Verschiedenheit der sauren Gruppen selbst und nicht wie bei un-symmetrischen Dicarbonsäuren auf der verschiedenen Stellung der vorhandenen Substituenten; nur bei substituierten Sulfobenzoensäuren kann außerdem ein Einfluss der Substituenten auftreten. Sterische Hinderung durch andere Substituenten kommt daher bei den nicht substituierten Sulfobenzoensäuren überhaupt nicht in Betracht; nur eine gegenseitige Beeinflussung der beiden sauren Gruppen ist möglich. Es wird daher die spezifische Natur der beiden sauren Gruppen für den Verlauf der Esterbildung in erster Linie maßgebend sein.

In der That zeigt die Sulfogruppe eine Reaction, die bei vielen Versuchen von entscheidendem Einfluss auf die Bildung oder vielmehr Nichtbildung der einen Estersäure ist. Krafft und Roos¹ haben gefunden, dass Benzolsulfosäureester mit Alkoholen etwa nach der Gleichung



reagiert. Diese Ätherbildung kann bei allen jenen Versuchen, bei denen Alkohole, insbesondere in der Wärme, angewendet werden, auftreten und die Bildung der in der Sulfogruppe esterifizierten Estersäure verhindern.

Um die Eigenschaften der Sulfogruppe bei der Esterifizierung festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen² mit der Benzolsulfosäure unternommen. Es zeigte sich, dass durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure in der Hitze sich unter keinen Umständen Ester bildet, dass er aber auch aus dem Natriumsalz und Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol nicht erhalten werden konnte. Dagegen gab die Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Säure ein befriedigendes Resultat.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XXVI, 2823 (1893); siehe auch Kastle und Murrill, Amer. chem. Journ., XVII, 290 (1895).

² Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche wurden sämmtlich von Fräulein M. Furcht ausgeführt. Wegscheider.

I. Esterification der Benzolsulfosäure.

Der Benzolsulfosäuremethylester wurde in reinem Zustande erst von Krafft¹ aus Benzolsulfochlorid und Alkohol in der Kälte erhalten. Durch Einwirkung von Alkohol auf die freie Säure konnte er, wie folgende Versuche zeigen, nicht erhalten werden.

5 g Benzolsulfosäure wurden mit 50 g absolutem Methylalkohol acht Stunden lang gekocht, das Product in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es zeigte sich keine Spur von Ester.

5 g Säure wurden in 50 g absolutem Methylalkohol gelöst, in der Kälte fünf Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet, dann in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es blieb ein ganz geringer, dunkel gefärbter Rückstand, der nicht näher untersucht werden konnte. Dasselbe Resultat wurde beim Einleiten von Salzsäuregas unter Erwärmen erhalten.

5 g Säure wurden mit 50 g absolutem Methylalkohol in zwei Einschmelzröhren auf 100 und 150° erhitzt. Es wurde kein Ester erhalten, dagegen zeigte sich beim Öffnen der Röhren ein außerordentlich starker Druck, der wohl von gebildetem Methyläther herrührte.

5 g benzolsulfosaures Natrium wurden mit 5 g Jodmethyl und 20 g absolutem Methylalkohol im Rohr bei 100° acht Stunden erhitzt, ohne dass Ester erhalten werden konnte.

Das Natriumsalz, das zu diesem Versuche nothwendig war, wurde nach der Gattermann'schen Methode erhalten und krystallisierte aus verdünnter Kochsalzlösung in sehr schönen, seidenglänzenden Nadeln. Herr Dr. K. Hlawatsch hatte die Güte, die optischen Eigenschaften dieser Substanz zu untersuchen und ebenso die im folgenden angeführten Krystallmessungen auszuführen. Die Beobachtungen am benzolsulfosauren Natron stehen mit den Resultaten von Weibull² im Einklang.

Dimethylsulfat hat sich auch bei Sulfosäuren als gutes Esterificationsmittel bewährt.³ 5 g Säure wurden mit 25 g

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XXV, 2256 (1892).

² Zeitschrift für Kryst., 15.

³ S. Ullmann und Wenner. Ber. der Deutschen chem. Ges. XXXIII, 2477 [1900].

Dimethylsulfat vier Stunden am Wasserbade erhitzt, das Product in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wurde abdestilliert und das zurückbleibende ölige Gemisch durch Destillation im Vacuum getrennt. Bei 90° und 20 *mm* Druck geht Dimethylsulfat über, während bei 154° reiner Ester destillierte. Da der von Krafft erhaltene Ester bei 150° und 15 *mm* Druck siedet, war das entstandene Product genügend identificiert. Die Ausbeute betrug 1·7 g reinen Benzolsulfosäureesters.

Um auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Sulfosäureesters mit der der Carbonsäureester vergleichen zu können, wurde die Verseifungsconstante bei der Einwirkung von Alkalien und Säuren bestimmt. Verseifungsconstanten für Carbonsäureester durch Alkalien sind von Reicher,¹ Constanten für die Salzsäureverseifung von de Hemptinne² und Löwenherz³ bestimmt worden.

Vor allem war die **Löslichkeit** des Benzolsulfosäuremethyl-esters in Wasser, die sehr gering ist, zu bestimmen. Das geschah auf folgende Weise:

In einer gut schließenden Flasche, die früher noch durch Wasserdampf von löslichen Alkalien befreit war, wurden 3 g Ester mit 500 *cm*³ Wasser im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Nach gemessenen Zeitabschnitten wurden Portionen der trüben Lösung herausgenommen, durch ein trockenes Filter filtriert und davon je 50 *cm*³ titriert. Die in der Kälte verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge zeigt die Menge des durch das Wasser verseiften Esters, die beim Kochen verbrauchte Kalilauge die des in Wasser gelösten Esters an.

<i>t</i> Minuten	Cubikcentimeter Kalilauge		im ganzen
	in der Kälte	in der Wärme	
30	0·15	6·31	6·46
90	0·40	9·02	9·42
1410	6·95	9·08	16·03

¹ Lieb. Ann., 228, 257 (1885).

² Zeitschr. für physik. Chemie, XIII, 561 (1894).

³ Zeitschr. für physik. Chemie, XV, 389 (1894).

Es lösen sich also im Durchschnitt im Liter 3·12 g Benzol-sulfosäuremethylester oder die bei 25° gesättigte Lösung ist $\frac{1}{55}$ normal.

Sehr bemerkenswert ist die stark **verseifende Wirkung des Wassers**, welche bei diesem Versuche zutage tritt. Würde man aus den Zahlen für $t = 90$ und $t = 1410$ die Verseifungs-constante unter der Annahme ableiten, dass die verseifende Wirkung proportional der Concentration der Wasserstoffionen ist, so würde man in den hier gewählten Einheiten 0·00024 erhalten. Diese Zahl ist zwanzigmal so groß als die in ähnlicher Weise aus einem Verseifungsversuch mit 0·112 normaler Salzsäure abgeleitete. Auch gegenüber der verseifenden Wirkung der Kalilauge ist die verseifende Wirkung des Wassers so groß, dass von einer Proportionalität zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Concentration der Hydroxylionen keine Rede sein kann.

Die Constante für die Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser ergibt sich, wenn man den Zustand zur Zeit $t = 90$ als Anfangszustand benützt, aus der Formel

$$\frac{dx}{dt} = KC,$$

wo C die wegen der Gegenwart überschüssigen, ungelösten Esters constante Esterconcentration bedeutet. Daraus folgt:

$$K = \frac{x}{Ct}.$$

Aus den Versuchsdaten berechnet sich

$$K = 0\cdot000548.$$

Wir setzen im folgenden $K = 0\cdot0006$. Dieser Wert stellt die Verseifung durch Wasser ebenfalls annähernd dar,

$$\begin{array}{l} x \\ \text{berechnet} \dots 6\cdot63 \\ \text{gefunden} \dots 6\cdot55 \end{array}$$

und entspricht besser den Ergebnissen der Verseifung durch Salzsäure.

Zur Bestimmung der **Verseifungsconstante in alkalischer Lösung** wurde folgendermaßen verfahren:

400 cm^3 einer Lösung des Esters, die durch Stehen bei Zimmertemperatur und Abfiltrieren des Ungelösten bereitet worden war, wurden mit 100 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge versetzt, in einer gut schließenden, mit Wasserdampf behandelten Flasche durchgeschüttelt und bei 25° im Thermostaten stehen gelassen. Vor dem Vermischen waren auch beide Flüssigkeiten auf diese Temperatur gebracht worden. Die Titrationen wurden in folgender Weise ausgeführt:

50 cm^3 der Lösung wurden in einen bereit gehaltenen Kolben mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure pipettiert. Die Schwefelsäuremenge war so gewählt, dass ein Überschuss von 4 bis 10 cm^3 Schwefelsäure blieb. Da die Verseifung durch Säuren viel langsamer verläuft als die durch Alkalien, konnte man annehmen, dass durch das Einfließen der Lösung in die Schwefelsäure die Reaction unterbrochen wurde. Als Zeit des Versuches wurde daher das Mittel zwischen dem Beginn und dem Ende des Einfließens in die Schwefelsäure angenommen. Dann wurde die Schwefelsäure mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge zurücktitriert. Die erste Titration wurde 14 Minuten nach dem Vermischen vorgenommen und als Ausgangspunkt der Zählung benützt. Sie ergab, dass 0·67 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge für 50 cm^3 Lösung bereits durch Verseifung verbraucht waren. Die letzte Titration, die erst nach Ablauf der Reaction und unter Erwärmen vorgenommen wurde, gab zugleich die Concentration des vorhanden gewesenen Esters in Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge an. Es waren für 50 cm^3 Lösung 5·52 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge durch den Ester verbraucht worden. Da der Verbrauch zu Beginn des Versuches 0·67 cm^3 betragen hatte, war zur Zeit Null in der Lösung eine Estermenge vorhanden, welche 4·85 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge für 50 cm^3 Lösung entspricht. Als Zeiteinheit wurde die Minute gewählt. Als Indicator diente Phenolphthalein. Die Concentrationen des Esters und der Kalilauge sind in der Tabelle in Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge für 50 cm^3 Lösung ausgedrückt.

Die Rechnung wurde auf zwei Arten geführt. Unter der Annahme, dass die Verseifungsgeschwindigkeit wie bei Carbon-

säureestern proportional der Concentration der Hydroxylionen gesetzt werden darf, gilt die Formel

$$K = \frac{2 \cdot 3026}{t(C_0 - C'_0)} \log \frac{C'_0 C}{C_0 C'}$$

die auch Reicher und de Hempinne benützten, wobei

$$\begin{aligned} C'_0 &= \text{Anfangsconcentration des Esters} = 4 \cdot 85, \\ C_0 &= \text{Anfangsconcentration der Kalilauge} = 9 \cdot 33, \\ C \text{ und } C' &\text{ die jeweiligen Concentrationen} \end{aligned}$$

und x gefunden in der Tabelle die beim Versuch durch Verseifung verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge bedeuten.

Als Mittelwert von K ergibt sich nach dieser Formel 0·000175. Mit diesem Mittelwert wurden die unter $x_{1 \text{ ber.}}$ angeführten Werte ausgerechnet.

Die erwähnte Annahme ist aber trotz der guten Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten kaum zulässig, solange es nicht gelingt, unter Beibehaltung dieser Annahme die verseifende Wirkung des reinen Wassers zu erklären. Wir haben daher auch nach der von Wegscheider¹ vorgeschlagenen Formel

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 C_{H_2O} + K_2 C_{OH}) c_E$$

gerechnet, wo die C die Concentrationen des Wassers, der Hydroxylionen und des Esters bedeuten. Bei Anwendung der hier gebrauchten Bezeichnungen und unter Berücksichtigung der Constanz von C_{H_2O} geht sie über in

$$\frac{dx}{dt} = (K + K_2 C) C'$$

In dieser Formel bedeutet $K = 0 \cdot 0006$ die Verseifungsconstante des Wassers.

K_2 wurde in der Weise geschätzt, dass die Versuche zunächst unter der Annahme $K_2 = 0$ berechnet wurden. Aus dem

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, 41, 54 (1902).

Gänge der so erhaltenen Constanten ergab sich, dass $K_2 = 0.0001$ zu setzen ist. Die Integration der Differentialgleichung gibt:

$$K_2 \left(\frac{K}{K_2} + C_0 - C'_0 \right) t = 2 \cdot 3026 \log \frac{[K + K_2(C_0 - x)] C'_0}{(C'_0 - x)(K + K_2 C_0)}.$$

Die aus dieser Gleichung berechneten Werte von x sind unter x_2 ber. angeführt.

Bei beiden Rechnungen wurde das Kali als vollständig dissociiert angenommen. Das ist unbedenklich, da die Lösung schon zur Zeit Null weniger als $\frac{1}{50}$ normal ist. Nach den Messungen von Kohlrausch ist der Dissociationsgrad für die $\frac{1}{50}$ -Normallösung bei 18° 0.96; infolge dessen ist das mit fortschreitender Verseifung eintretende Steigen des Dissociationsgrades von geringem Einflusse.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse des Versuches:

t	C'	C	x gef.	x_1 ber.	x_2 ber.
113.36	4.00	8.48	0.85	0.79	0.76
241.51	3.39	7.87	1.46	1.46	1.43
1315	1.13	5.61	3.72	3.83	3.94
1630	0.80	5.28	4.05	4.09	4.21
2743	0.27	4.75	4.58	4.56	4.66

Man sieht, dass beide Formeln gut stimmen; aber merkwürdigerweise ist die Übereinstimmung nach der ersten Formel besser als nach der zweiten.

Übrigens kann vielleicht die Übereinstimmung bei der zweiten Formel durch Abänderung der Constanten verbessert werden.

Ein Versuch über die **Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Salzsäure** wurde in folgender Weise ausgeführt:

Ungefähr 1.03 g Ester wurden in 500 cm^3 einer etwas mehr als $\frac{1}{10}$ normalen Salzsäure, von der 50 cm^3 55.94 cm^3 $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge brauchten, gelöst und im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Je 50 cm^3 der Lösung wurden nach bestimmten Zeiträumen herauspipettiert und titriert. Dabei wurde das Mittel zwischen der Zeit zu Beginn und am Ende der Titration genommen. Leider war uns zur Zeit der Ausführung des

Versuches die Arbeit von Kastle, Murrill und Frazer¹ nicht bekannt, derzufolge die Verseifung von Sulfosäureestern durch Salzsäure theils unter Verbrauch von Wasser und Bildung von Alkohol, theils unter Verbrauch von Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Alkylchloriden verläuft. Da wir die Chlormethylbildung nicht gemessen haben, ist unser Versuch nicht hypothesenfrei deutbar. Aber jedenfalls misst die acidimetrische Titration die vom Wasser unter Alkoholbildung verseifte Estermenge, da die Chlormethylbildung den Titer nicht beeinflusst.

Die erste Titration wurde $4\frac{1}{2}$ Stunden nach der Mischung vorgenommen; die durch Wasser verseifte Estermenge entsprach bereits $0\cdot89\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge. Dieser Zeitpunkt wurde als Nullpunkt der Zählung verwendet. Die Concentration des Esters zur Zeit Null kann nur geschätzt werden. Misst man wieder die Concentrationen in Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, die für 50 cm^3 Lösung erforderlich sind, so ergibt sich aus der Wägung des Esters die Concentration $6\cdot0$. Um hieraus die Concentration zur Zeit Null zu erhalten, ist sowohl die bereits durch Wasser verseifte Menge ($0\cdot89$), als auch die durch die Salzsäure verseifte Menge abzuziehen. Letztere ist unbekannt. Aus den Versuchen von Kastle, Murrill und Frazer² ist aber zu schließen, dass bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ -Normalsäure die Chlormethylbildung nicht sehr erheblich ist. Man kann also die Concentration des Esters zur Zeit Null (A) schätzungsweise gleich $5\cdot00$ setzen.

Berechnet man die Versuche unter der Annahme einer der Concentration der Wasserstoffionen proportionalen Reaktionsgeschwindigkeit (wobei auch die frei werdende Sulfosäure zu berücksichtigen ist), so erhält man mit der Zeit fallende Constanten. Das ist ohneweiters erklärlich, wenn man annimmt, dass die von Kastle, Murrill und Frazer in Acetonlösung beobachtete Chlormethylbildung auch in wässriger Lösung eintritt.

Die Berechnung der Versuche erfolgte daher nach den von Wegscheider³ vorgeschlagenen Formeln:

¹ Am. chem. Journ., 19, 894 (1897).

² Ebendaseibst S. 896, Tabelle II.

³ Zeitschr. für physik. Chemie, 41, 55 (1902).

$$\frac{dx}{dt} = K_1 c_E c_{H_2O}$$

und

$$\frac{dy}{dt} = K_3 c_E c_S,$$

wo x sich auf die Verseifung durch Wasser, y auf die Verseifung durch Salzsäure bezieht; c_S ist die Concentration der Säure oder ihrer an der Reaction beteiligten Ionen. Bei unserem Versuche sind sowohl das Wasser, als auch die Salzsäure in großem Überschusse; ihre Menge kann daher als constant betrachtet werden. Man erhält daher die Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x-y)$$

wo $K=0\cdot0006$, und

$$\frac{dy}{dt} = K'(A-x-y).$$

Für K' wurde durch Schätzung des Verhältnisses $\frac{x}{y}$ bei weit vorgeschrittener Verseifung der Wert $0\cdot0002$ gefunden; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass durch eine Änderung dieses Wertes eine noch bessere Annäherung erzielt werden kann. Die Berechnung der x geschah in folgender Weise: Durch Addition der beiden Differentialgleichungen und nachfolgende Integration erhält man:

$$\log \frac{A}{A-x-y} = \frac{(K+K')t}{2\cdot3026}.$$

Hieraus kann man $x+y$ berechnen. Dividirt man ferner die erste Differentialgleichung durch die zweite und integriert dann, so erhält man:

$$x = \frac{K}{K'} y.$$

Man hat also zwei Gleichungen, in denen nur x und y unbekannt sind und die daher x zu berechnen gestatten.

Das Ergebnis des Versuches und seiner Berechnung ist in folgender Tabelle enthalten.

t (Minuten)	102	1092	1457	2571	2897	4013
x (gefunden)	0·12	2·32	2·57	3·03	3·21	3·48
x (berechnet)	0·29	2·19	2·58	3·27	3·38	3·60

Für y berechnet sich zur Zeit $t=4013$ der Wert $1\cdot2$, für $A-x-y$ $0\cdot2$.

Wir haben in der Absicht, die ursprünglich gelöste Estermenge zu bestimmen, am Schlusse eine Titration mit Kalilauge in der Hitze vorgenommen. Wenn man annehmen darf, dass das gebildete Chlormethyl beim Kochen mit einem kleinen Überschusse von Kalilauge in sehr verdünnter Lösung vollständig unzersetzt entweicht, so gibt der Kaliverbrauch die Summe der Titer der ursprünglich vorhandenen Salzsäure, des durch Wasser verseiften und des unverseiften Esters. Es müssen daher $55\cdot94 + 0\cdot89 + 3\cdot6 + 0\cdot2 = 60\cdot63 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -Normalkalilauge für 50 cm^3 Lösung verbraucht werden, während wir $60\cdot83 \text{ cm}^3$ verbraucht haben.

Beobachtung und Berechnung stimmen also genügend überein. Angesichts der mangelhaften Ausführung des Versuches kann er aber nur zu einer rohen Kennzeichnung der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante dienen.

Man kann also die Verseifung des Benzolsulfosäureesters in wässriger Lösung auch bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien durch die Gleichungen darstellen:

$$\frac{dx}{dt} = (K + K_2 c_{OH}) c_E$$

und

$$\frac{dy}{dt} = K_3 c_E c_S,$$

wo c_S , c_{OH} , c_S die Concentrationen des Esters, der Hydroxylionen und der eine Nebenreaction unter Bildung eines Methylsters hervorrufenden Substanz (Säuren und Salze, beziehungsweise deren Ionen) bedeuten. Die Werte $K=0\cdot0006$, $K_2=0\cdot0001$, $K'=K_3 c_S=0\cdot0002$ (für die verwendete Salzsäure) gelten für

wässrige Lösung bei 25° und beziehen sich auf die Minute als Zeiteinheit. Als Concentrationseinheit für den Ester und die Hydroxylionen diene die einem Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-kallilauge äquivalente Menge in 50cm^3 Lösung oder die Concentration $\frac{1}{500}$ Gramm-Molecül im Liter. K (die Verseifungsconstante des Wassers) und $K_3 c_S$ sind von der Concentrationseinheit unabhängig, dagegen K_2 davon abhängig. Wählt man Gramm-Molekeln im Liter als Concentrationseinheit, so wird $K_2 = 500 \times 0.0001 = 0.05$. c_S war in Gramm-Molekeln im Liter 0.112. Daher ist bei Wahl dieser Concentrationseinheit $K_3 = 0.0018$.

Für einen Vergleich der Verseifbarkeit der Sulfosäureester mit den Carbonsäureestern sind diese Constanten nicht unmittelbar zu verwerthen, da die Form der Geschwindigkeitsgleichungen verschieden ist. Man kann aber für diesen Vergleich die Factoren verwenden, mit denen die Esterconcentrationen bei gleicher Concentration der Säure oder des Alkali multipliciert werden müssen, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu geben.

Für den Benzolsulfosäuremethylester bei 25° haben diese Factoren bei Anwendung der Normallösung als Concentrationseinheit den Wert $0.0006 + 0.05 C_{OH}$ bei der Alkaliverseifung, $0.0006 + 0.0018 c_S$ bei der Verseifung mit Salzsäure. Für Carbonsäureester haben die Factoren die Werte $K C_{OH}$ und $K' c_S$, wo K und K' die auf Normallösungen bezogenen Verseifungsconstanten sind. Im folgenden geben wir der Einfachheit halber für die Carbonsäureester bloß die Werte K und K' , für den Benzolsulfosäuremethylester die damit vergleichbaren Werte

$$K = \frac{0.0006 + 0.05 C_{OH}}{C_{OH}} \quad \text{und} \quad K' = \frac{0.0006 + 0.0018 c_S}{c_S}.$$

Bei der Durchführung des Vergleiches an der Hand der Zahlen von Reicher, de Hemptinne und Löwenherz ist Folgendes zu beachten. Die Constanten von Reicher beziehen sich ebenfalls auf die Einheiten Minute und Normallösung, aber auf andere Temperaturen. Einen Theil dieser Werte hat

de Hemptinne¹ auf die Temperatur 25° umgerechnet; dabei hat er vorausgesetzt, dass der Temperatureinfluss auf die Alkali-verseifung bei allen Estern derselbe ist wie beim Äthylacetat, an dem er von Reicher² bestimmt wurde. In derselben Weise würde sich aus der Verseifung des Benzoesäureäthylesters durch Natron bei 25° die Constante 1·6 berechnen, da Reicher³ bei 14·4° 0·83 gefunden hat.

De Hemptinne hat bei 25° gearbeitet und seine Constanten bei den Versuchen auf fünf Minuten als Zeiteinheit und $\frac{1}{10}$ -Normallösung als Concentrationseinheit bezogen; außerdem hat er mit Brigg'schen Logarithmen gerechnet. Seine Constanten sind daher behufs Übergang auf natürliche Logarithmen mit 2·3026, behufs Übergang auf die Minute als Zeiteinheit mit 0·2, behufs Übergang auf Normallösungen als Concentrationseinheit mit 10, im ganzen also mit 4·6052 zu multiplicieren. Für einen Theil seiner Werte hat er die Umrechnung selbst ausgeführt.⁴

Mit dem gleichen Factor 4·6052 sind die Constanten von Löwenherz zu multiplicieren, um sie auf Minuten und Normallösungen zu reducieren. Sie beziehen sich jedoch auf die Temperatur 40°. Nach Löwenherz ist die Verseifungsgeschwindigkeit durch Säure bei 40° 3·83mal so groß, als bei 25°. Um seine Constanten auf 25° zu reducieren, sind sie daher durch 3·83 zu dividieren. Im ganzen ist daher die Multiplication mit 1·202 nothwendig, um die Constanten von Löwenherz auf 25°, Minuten und Normallösungen umzurechnen.

Das verschiedene Verhalten der Sulfogruppe und der Carboxylgruppe bei der Verseifung ist aus folgender Zusammenstellung der auf Minuten und Normallösung bezogenen Constanten von Carbonsäureestern bei 25° (K und K') mit den früher erwähnten Werten von K und K' für Benzolsulfosäureester ersichtlich.

¹ Zeitschr. für physik. Chemie, XIII, 566 (1894).

² Lieb. Ann., 232, 107 (1886).

³ Lieb. Ann., 228, 285 (1885).

⁴ Die umgerechneten Werte finden sich in der Tabelle auf S. 565 seiner Abhandlung.

Verseifung der Methylester durch Salzsäure.

Säure	K	Beobachter
Benzolsulfosäure:		
mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure	0·0078	Verfasser.
mit Normalsalzsäure	0·0024	»
Essigsäure	0·0066	de Hemptinne.
Propionsäure	0·0071	»
Buttersäure	0·0039	»
Monochloressigsäure	0·0044	Löwenherz.
Benzoessäure	0·00004	»

Verseifung von Estern durch Alkalien.

Ester	K	Beobachter	K des Methyl- esters (geschätzt)
Benzolsulfosäuremethylester:			
mit $\frac{1}{50}$ normaler KHO	0·080	Verfasser	—
mit $\frac{1}{10}$ normaler KHO	0·056	»	—
mit normaler KHO	0·051	»	—
Benzoessäureäthylester	1·6	Reicher	2·4
Essigsäuremethylester	9·66	»	—
Essigsäureäthylester	6·38	»	—
Buttersäureäthylester	3·39	«	5·1
Valeriansäureäthylester	1·2	»	1·8

Die alkalische Verseifung ist meist an Äthylestern untersucht worden. Eine Schätzung der Constanten für die Methyl-ester ist auf folgender Grundlage möglich: Nach der Zusammensetzung von de Hemptinne ist das Verhältnis der Verseifungsconstanten von Methyl- und Äthylestern durch Salzsäure bei der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nahezu dasselbe (0·967, 0·974, 0·944).

Nimmt man an, dass auch bei der alkalischen Verseifung die Constanten für die Methyl- und Äthylester in einem von der Natur der Säure nahezu unabhängigen Verhältnis stehen, so ergeben sich auf Grund der Beobachtungen an den Essig-estern für die Verseifung der Methylester durch Alkalien die oben als geschätzt angeführten Werte.

Der charakteristische Unterschied der Sulfogruppe und der Carboxylgruppe ergibt sich aus dem Vergleiche der Factoren für die Ester der Benzolsulfosäure und der Benzoesäure. Der Factor der Verseifung durch $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure ist für die Sulfosäure mehr als 100mal so groß als für die Carbonsäure; dagegen ist für die Verseifung durch $\frac{1}{10}$ -Normalalkali der Factor des Benzoessäureesters rund 30mal so groß als der des Sulfosäureesters. Das Verhältnis der Factoren der alkalischen und sauren Verseifung ist für die Methylester der Essigsäure rund 1500, der Buttersäure 1300, der Benzoesäure 60000, dagegen bei der Benzolsulfosäure unter Anwendung von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen 7. Durch Alkalien wird der Sulfosäureester viel langsamer verseift als die Carbonsäureester. Hiemit steht vielleicht die kurz mitgetheilte Beobachtung von Hinsberg¹ im Zusammenhange, dass sich Benzolsulfosäureester sogar bei Siedetemperatur aus dem Chlorid mit Alkohol in Gegenwart von Kali bildet. Dagegen ist der Benzolsulfosäureester durch Säuren verhältnismäßig leicht verseifbar. Die Factoren haben dieselbe Größenordnung wie bei den niederen Fettsäuren, während der Benzoessäureester eine sehr viel kleinere Constante hat.

Die Unbeständigkeit der Sulfosäureester gegen Wasser drückt sich darin aus, dass die Constante der Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Wasser 15mal größer ist, als die Verseifungsconstante des Benzoessäureesters durch Salzsäure.

Da die Esterbildung in der Sulfogruppe nun hinreichend studiert war, konnten wir zu der eigentlichen Aufgabe, zur Esterificierung der Sulfobenzoensäuren schreiten.

Es gelang, die beiden isomeren Estersäuren darzustellen. Der Unterschied zwischen meta- und para-Stellung der beiden Säuregruppen war von keinem bemerkbaren Einfluss auf die Esterbildung.

Zuerst wurde die *m*-Sulfobenzoensäure bearbeitet, deren Darstellung die einfachste ist.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XXIII, 2963 (1890).

II. *m*-Sulfobenzoessäure.

Limpricht und v. Uslar¹ geben an, den Mono- und Diäthylester dieser Säure gefunden zu haben. Den Monoäthylester haben sie in Form seiner Salze analysiert. Die freie Estersäure haben sie wohl nicht in reinem Zustande in Händen gehabt. Den Neutralester wollen sie aus dem Chlorid der Sulfobenzoessäure mit Alkohol erhalten haben; sie geben an, dass er in Wasser in jedem Verhältnis löslich sei; nach unseren Beobachtungen über die Methylester kann kaum daran gezweifelt werden, dass der Neutralester von Limpricht und v. Uslar ebenfalls Estersäure war. Denn der neutrale Methylester ist, wie zu erwarten, in Wasser fast unlöslich; das Gleiche wird also wohl auch für den Äthylester gelten. Auch die Darstellungsweise ihres sogenannten Diäthylesters spricht für das Vorliegen der Estersäure. Wir haben nachgewiesen, dass aus dem Dichlorid mit Methylalkohol nur Chlorestersäure und eventuell freie Estersäure entsteht, aber kein Neutralester bei dem angewendeten Verfahren isoliert werden kann. Dann haben sie durch Einwirkung von Ammoniak auf diesen Diäthylester, den sie nicht analysiert haben, das Ammoniumsalz der Estersäure erhalten, das selbstverständlich auch aus freier Estersäure entstehen muss.

Wir haben durch eine Reihe von Versuchen die beiden isomeren Estersäuren und den Neutralester, und zwar der Methylreihe dargestellt und die Bedingungen ihrer Bildung festzustellen versucht.

Als Ausgangsmaterial wurde das saure Natriumsalz der meta-Sulfobenzoessäure nach der Vorschrift von Offermann² dargestellt. Aus Wasser durch freiwilliges Verdunsten umkrystallisiert, gibt es schöne tafelartige Krystalle, über die Herr Dr. K. Hlawatsch folgendes mittheilt:

»Von den Krystallen wurden fünf am zweikreisigen Goniometer nach Goldschmidt, Modell 1897, gemessen. Sie unter-

¹ Ann. der Chemie und Pharmacie, 102, 252 (1857); 106, 30 (1858).

² Lieb. Ann., 280, 6 (1894).

scheiden sich von jenen, welche Wickel (Inaug. Diss., Göttingen 1884, S. 10 bis 16) gemessen hat, dadurch, dass jene Zone, welche Wickel bei seiner Aufstellung als [201] gewählt hatte, die besser ausgebildete ist und darum als Prismenzone angesehen wurde. Da der von Wickel als $(\bar{1}\bar{2}2)$ bezeichneten Fläche eine deutliche Spaltbarkeit parallel geht, so würde sich die neue Aufstellung als naturgemäßer empfehlen. Im übrigen scheinen die Krystalle Wickel's genauere Messungen zugelassen zu haben.

Beifolgend die Tabellen der gemessenen und berechneten Positionswinkel (I) und der berechneten Kantenwinkel, diese nach Wickel und dem Autor (II). Die Buchstabenbezeichnung, mit Ausnahme der Fläche $d = (10\bar{2})$ Wickel = (100) Hlawatsch ist die Wickel's; genannte Fläche war an Wickel's Krystallen nicht vertreten. Sie scheint auch an einigen der nicht messbaren Krystalle zu fehlen.

I.

Buchstabe	Symbol	Gemessen		Berechnet	
		φ	ρ	φ	ρ
<i>b</i>	010	* 00° 00'	* 90° 00'	—	—
<i>d</i>	100	* 77° 56'	* 90° 00'	—	—
<i>c</i>	001	80° 47 $\frac{1}{2}$ '	* 20° 54'	80° 45·2'	—
<i>e</i>	$\bar{1}\bar{1}0$	* 127° 28'	* 90° 00'	—	—
<i>a</i>	$\bar{1}01$	— 102° 46'	* 56° 29'	— 102° 46·6'	—
<i>m</i>	$\bar{1}\bar{1}0$	— 45° 00'	64° 17'	— 44° 52·7'	64° 23·8'

Die mit * bezeichneten Werte wurden für die Rechnung verwendet, φ von *c* und *a* unter Benützung des Winkels ρ untereinander abgeglichen.

II.

Buchstabe	Symbol		Winkel	
	Wickel	Hlawatsch	Wickel	Hlawatsch
$a : c$	100 : 001	$\bar{1}01 : 001$	77° 18'	77° 19'
$\bar{a} : b$	$\bar{1}00 : 010$	$\bar{1}01 : 0\bar{1}0$	79° 25'	79° 22 1/2'
$b : c$	010 : 001	0 $\bar{1}0 : 00\bar{1}$	86° 50'	86° 43'
$o : \bar{c}$	12 $\bar{2} : 00\bar{1}$	1 $\bar{1}0 : 001$	75° 55'	75° 50 1/2'
$o : a$	12 $\bar{2} : 100$	1 $\bar{1}0 : 10\bar{1}$	57° 45'	57° 47'
$m : a$	120 : 100	1 $\bar{1}\bar{1} : 10\bar{1}$	50° 21'	50° 20 1/2'
$m : b$	120 : 010	1 $\bar{1}\bar{1} : 0\bar{1}0$	50° 15'	50° 17'
$m : c$	120 : 001	1 $\bar{1}\bar{1} : 00\bar{1}$	77° 33'	77° 30'
$o : m$	12 $\bar{2} : 120$	1 $\bar{1}0 : 1\bar{1}\bar{1}$	26° 33'	26° 39'
$o : b$	12 $\bar{2} : 010$	1 $\bar{1}0 : 0\bar{1}0$	52° 24'	52° 32'
$b : d$	0 $\bar{1}0 : 10\bar{2}$	010 : 100	—	77° 56'
$a : d$	100 : 10 $\bar{2}$	10 $\bar{1} : 100$	—	33° 33 1/2'
$\bar{c} : d$	00 $\bar{1} : 10\bar{2}$	001 : 100	—	69° 07·6'
$\bar{a} : \bar{m}$	$\bar{1}01 : \bar{1}20$	$\bar{1}00 : \bar{1}11$	—	60° 44 1/2'

Aus diesen Winkeln (Tabelle I) berechnet sich das Axenverhältnis

$$a : b : c = 1 \cdot 0241 : 1 : 1 \cdot 7724$$

$$\alpha = 88^\circ 55 \frac{1}{2}', \beta = 110^\circ 39', \gamma = 101^\circ 40'$$

Wickels Elemente sind:

$$a : b : c = 0 \cdot 5123 : 1 : 1 \cdot 7144,$$

$$\alpha = 95^\circ 43' 22'', \beta = 103^\circ 33' 08'', \gamma = 78^\circ 24' 11''.$$

Vergleichsweise seien die aus den Messungen des Autors (Winkeltabelle II) berechneten Elemente der Wickel'schen Aufstellung gegeben:

$$a : b : c = 0 \cdot 5111 : 1 : 1 \cdot 7021,$$

$$\alpha = 95^\circ 41', \beta = 103^\circ 33 \frac{1}{2}', \gamma = 78^\circ 20'.$$

Ein Zwilling nach dem von Wickel angegebenen Gesetze wurde ebenfalls beobachtet, die Verwachsungsebene war jedoch

(001) bei theilweiser Durchkreuzung (daher Wickels Angabe: Verwachsungsfläche 100).

Auf (001) wurden an einigen Krystallen Ätzfiguren von dreiseitiger Gestalt mit asymmetrischer Höhenlinie beobachtet; dieselben hatten auf Fläche und Gegenfläche gleiche Gestalt, die Krystalle gehören also der pinakoidalen Classe des triclinen Systems an.

Die optischen Verhältnisse stimmen mit denen, die Wickel angibt, ziemlich überein ($b':a = 1^\circ 08'$ im stumpfen $\sphericalangle \gamma$, Wickel $a':b = 5$ bis 9° , letzteres in den Zwillingen). Auf (010) ist $b:a = 9 \cdot 1^\circ$ im stumpfen $\sphericalangle \beta$.

Dispersion $\rho < \nu$, $\gamma - \beta$ circa $0 \cdot 03$, und zwar ebenfalls $\rho < \nu$.

Die Größe des Axenwinkels ist innerhalb der Fehlergrenzen der Wickel'schen nahekommend.«

Um aus dem Natriumsalz die freie Säure zu erhalten, wurde es mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Schwefelsäure eingedampft und mit heißem absolutem Alkohol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols zeigte sich, dass schon ein großer Theil der Säure durch das bloße Kochen mit Alkohol esterificiert war. Der Rückstand wurde deshalb längere Zeit mit Wasser und Salzsäure gekocht. Der Abdampfrückstand war reine *m*-Sulfobenzoesäure, wie die Titration bewies.

$0 \cdot 2875$ g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

Gefunden	$28 \cdot 31$ <i>cm</i> ³
Berechnet	$28 \cdot 46$

m-Sulfobenzoesäuredimethylester.

Da Benzolsulfosäure mit Dimethylsulfat leicht Ester gibt, wurde auch zur Darstellung des Neutralesters der *m*-Sulfobenzoesäure dieses Methylierungsmittel angewendet.

5 g Säure wurden mit 25 g Dimethylsulfat acht Stunden gekocht, das Reactionsproduct in Wasser gegossen, um Schwefelsäure und Sulfobenzoesäure zu entfernen, und dann ausgeäthert. Der Äther wurde am Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vacuum destilliert. Nachdem das Dimethylsulfat bei 80° entfernt war, destillierte bei 198 bis 200° unter 20 *mm* Druck eine farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit

in harten, großen, säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 32 bis 33° erstarrte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·0727 g Substanz brauchten beim Kochen $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

Gefunden 6·76 cm^3

Berechnet 6·3

0·1725 g Substanz gaben 0·301 g CO_2 und 0·0734 g H_2O .

0·1392 g Substanz gaben 0·272 g AgJ (Zeisel-Kaufler'sche Methoxybestimmung).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_5S$
C	47·58	46·9
H	4·72	4·35
OCH_3	25·79	26·95

Dieser Neutralester ist in Äther, Benzol und Alkohol leicht, in Wasser fast unlöslich. Seine Eigenschaften stimmen also gar nicht mit denen des von Limpricht und v. Uslar beschriebenen Diäthylesters, der in Wasser leicht, in Äther aber unlöslich war und in der leichten Zersetzlichkeit und den anderen Eigenschaften analog ist der von uns gefundenen und weiter unten beschriebenen β -Estersäure $C_6H_4(SO_3H)(CO_2CH_3)$.

m-Sulfobenzoesäuremonomethylester.

Wir haben beide theoretisch möglichen isomeren Estersäuren erhalten. Wie bei den Dicarbonsäuren sind auch hier zwei Versuchsreihen zu unterscheiden: 1. Die Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren, 2. die Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz. Die nach der ersten Methode erhaltene Estersäure soll im Anschlusse an die von Wegscheider gebrauchte Nomenclatur als **β -Estersäure** bezeichnet werden, da sie die größere Affinitätsconstante hat als die isomere Estersäure.¹ Außer der Leitfähigkeit zeigen noch andere später anzuführende Gründe, dass in ihr die Sulfo-Gruppe frei und das Carboxyl verestert ist.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 342, 343 (1902).

Sie wurde erhalten durch die Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure, aus Methylalkohol und *m*-sulfobenzoesaurem Natron beim Einleiten von Salzsäuregas, aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol, aus dem *m*-Sulfobenzoesäuresemichlorid mit Methylalkohol und bei der Verseifung des Neutralestere mit Methylalkohol oder Wasser.

In reinem Zustande bildet sie einen Sirup, der im Vacuum krystallinisch erstarrt und bei 65 bis 67° schmilzt. Sie ist sehr hygroskopisch und verliert erst im Vacuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet ihre Feuchtigkeit, doch, wie es scheint, auch auf diese Weise nicht vollständig. Auch das Trocknen bei 100° ist nicht möglich, da sie schon im Trockenkasten innerhalb dreier Tage vollständig in freie Säure zurückverwandelt war, wie eine Titration lehrte:

0·0847 g der bei 100° getrockneten Substanz brauchten in der Kälte 7·32 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, in der Hitze nur noch 0·02 cm^3 . Für freie Säure berechnet sich 8·30 cm^3 .

Die Analyse der über P_2O_5 getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·1986 g Substanz gaben 0·3123 g CO_2 und 0·0701 g H_2O .

0·2077 g Substanz gaben 0·3297 g CO_2 und 0·0686 g H_2O .

Nach der Zeisel-Kaufler'schen Methoxybestimmung gaben 0·2035 g Substanz 0·1972 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_5S$
	I	II	
C	43·33	43·37	44·44
H	3·96	3·67	3·7
OCH_3	12·79	—	14·36

Bei der Titration brauchten 0·2675 g Substanz $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet
In der Kälte	12·13	12·38 cm^3
Im ganzen	24·39	24·76

Die schlecht stimmenden Analysenzahlen sind wohl darauf zurückzuführen, dass sich die Feuchtigkeit nicht vollkommen entfernen lässt.

Diese Estersäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in heißem Benzol und Äther. Sie ist außerordentlich hygroskopisch und bildet beim Stehen an der Luft freie Säure zurück.

Die isomere α -Estersäure konnte nur bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures oder neutrales Silbersalz erhalten werden. Rein schmilzt sie bei 139 bis 140°, ist nicht hygroskopisch, lässt sich leicht von Feuchtigkeit befreien und ist in Äther, Alkohol und heißem Benzol leicht löslich, fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

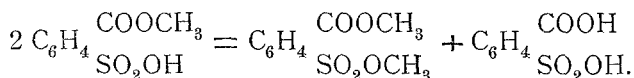
0·1908 g Substanz gaben 0·3148 g CO₂ und 0·0643 g H₂O.

0·2000 g Substanz gaben 0·217 g AgJ (Methoxylbestimmung).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ S
C.....	44·99	44·44
H.....	3·7	3·7
OCH ₃	14·32	14·36

Beide Estersäuren zeigen die Eigenschaft, bei der Destillation im Vacuum theilweise in Neutralester überzugehen. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:



Der Schmelzpunkt des aus der β -Estersäure gewonnenen Neutralesters lag bei 32°.

Aus einer wässrigen Lösung der β -Estersäure lässt sich mit concentrirter Kochsalzlösung das Natriumsalz ausfällen. Das Salz war durch etwas Chlornatrium verunreinigt; aber immerhin zeigte die Titration, dass das Natronsalz der Estersäure vorlag.

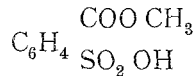
0·2522 g Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, brauchten beim Kochen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₅ SNa
$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.....	11·1	10·6 cm ³

Aus den oben geschilderten Eigenschaften der beiden Estersäuren und aus folgender Überlegung kann man ihre **Constitution** ableiten:

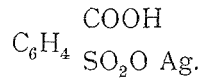
1. Benzolsulfosäure bildet mit Alkohol keinen Ester. Aus Sulfobenzoesäure wird mit Alkohol ein Ester vom Schmelzpunkte 65 bis 67° erhalten, der in kaltem Wasser leicht löslich ist, wie im allgemeinen alle Körper mit freier Sulfogruppe.

Also wahrscheinlich

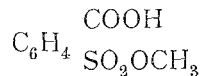


2. Sulfosäureester werden leicht durch Alkohol unter Ätherbildung verseift. Man erhält also aus dem Silbersalz und Jodmethyl bei Gegenwart von Alkohol nur die Estersäure vom Schmelzpunkte 65 bis 67°.

3. Aus Silbersalz und Jodmethyl allein erhält man eine Estersäure vom Schmelzpunkte 139 bis 140°, die in Wasser schwer löslich ist, wie im allgemeinen Sulfosäureester. Diese Estersäure konnte bei Gegenwart von Alkohol nicht erhalten werden. Dagegen erhält man sie durch directe Umsetzung des sauren Silbersalzes mit Jodmethyl. Dieses Silbersalz kann bei der stark sauren Natur der Sulfogruppe keine andere Constitution besitzen als



Das Methyl wird also in die Stellung



eingetreten sein.

4. Aus der Estersäure vom Schmelzpunkte 65° lässt sich mit Kochsalz das Natriumsalz aussalzen, eine charakteristische Reaction der freien Sulfogruppe.

5. Aus dem Neutralester lässt sich durch Kochen mit Alkohol die Estersäure vom Schmelzpunkte 65° darstellen.

Da die angeführten Gründe für die Constitution der beiden Estersäuren genügend beweisend erschienen, wurde von einem directen Constitutionsbeweis abgesehen.

Einwirkung von Alkohol auf die Säure.

10 g Säure wurden mit 100 g absolutem Methyalkohol zwölf Stunden gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach dem vollständigen Abdunsten des Alkohols fällt unveränderte freie Säure aus, die von dem zurückbleibenden Sirup abgesaugt werden kann. Da dieser Sirup nicht erstarrte, wurde er mit Äther, in dem er sich nicht löst, geschüttelt und der Äther entfernt. Der Rückstand erstarrte nun im Vacuum zu einer krystallinischen weißen Masse. Zur Reinigung wurde diese mit Äther am Wasserbade gekocht. Dabei bilden sich zwei flüssige Schichten. Der Äther kann abgegossen werden und enthält etwas freie Säure. Nachdem diese Procedur einigemal wiederholt war, blieb der Schmelzpunkt des in Äther Unlöslichen auf 60 bis 65°. Die Titration zeigte, dass die Substanz β -Estersäure war.

0.247 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	12.5	11.44 cm^3
Im ganzen	23.2	22.88

Ausbeute 8 g Estersäure. 2 g freie Säure wurden zurückgewonnen.

Der gleiche Reactionsverlauf trat bei Gegenwart von Chlorwasserstoff ein.

20 g Natriumsalz wurden mit 100 g absolutem Methyalkohol übergossen und zuerst ohne Erwärmen, später bei Wasserbadtemperatur fünf Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Darauf wurde der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der zurückbleibende Sirup von ungelöstem Kochsalz durch Absaugen getrennt, dann durch Stehen über Schwefelsäure vom Rest des Alkohols befreit. Der nach dem Reinigen mit Äther krystallinisch erstarrte Rückstand zeigte constant den Schmelzpunkt $65\frac{1}{2}$ bis 67°.

Die mit dieser Probe ausgeführte Titration wurde bereits bei der Beschreibung der β -Estersäure mitgeteilt.

Einwirkung von Alkohol auf die Chloride.

Entsprechend der Angabe Limpricht's und v. Uslar's, dass aus dem neutralen Chlorid der *m*-Sulfobenzoesäure sich der Diäthylester mit Alkohol darstellen lässt, versuchten wir, in ähnlicher Weise den Dimethylester darzustellen. Wir konnten aber das Dichlorid nach ihren Angaben nicht erhalten. Dass Limpricht und v. Uslar das Dichlorid in Händen hatten, kann nicht bezweifelt werden; denn sie haben es vollständig analysiert und in das Diamid übergeführt. Auch Kafka¹ hat das Dichlorid mit Phosphorpentachlorid dargestellt. Jedenfalls ist das Dichlorid gegen Wasser empfindlicher, als man nach den vorliegenden Angaben vermuthen sollte. Wir konnten es zwar auf einem anderen Wege darstellen; dagegen haben wir bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz oder auf die freie Säure nur das auch von Limpricht und v. Uslar beschriebene Semichlorid erhalten. Schon einige Minuten nach dem Eintragen des Reactionsproductes in Wasser begann das Öl zu krystallisieren. Vielleicht rührt unser Misserfolg daher, dass wir mit kleinen Substanzmengen gearbeitet haben; da in diesem Falle die Berührungsfläche zwischen Chlorid und Wasser im Verhältnisse zur Masse groß ist, wird die Einwirkung des Wassers rascher verlaufen als bei großen Substanzmengen. Die Bildung von Semichlorid hat unter ähnlichen Umständen auch Böttinger² an einer Sulfo-*p*-brombenzoesäure beobachtet.

Vom **Semichlorid** geben Limpricht und v. Uslar an, dass es sehr leicht schmilzt, während wir gefunden haben, dass es sich aus Benzol gut umkrystallisieren lässt und dann den constanten Schmelzpunkt 133 bis 134° zeigt.

Die Analyse ergab:

0·6178 g Substanz gaben 0·4062 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4SCl$
Cl	16·2	16·09

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 24, 797 (1891).

² Lieb. Ann., 191, 6 (1878).

Bei der Einwirkung von Alkohol auf dieses Semichlorid entstand ebenfalls β -Estersäure.

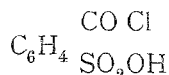
10 g Semichlorid wurden mit 100 g absolutem Methylalkohol sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert, der Rückstand zum Erstarren gebracht und einigemal mit heißem Äther gereinigt. Schmelzpunkt 65 bis 67°.

0·1580 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

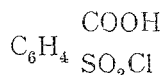
	Gefunden	Berechnet
In der Kälte	6·6	7·3 <i>cm</i> ³
Im ganzen	13·5	14·6

Eine Wiederholung des Versuches bei Zimmertemperatur ergab ebenfalls die Bildung derselben Estersäure.

Auf Grund dieser Reaction könnte man versucht sein, dem Semichlorid die Formel



zuzuschreiben. Seine Löslichkeit in Benzol aber und insbesondere seine Schwerlöslichkeit in Wasser nöthigen dazu, ihm die Formel



zu ertheilen. Seine Überführung in die β -Estersäure ist dann so aufzufassen, dass zunächst das Sulfochlorid in den Ester der Sulfosäure übergeht, letzterer aber durch den Methylalkohol verseift und endlich das Carboxyl der entstandenen freien Säure verestert wurde.¹

¹ C. Böttiger gibt an, dass das Dichlorid der Sulfo-*p*-brombenzoesäure mit alkoholischem Ammoniak den *p*-Brombenzamid-sulfonsäureester gibt (Ber., 28, Rf. 990 [1895]). Ebenso schreibt er einer aus dem Semichlorid dieser Sulfosäure entstehenden Estersäure die Constitution eines Sulfonsäureesters zu (Lieb. Ann., 191, 19, 28). Wenn auch die Möglichkeit besteht, dass bei genügend niedriger Temperatur auf diesem Wege Sulfonsäureester entstehen kann, so sind doch die von Böttiger angenommenen Constitutionformeln nicht sichergestellt.

Wie schon erwähnt, gelang es uns nicht, das **Sulfobenzoylchlorid** mittels Phosphorpentachlorid darzustellen. Dagegen wurde nach der von Hans Meyer¹ empfohlenen Methode mit Thionylchlorid ein Körper erhalten, der zwar sehr leicht zersetzlich und besonders gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich war, dessen Analysen aber doch ungefähr auf Sulfobenzoylchlorid stimmten.

10 g Säure wurden mit 50 g Thionylchlorid am Wasserbade fünf Stunden erhitzt, das Thionylchlorid im Vacuum abdestilliert und der Rückstand durch Filtrieren über Glaswolle von Verunreinigungen befreit. Das erhaltene Öl ist zum größten Theile Dichlorid, zersetzt sich aber auch über Schwefelsäure im Vacuum leicht zu Semichlorid, wie die Analysen zeigen.

Zur Chlorbestimmung wurden 0·397 g Substanz in heißer Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Es wurden 0·4243 g Chlorsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_3SCl_2$
Cl	26·4	29·7

Dagegen gab die Analyse der Substanz, nachdem dieselbe einige Tage im Vacuum gestanden war:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_7H_4O_3SCl_2$	$C_7H_5O_4SCl$
Cl	19·2	29·7	16·1

Wie man sieht, war schon fast vollständige Zersetzung eingetreten.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die analysierten Öle noch etwas Thionylchlorid enthielten, wurden gewogene Proben davon in Sodalösung eingetragen und nach dem Sättigen mit Kohlensäure die gebildete schweflige Säure mit Jod titriert. Rechnet man den Jodverbrauch auf Thionylchlorid um, so ergibt sich, dass von den vorstehend angegebenen

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 415 (1901).

Procentgehalten an Chlor im ersten Falle noch 0·4%, im zweiten Falle 0·2% abzuziehen sind.

Die Angabe Limpricht's, dass das Dichlorid gegen Wasser sehr wenig empfindlich sei, kann nach unseren Erfahrungen nicht bestätigt werden.

Das frisch erhaltene Dichlorid wurde sofort mit der berechneten Menge absoluten Methylalkohols versetzt. Die Mischung erwärmt sich unter Aufschäumen sehr stark und erstarrt nach wenigen Minuten. Das Product ließ sich durch Benzol trennen in die β -Estersäure der *m*-Sulfobenzoesäure (Schmelzpunkt 65 bis 67°) und in einen Körper vom Schmelzpunkte 63 bis 65°, der in überwiegender Menge vorhanden war.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·3130 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·181 g Chlorsilber.

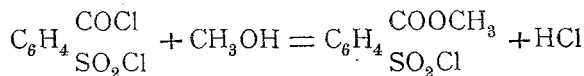
0·1980 g Substanz gaben 0·2940 g CO₂ und 0·0565 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₄ SCl
C	40·42	40·93
H	3·1	2·98
Cl	14·3	15·1

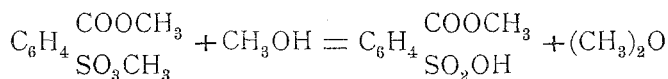
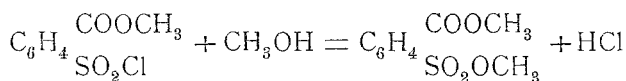
Demnach war die so erhaltene Substanz ein **Esterchlorid** der *m*-Sulfobenzoesäure. Es ist ziemlich beständig, wenig hygroskopisch, leicht löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

Die Bildung von Neutralester konnte bei diesem Versuche nicht nachgewiesen werden. Ein ähnliches Resultat haben auch Kastle¹ bei der *p*-Nitro-*o*-sulfobenzoesäure, sowie Remsen und Dohme² bei der *o*-Sulfobenzoesäure erhalten. Der Reactionsverlauf findet jedenfalls nach folgenden Gleichungen statt:

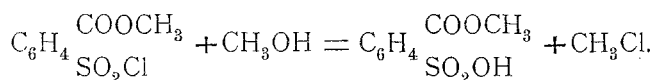


¹ Amer. Chem. Journ., *11*, 181.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., XXII, Rf. 663 (1889); vergl. auch List und Stein, Ber., XXXI, 1659 (1898).



oder



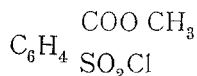
Jedenfalls konnten als Zwischen- und Endproduct nur Esterchlorid und Estersäure gefasst werden. Dass das Methyl wirklich in die Carboxylgruppe eingetreten war, hat die Verseifung des Esterchlorids mit Wasser bewiesen. Bei der constanten Temperatur von 80° wurde dasselbe vom Wasser nicht merklich angegriffen; erhitzt man aber ungefähr 2 g mit 10 cm^3 Wasser einige Zeit am Wasserbade, so bleibt nach dem Abdampfen des Wassers ein sirupartiger Rückstand, der über Schwefelsäure erstarrt. Dieser wurde nun mit Äther ausgekocht. Wäre Estersäure vom Schmelzpunkte 139 bis 140° vorhanden gewesen, hätte sie von Äther gelöst werden müssen. So war aber nur etwas unveränderte Chlorestersäure in den Äther gegangen. Die zurückgebliebene Substanz war dem Schmelzpunkte nach ein Gemisch von Sulfbenzoesäure und Estersäure. Ein Gemisch dieser beiden ist außerordentlich schwer zu trennen. Deshalb begnügten wir uns, nachzuweisen, dass darin wirklich Estersäure vorhanden war. Und zwar konnte dies nur β -Estersäure sein, da die α -Estersäure in Äther sehr leicht löslich ist.

Die Titration des Gemisches gab folgendes Resultat:

0·1347 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$
In der Kälte	9·6	6·2	13·3 cm^3
Im ganzen	12·9	12·4	13·3

Es war also ungefähr zur Hälfte Estersäure vorhanden. Somit war die Constitution des Esterchlorids



bewiesen. Da auch das Semichlorid der *m*-Sulfobenzoesäure als ein Sulfochlorid aufzufassen ist, ist also im Dichlorid die Gruppe COCl sowohl gegen Wasser, als auch gegen Methylalkohol reactionsfähiger als die Gruppe SO₂Cl; das stimmt mit den sonstigen Beobachtungen über die Beständigkeit der Chloride von Carbon- und Sulfosäuren gegen Wasser überein.

Man kann sicher annehmen, dass die Reaction des Dichlorids mit Äthylalkohol ähnlich verläuft. Limpricht und v. UsLAR dürften also auf diesem Wege keinen Diäthylester erhalten haben, zumal sie Erwärmung nicht vermieden.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Salze der *m*-Sulfobenzoesäure.

Zuerst wurde die Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf das neutrale Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure untersucht.

Das neutrale Silbersalz wurde bereits von Fehling,¹ sowie Limpricht und v. UsLAR erhalten.² Es wurde aus der Säure mit feuchtem Silberoxyd dargestellt und krystallisiert aus concentrirten Lösungen in weißen Krusten oder Warzen.

0·5697 g Substanz gaben 0·301 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₄ O ₅ SAg ₂
Ag	52·83	51·9

Es zersetzt sich am Licht und beim Erhitzen über 100° und ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

10 g neutrales Silbersalz wurden mit 20 g Jodmethyl und 20 cm³ absolutem Methylalkohol acht Stunden gekocht. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde abfiltrirt und der Alkohol im Vacuum abdestillirt. Die Titration zeigte, dass das Product fast reine β-Estersäure vom Schmelzpunkte 62 bis 66° war.

¹ Ann. der Pharm., 27, 327 (1838).

² Ann. Chem. Pharm., 106, 49 (1858).

0·2395 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	11·05	11·08 <i>cm</i> ³
Im ganzen	20·49	22·16

Man kann sich die Reaction so erklären, dass zuerst aus dem Silbersalz und Jodmethyl Neutralester gebildet wird, der dann durch die Einwirkung von Alkohol zu Estersäure verseift wird, eine Reaction, die später für den Neutralester auch bewiesen wird.

Um den störenden Einfluss des Alkohols zu eliminieren, wurde folgender Versuch gemacht:

20 g Silbersalz wurden mit 50 g Jodmethyl einige Stunden stehen gelassen, dann acht Stunden gekocht, der Brei mit wasserfreiem Äther extrahiert und das Jodsilber abfiltriert. Nachdem der Äther im Vacuum entfernt war, blieb ein fester weißer Rückstand, der unrein den Schmelzpunkt 115 bis 125° zeigte. Er ließ sich leicht aus Benzol umkrystallisieren und in drei verschiedene Körper trennen, einen in Benzol unlöslichen, der sich als Sulfobenzoesäure erwies, einen in Benzol schwerer und einen leichter löslichen. Der leichter lösliche zeigte die Krystalle und den Schmelzpunkt des Neutralesters (32 bis 33°), während der schwerer lösliche den Schmelzpunkt 139 bis 140° besaß.

Die Analyse gab die bereits bei der Beschreibung der α -Estersäure angeführten Zahlen.

Der Jodsilberrückstand wurde noch mit Wasser gekocht und aus dem Filtrat 5·6 g freie Säure zurückgewonnen.

Die Ausbeute betrug 4·4 g α -Estersäure und 1 g Neutralester.

Die Bildung der α -Estersäure aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl war überraschend und lässt sich wohl auf folgende Weise erklären:

Bei dem oben beschriebenen Versuche wurde die Feuchtigkeit nicht vollkommen ausgeschlossen. Es konnte sich daher etwas Jodwasserstoffsäure bilden, die auf das Silber der schwächeren Säuregruppe, also des Carboxyls einwirkt. Es

bildet sich intermediär das saure Silbersalz der *m*-Sulfobenzoesäure, das Limpricht und v. Uslar beschreiben und das sich dann mit dem Jodmethyl zur Estersäure umsetzt. Thatsächlich wurde durch einen Versuch bei vollkommenem Ausschluss von Feuchtigkeit fast nur Neutralester erhalten. Bei der Einwirkung von 30 g getrocknetem Jodmethyl auf 6 g gut getrocknetes Silbersalz konnten 1·5 g Neutralester und 0·12 g α -Estersäure isoliert werden. Die Trennung geschah durch Benzol.

Eine glattere Bildung der α -Estersäure war daher bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Silbersalz zu erwarten, das schon Limpricht und v. Uslar dargestellt haben. Wir erhielten dasselbe durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge feuchten Silberoxydes.

0·1735 g Substanz gaben 0·064 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_5S Ag$
Ag	36·8	34·9

Durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, lässt es sich fast vollständig von neutralem Silbersalz befreien.

4 g dieses sauren Silbersalzes wurden mit Jodmethyl übergossen und vier Stunden am Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mit Benzol ausgekocht und die Lösung vom Jodsilber filtriert. Nach dem Abdunsten des Benzols blieb ein Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 139 bis 140° der α -Estersäure zeigte. Die Ausbeute betrug 1·8 g.

Die Reaction war also vollkommen im erwarteten Sinne verlaufen.

Andere Bedingungen, unter denen die α -Estersäure entsteht, sind bisher nicht ermittelt worden. Insbesondere konnte bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Natriumsalz die Bildung dieser Estersäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

15 g saures Natriumsalz wurden in drei Portionen mit je 25 g Jodmethyl im Rohre auf 100° sechs Stunden lang erhitzt.

Das Reactionsproduct, mit Äther extrahiert, gibt eine geringe Menge eines Körpers vom Schmelzpunkte 103 bis 108°, der nicht mit einem Ester der *m*-Sulfobenzoesäure identifiziert werden konnte.

Verseifung des Neutralesters.

Um zu zeigen, dass die Eigenschaft der Sulfonsäureester, durch Alkohol unter Bildung von Äthern verseift zu werden, auch beim *m*-Sulfobenzoesäureester erhalten ist, wurde die Einwirkung von Alkohol auf den Neutralester untersucht.

1 g Neutralester wurde mit 10 cm³ absolutem Methanol drei Stunden gekocht, der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit heißem Äther, der nur wenig aufnahm, gereinigt. Der Schmelzpunkt des Rückstandes war 61 bis 63°.

Bei der Titration brauchten 0·2305 g Substanz $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ S
In der Kälte	10·4	10·7 cm ³
Im ganzen	21·8	21·4

Es entsteht also aus dem Neutralester mit Alkohol fast quantitativ β -Estersäure; eine Reaction, die z. B. das Resultat der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz bei Gegenwart von Alkohol vollkommen erklärt.

Die Verseifung des Neutralesters durch Wasser zeigte, dass die veresterte Sulfogruppe gegen Wasser empfindlicher ist als die veresterte Carboxylgruppe. Das steht im Einklange mit der früher mitgetheilten Beobachtung über die Verseifung des Benzolsulfosäureesters durch Wasser.

1·5 g Neutralester wurden mit 10 g Wasser einige Tage in der Kälte stehen gelassen, dann das Wasser im Vacuum abgedunstet. Der Neutralester war unverändert geblieben. Darauf wurde dieselbe Menge mit 10 g Wasser am Wasserbade eingedampft und auch auf diese Weise entstand nur eine geringe Menge Estersäure. Kocht man dagegen zehn Minuten mit Wasser, bis der Ester sich vollkommen löst und dampft dann am Wasserbade ein, so erhält man einen Rückstand, der im Exsiccator

erstarrt und ein Gemenge von fast gleichen Theilen Säure und Estersäure ist.

Bei der Titration brauchten 0·1612 g Substanz $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_8O_5S$	$C_7H_6O_5S$
In der Kälte.....	11·4	7·5	16·0 <i>cm</i> ³
Im ganzen.....	14·6	14·9	16·0

Es konnte nur β -Estersäure (Schmelzpunkt 65 bis 67°) vorhanden sein, da vor der Titration das Gemisch sorgfältig mit Benzol ausgekocht wurde, in dem sich die α -Estersäure leicht löst.

Dieses Verseifungsergebnis stimmt auch mit den Resultaten, die Remsen und Dohme¹ bei der Verseifung des gemischten Esters der *o*-Sulfobenzoesäure erhalten haben.

Da die Bedingungen für die Esterbildung nur auf die charakteristischen Reactionen der Carboxyl- und der Sulfo-Gruppe zurückzuführen sind, so war auch nicht zu erwarten, dass beim Austausche der meta- gegen die para-Stellung die Bedingungen der Esterbildung verändert würden. In der That haben sich bei der *p*-Sulfobenzoesäure ganz analoge Resultate ergeben.

III. *p*-Sulfobenzoesäure.

Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Hart² dargestellt. Um Verunreinigungen nachzuweisen, wurde ein kleiner Theil mit Ätzkali geschmolzen und in Oxybenzoesäure übergeführt. Es konnte aber weder Salicylsäure, noch Kresol nachgewiesen werden.

Neutralester.

Der bequemeren Darstellung halber wurde zuerst der Neutralester mit Dimethylsulfat dargestellt.

10 g Säure wurden mit 50 g Dimethylsulfat acht Stunden gekocht. In Wasser gegossen, schied sich sofort neben öligem

¹ Amer. Chem. Journ., XI, 332.

² Amer. Chem. Journ., I, 342 (1879).

Dimethylsulfat Krystalle ab. Dann wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Lässt man das Gemisch von zurückbleibendem Dimethylsulfat und Neutralester einige Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich schöne weiße Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther nachgewaschen werden können. Sie zeigen den Schmelzpunkt 88 bis 90°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Äther blieb der Schmelzpunkt constant.

Über die Krystallform theilt Herr Dr. K. Hlawatsch Folgendes mit:

»Neutraler Methylester der Benzoe-*p*-sulfosäure.

Die meist tafelförmigen Krystalle gestatteten leider keine nähere krystallographische und optische Untersuchung.

An einem Krystall, der sich optisch als Zwillings erkennen ließ, wurde ein Winkel in der als Prismen gewählten Zone circa 77°30' gemessen (eine der beiden Flächen ist die Tafelfläche), eine Kopffläche gab den Winkel $\varphi = 62^{\circ} 10'$, $\rho = 49^{\circ} 48'$, wobei die Tafelfläche als (010) angesehen ist. Die Substanz dürfte wahrscheinlich triclin sein, der beobachtete Zwillings ahmt monocline Symmetrie nach, wobei die Längsachse als Symmetrieachse aufzufassen wäre. Die Tafeln zeigen nahezu gerade Auslöschung, so dass die Zwillingsnatur obigen Krystalles schwer erkennbar war. Da jedoch die übrigen noch beobachteten, aber sehr schlecht reflectierenden Flächen bedeutende Abweichungen aus dem Zonenverbande zeigten, so wurde schon vor der optischen Untersuchung auf Zwillingsbildung geschlossen. Durch die Tafelfläche ist im convergenten Lichte kein deutliches Interferenzbild erkennbar, die Längsachse scheint eine Achse eines kleineren Brechungsexponenten α' zu sein.«

Man kann auch das Gemisch von Neutralester und Dimethylsulfat mit kaltem Wasser versetzen, dann erstarrt der Ester nach einiger Zeit und kann abgesaugt werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2171 g Substanz gaben 0·3696 g CO₂ und 0·0737 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_5S$
C	46·43	46·9
H	3·77	4·3

0·147 g Substanz brauchten in der Hitze $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

Gefunden	Berechnet
12·57	12·78 <i>cm</i> ³

Der Neutralester bildet schöne weiße Krystallblättchen, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Äther löslich, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Neutralester erhält man auch aus dem neutralen Silbersalz und Jodmethyl.

Das neutrale Silbersalz wurde durch Kochen der Säure mit feuchtem Silberoxyd dargestellt. Es krystallisiert aus kaltem Wasser in weißen Warzen, die sich am Lichte sehr leicht zersetzen, ist nur in sehr viel kaltem Wasser löslich, leicht löslich dagegen in heißem Wasser.

0·1888 g Substanz gaben 0·0993 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_5SAg_2$
Ag	52·5	51·92

12 g dieses Silbersalzes wurden mit 30 g Jodmethyl vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, mit heißem absolutem Äther einigemal extrahiert und vom Jodsilber filtriert. Der Äther wurde im Vacuum abgedunstet und ließ einen Rückstand vom Schmelzpunkte 88 bis 91° zurück.

Da diesmal mit vollkommen trockenem Material gearbeitet wurde, war die fast quantitative Ausbeute an Neutralester (5·5 g) leicht erklärlich. Nur eine kleine Fraction (0·5 g) wurde beim Umkrystallisieren aus Benzol erhalten, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 200° lag, aber wegen der schon früher eintretenden Dunkelfärbung nicht genau bestimmt werden konnte und deren Titrationsresultat es wahrscheinlich machte, dass die Substanz Estersäure sei.

0·0413 g brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte	1·95	1·91 cm^3
Im ganzen	3·75	3·82

α -Estersäure.

Um diese Estersäure in besserer Ausbeute zu erhalten, wurde, wie bei der *m*-Sulfobenzoesäure, das saure Silbersalz mit Jodmethyl in Reaction gebracht.

Das saure Silbersalz, dargestellt durch Kochen der Säure mit der genau berechneten Menge Silberoxyd, krystallisiert in den letzten Fractionen der wässerigen Lösung aus, während die ersten neutrales Silbersalz enthalten. Die Krystalle sind ziemlich groß und durchsichtig, enthalten Krystallwasser, verwittern leicht an der Luft, zersetzen sich aber am Lichte nicht. Sie sind leicht löslich in kaltem Wasser. Da sie schon an der Luft nach kurzer Zeit Wasser verlieren, konnte die Wasserbestimmung nicht genau durchgeführt werden.

0·3231 g Substanz verloren bei 100° 0·0228 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	7·05	8·2

0·285 g Substanz gaben 0·0925 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_5SAg + 1\frac{1}{2}H_2O$
Ag	32·5	32·1

10 g dieses sauren Silbersalzes wurden mit soviel Jodmethyl übergossen, dass das Salz vollkommen damit überdeckt war, und vier Stunden erwärmt. Das Reactionsproduct wurde mehreremale mit heißem Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein weißer Rückstand vom Schmelzpunkte 80 bis 156°. Dieser wurde rasch mit Wasser gewaschen, um *p*-Sulfobenzoesäure zu entfernen, und aus heißem Äther umkrystallisiert. Eine ganz geringe Menge Neutralester konnte

daraus isoliert werden. Die überwiegende Menge zeigte nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 195 bis 196°, ohne sich beim Schmelzen zu zersetzen, während alle unreinen Fractionen unter Zersetzung schmolzen. Aus Äther umkrystallisiert, bildet der Körper kleine weiße Krystalle, ziemlich schwer in heißem Äther, sehr schwer in heißem Benzol löslich, unlöslich in Wasser.

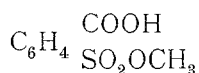
Die Analyse ergab:

0·1440 g Substanz gaben 0·2329 g CO₂ und 0·046 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ S
C	44·11	44·44
H	3·55	3·7

Dieser so erhaltenen Estersäure musste nach der Analogie mit der *m*-Sulfobenzoessäure die Constitution



zugesprochen werden. Sie ist also als *p*-Sulfobenzo- α -methyl-estersäure zu bezeichnen.

β -Estersäure.

Die isomere Estersäure konnte am reinsten und am leichtesten durch Verseifung des Neutralesters durch Alkohol erhalten werden.

2 g Neutralester wurden mit 20 g absolutem Methylalkohol vier Stunden gekocht, der Alkohol im Vacuum entfernt und der Rückstand mit Äther geschüttelt, der den letzten Rest von unverändertem Neutralester aufnahm. Es blieb als hellgelb gefärbter Sirup reine Estersäure zurück, die im Vacuum erstarrte und nach dem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd den Schmelzpunkt 99 bis 100° zeigte.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1443 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ S
In der Kälte	5·9	6·68 cm ³
Im ganzen	12·76	13·36

0·1705 g Substanz gaben 0·2767 g C₂O und 0·0582 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ S
C	44·25	44·44
H	3·8	3·7

Diese β-Estersäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

Ihr Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen einer concentrirten wässerigen Lösung mit Silbernitrat.

0·3272 g Substanz gaben 0·1115 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₇ O ₃ SAg
Ag	34·08	34·4

Das Natriumsalz wurde ebenso dargestellt durch Fällen mit concentrirter Kochsalzlösung.

Dieselbe Estersäure erhielten wir auch noch analog den Resultaten bei der *m*-Sulfobenzoessäure bei folgenden Versuchen:

10 g Säure wurden mit 100 g Methylalkohol acht Stunden gekocht, nach dem Entfernen des Alkoholes der Rückstand mit heißem Äther gereinigt und ein Theil zur Identificierung titriert.

0·0572 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₅ S
In der Kälte.....	2·85	2·65 cm ³
Im ganzen.....	5·45	5·30

Ausbeute: 9·5 g Estersäure.

10 g Säure wurden in 100 g absolutem Methylalkohol gelöst und vier Stunden Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen am Wasserbade eingeleitet. Der Alkohol wurde im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit heißem Äther gereinigt. Die Ausbeute an Estersäure betrug 10·5 g.

Bei der Titration brauchten 0·587 g Substanz $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte.....	26·9	27·2 cm^3
Im ganzen.....	54·7	54·4

7 g neutrales Silbersalz wurden mit 10 g Jodmethyl und 20 g absolutem Methylalkohol sechs Stunden erwärmt, das Jodsilber abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol im Vacuum entfernt. Nach dem Extrahieren mit heißem Äther bleibt wasserlösliche Estersäure zurück, während etwas freie Säure vom Äther gelöst wird.

Bei der Titration brauchten 0·072 g Substanz $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_5S$
In der Kälte.....	3·1	3·3 cm^3
Im ganzen.....	6·6	6·6

Das saure Natriumsalz, im Rohre mit Jodmethyl auf 150° erhitzt, reagiert gar nicht.

Dieses saure Natriumsalz, durch Ausfällen einer Säurelösung mit concentrirter Kochsalzlösung erhalten, gab beim Umkrystallisieren aus Wasser schöne, glasglänzende, beständige Krystalle, über die Herr Dr. K. Hlawatsch Folgendes mittheilt:

»Krystallform des sauren parabenzoesulfosauren Natrons.

Die Krystalle sind meist säulenförmig entwickelt und ihre Längsaxe für die Messung als Prismenzone gewählt.

Zur Rechnung wurden die Messungen an zehn der besten Krystalle verwendet, von denen einer auf beiden Seiten gut entwickelt war und darum auf beiden Seiten gemessen wurde. Im ganzen resultieren also 11 Messungsreihen, deren Durchschnittsresultate in folgender Tabelle, verglichen mit den berechneten Werten wiedergegeben sind. Die zur Rechnung einbezogenen Flächen sind mit * bezeichnet. Aus den Werten der Prismenzone, für die $\rho = 90^\circ$ anzunehmen ist, wurde durch

Abgleichung $\frac{p_0}{q_0}$ und ν berechnet, aus den Werten der beiden häufigsten, größten und relativ besten Kopfflächen unter Zuhilfenahme der Resultate der Prismenzone die Werte p_0, q_0, λ, μ und die Hilfselemente $x_0, y_0, d, \varphi_0, \rho_0$.

Krystallsystem: Triklin, pinakoidale Classe.

a	α	p_0	λ	x_0	d
0·6724	87° 50·9'	0·5013	92° 00' 28"	-0·03557	0·04993
b	β	q_0	μ	y_0	δ
1	92° 02·3'	0·3371	88° 06' 52"	-0·03504	134° 34·3'
c	γ	r_0	ν	h	—
0·3364	94° 16·5'	1	85° 47' 48"	0·99875	

Nummer	Buchstabe	Symbol		Gemessene Winkel		Berechnete		Mittlerer Fehler		Anzahl der beobachteten Flächen
		Gold-schmidt	Miller	φ	ρ	φ	ρ			
1	*b	0∞	010	00°00'	89°58'	00°00'	90°00'	Ausgangspunkt	04'	22
2	*a	∞0	100	85°44·5'	89°59½'	85°47·8'	90°00'	9'	1'	21
3	c	0	001	128°54'	2°38'	134°34·3'	2°51·7'	—	—	1
4	*m	∞	110	53°15'	89°59'	53°10·6'	90°00'	4½'	1'	21
5	*n	∞∞	110	121°02'	90°00'	120°57·6'	90°00'	5'	1'	17
6	l	∞2	120	142°03'	89°59'	141°53·5'	90°00'	18'	1'	7
7	p	1	111	56°16'	32°43'	57°40·9'	32°23·6'	—	—	2
8	*o	11	111	122°01½'	32°19½'	122°03½'	32°19·2'	12'	6½'	11
9	s	1	111	-130°23'	32°11'	-131°21·8'	31°46·6'	—	—	1
10	*r	11	111	60°18'	+28°10½'	60°15·5'	28°10·1'	7½'	20'	9
11	p	$\frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (?)	114	67°30'	5°55'	-65°52·7'	5°36·2'	zw. 64°48' und 73°07'	7°40' bis 3°07'	3(?)

Gerechnete Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Winkel	Buchstabe	Symbol	Winkel
$a : b$	100 : 010	85°47·8'	$c : o$	001 : $\bar{1}\bar{1}1$	29°52'
$b : c$	010 : 001	92°00·5'	$c : s$	001 : $\bar{1}\bar{1}1$	32°05·8'
$a : c$	100 : 001	88°06·9'	$c : r$	001 : $\bar{1}11$	30°56·5'
$b : m$	010 : 110	53°10·6'	$a : p$	100 : 111	61°48·1'
$\bar{b} : n$	0 $\bar{1}0$: $\bar{1}\bar{1}0$	59°02·4'	$a : o$	100 : $\bar{1}\bar{1}1$	64°49'
$b : p$	010 : 111	73°21·4'	$\bar{a} : s$	$\bar{1}00$: $\bar{1}\bar{1}1$	65°11·1'
$\bar{b} : o$	0 $\bar{1}0$: $\bar{1}\bar{1}1$	73°30·9'	$\bar{a} : r$	$\bar{1}00$: $\bar{1}11$	66°56·7'
$\bar{b} : s$	0 $\bar{1}0$: $\bar{1}\bar{1}1$	69°38·1'	$m : o$	110 : $\bar{1}\bar{1}1$	78°53·6'
$b : r$	010 : $\bar{1}11$	76°27·4'	$p : n$	111 : $\bar{1}\bar{1}0$	78°03·6'
$c : n$	001 : $\bar{1}\bar{1}0$	87°18·1'	$r : \bar{m}$	$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}0$	79°10·7'
$c : m$	001 : 110	89°34·4'	$s : \bar{n}$	$\bar{1}\bar{1}1$: $\bar{1}10$	80°47·9'
$c : p$	001 : 111	31°40·3'			

Zu diesen Resultaten sei bemerkt: Betrachtet man den Krystall, wie er schematisch in Fig. 2 abgebildet ist, so würde man zunächst o als Basis, n als vorderes Pinakoid ansehen. In der gewählten Aufstellung tritt jedoch die Annäherung an höhere Symmetrie (monosymmetrisch) besser hervor, die Fläche l erhält einen einfacheren Index. Um die bei dem monoklinen System übliche Aufstellung zu erhalten, müssten die Axen b und c vertauscht werden; allein dies widerspricht nicht nur in crasser Weise der Gewohnheit, die längste Axe als b zu nehmen, sondern sie beeinträchtigt auch die Übersichtlichkeit der Flächenvertheilung. Auch die unten zu besprechenden optischen Verhältnisse unterstützen diese Aufstellung nicht.

Der Index der Fläche ρ ist unsicher. Die Fläche ist stets sehr schmal, das Signal stark verzerrt und zerstreut, nur mit Verkleinerung einstellbar. Die einzelnen Messungen können ebensogut auch drei verschiedenen Flächen angehören, welche den Indices $\frac{\bar{1}}{3} \frac{1}{3}$, $\frac{\bar{1}}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6} \frac{1}{6}$ entsprechen, was auf eine weitgehende Complication hindeutet, wie sie ja in der Nähe

der Pinakoide nicht selten ist. Die Basis c ist an keinem Krystall ausgebildet; die Messung bezieht sich auf eine Bruchfläche, auf der Andeutungen einer Spaltbarkeit nach c zu sehen waren, daher auch die sehr schlechte Übereinstimmung mit der Rechnung.

Den Habitus der Krystalle gibt Fig. 2; Fig. 1 ist die stereographische Projection.

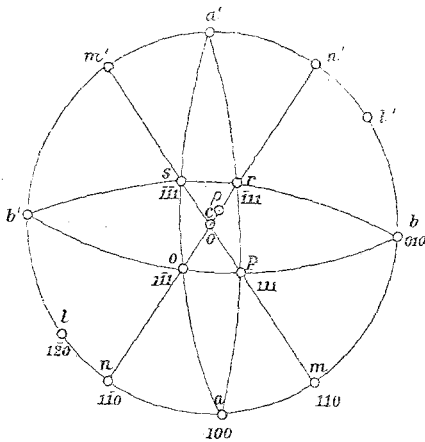


Fig. 1.

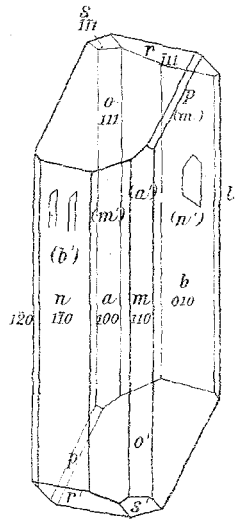


Fig. 2.

Unter den Krystallen, die gemessen wurden, befand sich auch ein Zwilling. Derselbe ist charakterisiert dadurch, dass die Verticalaxen der beiden Individuen einen Winkel von circa 80° miteinander bilden; die Fläche m ist beiden angenähert gemeinsam. Da die Enden der Krystalle nicht genau parallel den Theilen an der Verwachsungsstelle waren, so konnte das Zwillingsgesetz nicht mit Sicherheit erkannt werden; die Construction¹ führte auf eine Fläche $(\bar{3}62)$ als Zwillingsebene. Die Messungen wurden wie die vorigen am Goldschmidt'schen Goniometer ausgeführt.

¹ V. Goldschmidt, Über Projection, S. 77, Aufg. 83. Berlin. Springer, 1888.

Physikalisches Verhalten.

Einige der Krystalle zeigen auf den Flächen n ($1\bar{1}0$) Ätzfiguren in Form länglicher Striche, auf b (010) solche in Form von halb abgeschnittenen Sechsecken (siehe Fig. 2). Die ersteren finden sich in der Regel auf beiden Flächen ($1\bar{1}0$) und ($\bar{1}10$) in gleicher Weise, letztere häufig nur auf der einen Fläche, während auf der anderen krumme Wachsthumslinien sich zeigen. Da b aber diejenige Fläche ist, auf der die Krystalle meist aufliegen, so dürfte dies der Grund jener Asymmetrie sein. In der That fand sich auch auf einer solchen Fläche eine vereinzelte Ätzfigur, die mit jenen der Gegenfläche identisch ist.

Spaltbar sind die Krystalle deutlich nach a (100); Spuren einer Spaltbarkeit nach c (001), wurden, wie oben bemerkt, am Goniometer constatirt.

Die optische Untersuchung ließ sich nicht so weit durchführen als beim meta-benzoësulfosauren Natron. Spaltblättchen nach a zeigen eine Auslöschungsschiefe gegen c von circa 8° ; sie sind jedoch zu unvollkommen, um eine weitere Untersuchung zuzulassen. Die Doppelbrechung ist sehr stark, weshalb versucht wurde, durch Umkrystallisieren aus Wasser dünnere Kryställchen zu erhalten. Dabei wurde beobachtet, dass beim Krystallisieren aus reinem Wasser neben einzelnen Nadeln des hier beschriebenen Salzes der Mehrzahl nach ziemlich gut rechtwinkelige, tafelförmige Krystalle anschießen, die \perp auf ihre Fläche eine $+$ Bissectrix mit ziemlich großem Axenwinkel und bedeutend schwächerer Doppelbrechung austreten lassen. Dieses Verhalten ähnelt sehr jenem des neutralen Salzes, dessen Krystalle leider nicht messbar waren. Bei Zusatz von NaCl krystallisierte das saure Salz in kleinen Nadeln und Tafeln nach b vorwiegend aus (Orientierung nach den ebenen Winkeln der Kanten). Diese Kryställchen zeigen hohe Interferenzfarben. Sie besitzen eine Auslöschung $a' : c =$ circa 19° im spitzen Winkel $bm : bo$; die Flächennormale scheint in der Umgebung der optischen Normale zu liegen.

Die Fläche n ($1\bar{1}0$) zeigt fast gerade Auslöschung. Außerhalb des Gesichtsfeldes tritt eine Bissectrix aus; die Trace der Axenebene ist ungefähr parallel der Längsrichtung. Schneidet

man Stückchen angenähert \perp auf die Prismenzone, so bekommt man in einzelnen Fällen (je nach der Bruchfläche) eine schief austretende optische Axe oder, ebenfalls sehr schief, eine Mittellinie. Die Orientierung ist bei den so erhaltenen Präparaten nicht erkennbar; der optische Charakter der Bissectrix soll nach den Beobachtungen auf (010) negativ sein.«

Verseifung des Neutralesters durch Wasser.

Auch bei der Halbverseifung des *p*-Sulfobenzoesäure-dimethylesters wurden der *m*-Sulfobenzoesäurereihe analoge Resultate erhalten. Nur ist der Neutralester der *p*-Sulfobenzoesäure noch beständiger gegen kaltes Wasser als der der isomeren *m*-Säure.

2 g Neutralester wurden mit 10 cm³ Wasser zehn Minuten gekocht und das Wasser im Vacuum abgedunstet. Der Rückstand gab an Äther bei wiederholtem Auskochen nur sehr wenig Substanz ab, die überdies mit dem unlöslichen identisch zu sein schien.

Das in Äther Unlösliche war dem Schmelzpunkte nach ein Gemisch von Säure und Estersäure. Da dieses Gemisch mit Äther ausgekocht war, konnte diese Estersäure nur β -Estersäure sein.

0·1128 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_8O_5S$	$C_7H_6O_5S$
In der Kälte.....	7·1	5·2	11·2 cm ³
Im ganzen	10·6	10·4	11·2

Vergleich mit der Veresterung der *m*-Sulfobenzoesäure.

Die Ergebnisse bei der Esterification der *p*-Sulfobenzoesäure waren, wie durch die obigen Versuche bewiesen wurde, vollkommen mit denen der *m*-Sulfobenzoesäurereihe übereinstimmend.

Dagegen zeigen die sauren und Neutralester in ihren Löslichkeitsverhältnissen einige Unterschiede, die in folgender Tabelle zum Ausdrucke kommen:

	<i>p</i> -Sulfobenzoesäure			<i>m</i> -Sulfobenzoesäure		
	Neutral- ester	β -Ester- säure	α -Ester- säure	Neutral- ester	β -Ester- säure	α -Ester- säure
Wasser	unl.	ll.	unl.	unl.	ll.	unl.
Alkohol	wl.	ll.	l.	ll.	ll.	l.
Äther	l.	unl.	wl.	ll.	unl.	ll.
Benzol	warm ll.	unl.	wl.	warm ll.	unl.	warm ll.
Chloroform ..	l.	swl.	wl.	ll.	wl.	warm ll.

Es bedeutet »ll.« leicht löslich, »l.« löslich, »wl.« wenig löslich.

Die Schmelzpunkte der Ester der *p*-Sulfobenzoesäure sind durchwegs höher als die der entsprechenden *m*-Verbindungen, entsprechend der in den meisten Fällen geltenden Regel, dass die *p*-Verbindung den höchsten Schmelzpunkt besitzt.

IV: *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure.

Um den Einfluss von negativierenden Substituenten auf die Esterbildung zu beobachten, wurde auch die Esterificierung der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure unternommen.

Diese Säure, die Hart¹ durch Sulfurieren und darauffolgende Oxydation von *o*-Nitrotoluol erhalten hat, wurde aus der *p*-Toluolsulfosäure dargestellt. Bek² hat nachgewiesen, dass sowohl durch Nitrieren der *p*-Toluolsulfosäure, als auch durch Sulfurieren des *o*-Nitrotoluols in der Hauptmenge die gleiche Säure entsteht, die also nur die Constitution einer *o*-Nitro-*p*-toluolsulfosäure besitzen kann. Durch Oxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat und Reinigung des sauren Kalisalzes der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure nach Hart haben wir reines Ausgangsmaterial erhalten.

¹ Amer. Chem. Journ., I, 352 (1879).

² Zeitschr. für Chemie, 1869, 210; siehe auch Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm., 155, 19 (1870); Hart, Amer. chem. Journ., I, 353 (1879).

Das saure Kalisalz krystallisiert aus salzsaurer Lösung in schönen, sehr langen Säulen.

Die freie Säure scheint nicht sehr beständig zu sein, da schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade und bei den meisten Reactionen ein schwacher Geruch nach Stickoxyden auftritt.

o-Nitro-*p*-sulfobenzoesäuredimethylester.

10g Säure wurden mit 20g Dimethylsulfat acht Stunden im Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert aus dem öligen Rückstande bei Temperaturen unter 0° oder beim Stehen mit Wasser Neutralester in schönen weißen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol constant den Schmelzpunkt 86 bis 87° zeigen. Über ihre Krystallform theilt Herr Dr. K. Hlawatsch Folgendes mit:

»Neutraler Methylester der Ortho-nitro-para-Sulfobenzoesäure.

Von den Krystallen wurden acht gemessen und aus den Messungen durch Ausgleich der Coordinaten x und y ¹ der verschiedenen Kopfflächen einerseits, anderseits des Verhältnisses $\frac{p_0}{q_0}$ die Elemente berechnet.

Die Krystalle sind theils säulenförmig nach der Prismenzone, theils tafelförmig nach einer Prismenfläche entwickelt, wobei jedoch die Längendimension vorwiegt. Ein Krystall war ziemlich isometrisch ausgebildet. Sie sind deutlich spaltbar nach dem Prisma m .

In folgenden Tabellen sind die Elemente, die gemessenen und berechneten Positionswinkel und einige wichtigere berechnete Kantenwinkel zusammengestellt.

Krystallsystem: Monoklin. Classe: Sphenoidisch (?).

¹ V. Goldschmidt, Zeitschr. für Kryst., 1893, XXI, S. 222 und Winkeltabellen, S. 29. Berlin. Jul. Springer, 1897.

Elemente.

$a = 1.1574$	$b = 1$	$c = 0.7748$	$\beta = 97^\circ 50.8'$
$p_0 = 0.6694$	$q_0 = 0.7475$	$\frac{p_0}{q_0} = 0.8722$	$\mu = 82^\circ 09.2'$

Positionswinkel.

Nummer	Buchstabe		Symbol	Anzahl der beobachteten Flächen	φ		Mittlerer Fehler in Minuten	ρ		Mittlerer Fehler in Minuten
	Gold-	Miller			Gemessen	Berechnet		Gemessen	Berechnet	
1	<i>b</i>	∞	010	2	179°46 $\frac{1}{2}'$	180°00'	13 $\frac{1}{2}$	89°53'	90°00'	7
2	<i>c</i>	0	001	7	90°02'	90°00'	14 $\frac{1}{2}$	7°49.5'	7°50.6'	9
3	<i>m</i>	∞	110	32	41°06.2'	41°05.7'	4	90°00'	90°00'	1
4	<i>f</i>	20	201	7	90°06.7'	90°00'	16 $\frac{1}{2}$	56°17'	56°07.3'	9
5	<i>d</i>	10	101	7	90°01.5'	90°00'	51(1)(7)	28°27'	28°16.6'	7 $\frac{1}{2}$ ¹
6	<i>e</i>	20	201	4	89°59.4'	90°00'	5	50°31.9'	50°30.8'	6 $\frac{1}{2}$
7	<i>g</i>	01	011	6	10°04.2'	10°05.2'	5	38°11.7'	38°12.1'	6 $\frac{1}{2}$
8	<i>p</i>	11	111	7	34°47.7'	34°46.3'	14 $\frac{1}{2}$	43°20.8'	43°19.6'	4 $\frac{1}{2}$

Berechnete Kantenwinkel.

Buchstabe	Symbol	Winkel	Buchstabe	Symbol	Winkel
<i>m</i> : <i>m'</i>	110 : 110	97°48.6'	<i>m</i> : <i>g</i>	110 : 011	59°59.4'
<i>m</i> : <i>c</i>	110 : 001	84°51'	<i>m'''</i> : <i>g</i>	110 : 011	67°10.2'
<i>m</i> : <i>f</i>	110 : 201	56°55.5'	<i>c</i> : <i>f</i>	001 : 201	48°16.7'
<i>m'''</i> : <i>d</i>	110 : 101	71°51.4'	<i>c</i> : <i>d</i>	001 : 101	36°07.2'
<i>m'''</i> : <i>e</i>	110 : 201	59°31'	<i>c</i> : <i>e</i>	001 : 201	58°21.4'
<i>m'''</i> : <i>p</i>	110 : 111	49°21.7'	<i>c</i> : <i>g</i>	001 : 011	37°30.4'
<i>m</i> : <i>p</i>	110 : 111	80°21.3'	<i>d</i> : <i>p</i>	101 : 111	34°18.4'

¹ Die Abweichung im Winkel φ beträgt bei den schlechteren Krystallen mehrere Grade; die eingeklammerte Ziffer neben 51 ist der mittlere Fehler der besseren Krystalle.

Fig. 3 gibt die stereographische Projection, Fig. 4 das (idealisierte) Bild der Krystalle. Dabei wurde auf die Zugehörigkeit zur sphenoidischen Classe keine Rücksicht genommen. Die niedrigere Symmetrie gibt sich dadurch zu erkennen, dass an manchen Krystallen das Klinodoma, die Pyramide oder das (im ganzen seltene) Klinopinakoid nur auf einer Seite der Axe *b* auftritt oder auf den beiden Seiten ungleich entwickelt ist. Auch die

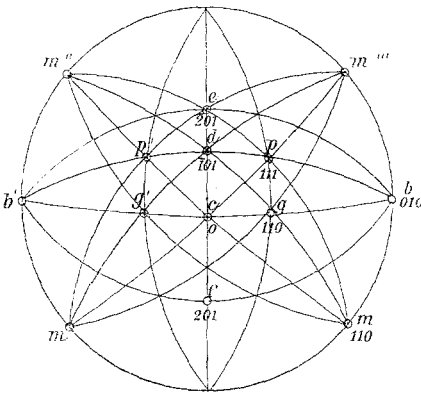


Fig. 3.

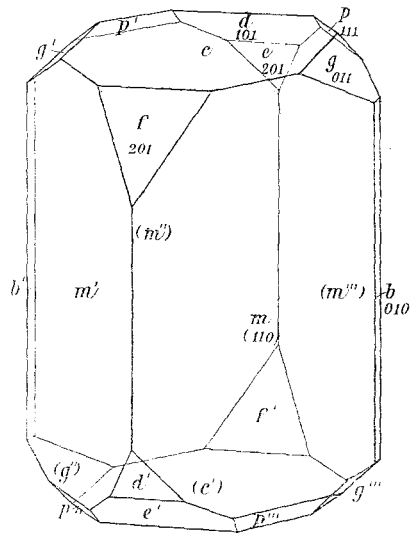


Fig. 4.

Ätzerscheinungen auf den Prismenflächen deuteten darauf hin indem zu beiden Seiten der einen Klinopinakoidfläche deutliche asymmetrische Ätzfiguren zu sehen waren (entsprechend der Drehaxe gestellt), auf den beiden anderen keine. Mit Wasser, in dem die Substanz allerdings nicht sehr leicht löslich zu sein scheint, konnte der Verfasser auch keine Ätzfiguren auf diesen Flächen erzeugen.

Optisch ließ sich die Substanz leider nicht näher untersuchen. Durch *m* konnte im convergenten Lichte keine deutliche Interferenzfigur gesehen werden. Schnitte in der Orthodomenzone misslangen. *m* zeigt eine Auslöschungsrichtung von circa 14° gegen *c*, deren Charakter nicht bestimmt werden konnte, da die nur deutliche Spaltbarkeit nicht gestattete,

genügend dünne Blättchen herzustellen. Die Doppelbrechung ist jedenfalls sehr hoch.«

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1860 *g* Substanz gaben 0·2633 *g* CO₂ und 0·0505 *g* H₂O.

0·3300 *g* Substanz gaben 19·5 *cm*³ Stickstoff bei der Temperatur von 16° und dem Drucke von 741 *mm*.

In 100 Theilen:

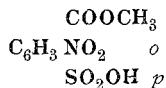
	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₇ NS
C	38·61	39·27
H	3·02	3·27
N	6·72	5·09

0·1092 *g* Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge beim Kochen:

Gefunden	Berechnet
9·1	7·89 <i>cm</i> ³

Der Neutralester ist leicht löslich in Äther und heißem Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Kochen mit Alkohol führt ihn analog den Neutralestern der früher untersuchten Sulfobenzoesäuren in Estersäure über.

o-Nitro-*p*-sulfobenzoe- β -methylestersäure.



1 *g* Neutralester wurde mit 10 *g* absolutem Methylalkohol acht Stunden gekocht und der Alkohol im Vacuum verdunstet. Der sirupöse Rückstand wurde zur Entfernung von unverändertem Neutralester mit Äther gewaschen und im Vacuum nach einigen Tagen zum Erstarren gebracht. Das strahlig krystallinische Erstarrungsproduct zeigte den Schmelzpunkt 95 bis 97°.

Obwohl die Substanz im Vacuum über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz gebracht wurde, ließ sich nicht alles Wasser entfernen. Die Verbrennung stimmt auf C₈H₇O₇SN + 2 H₂O.

0·2027 g Substanz gaben 0·2395 g CO₂ und 0·0693 g H₂O.

0·1744 g Substanz gaben 0·2020 g CO₂ und 0·0545 g H₂O.

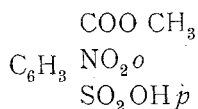
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
C	32·22	31·59	32·3
H	3·8	3·47	3·7

0·065 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₈ H ₇ O ₇ SN	C ₈ H ₇ O ₇ SN+2H ₂ O
In der Kälte	2·4	2·49	2·19 cm ³
Im ganzen	5·3	4·98	4·38

Diese Estersäure ist ziemlich hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und fast gar nicht in Benzol. Ihre Constitution als



lässt sich ebenso begründen wie bei der Estersäure der *m*-Sulfobenzoesäure.

Sie kann auch durch bloße Einwirkung von Alkohol auf die freie Säure erhalten werden.

3g Säure wurden mit 50g absolutem Methylalkohol acht Stunden gekocht. Nach vollkommener Entfernung des Alkohols über Schwefelsäure scheidet sich etwas freie Säure aus, während die Estersäure als Sirup zurückbleibt, der erst im Vacuum erstarrt.

Titration: 0·057 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₈ H ₇ O ₇ NS	C ₈ H ₇ O ₇ SN+2H ₂ O
In der Kälte	2·3	2·18	1·92 cm ³
Im ganzen	4·6	4·37	3·84

***o*-Nitro-*p*-sulfobenzoe- α -methylestersäure.**

Um die isomere Estersäure zu erhalten, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Silbersalz der *o*-Nitro-*p*-sulfobenzoesäure untersucht.

Das saure Silbersalz lässt sich leicht darstellen durch Kochen der freien Säure mit der berechneten Menge feuchten Silberoxydes. Zur Reinigung kann man es aus wenig Wasser umkrystallisieren.

0·206 g Substanz gaben 0·0808 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_7SNAg$
Ag	25·52	30·51

4 g dieses Salzes wurden mit Jodmethyl übergossen. Es trat zwar keine heftige Reaction, aber starke Jodausscheidung ein, die wohl auf den Einfluss der Nitrogruppe zurückzuführen ist. Deshalb musste auf ein Erwärmen des Gemisches verzichtet werden. Nach 24 Stunden wurde es mit Benzol ausgekocht und die durch Jod stark gefärbte Benzollösung mit wenig concentrirter Schwefligsäurelösung entfärbt. Nach dem Abdunsten des Benzols blieb ein Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel den Schmelzpunkt 140 bis 142° zeigte. Die unreinen Fractionen schmolzen unter Zersetzung.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

0·1244 g Substanz gaben 0·1662 g CO_2 und 0·033 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_7SN$
C	36·43	36·78
H	2·70	2·68

Diese α -Estersäure ist ziemlich leicht in Äther und heißem Benzol löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verseifung des Neutralesters durch Wasser.

Die Verseifung des Neutralesters durch Wasser verlief glatter als bei den nicht substituierten Sulfbenzoesäuren.

2 g Neutralester wurden mit 10 g Wasser bis zum vollständigen Verschwinden des öligen Esters gekocht. Die Lösung

wurde im Vacuum von Wasser befreit und mit Äther geschüttelt. Dieser nahm nur eine sehr geringe Menge unveränderten Neutralesters auf, während die wasserlösliche Hauptmenge vom Schmelzpunkte 90 bis 94° bei der Titration sich als fast reine β -Estersäure erwies.

0·101 g Substanz brauchten $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_7O_7SN$	$C_8H_7O_7SN + 2H_2O$
In der Kälte.....	3·85	3·87	3·40 <i>cm</i> ³
Im ganzen.....	7·65	7·74	6·8

V. Schlussbemerkungen.

Über die Bildung der isomeren Estersäuren von Sulfobenzoesäuren lässt sich allgemein sagen, dass sie in der Hauptsache durch die spezifische Verschiedenheit der Sulfo- und der Carboxylgruppe (insbesondere durch die verschiedene Beständigkeit der betreffenden Ester und Chloride gegen Wasser und Alkohol) bestimmt wird, wie dies ja auch zu erwarten war.¹ Die Einwirkung von Jodmethyl auf saure Salze, deren Ergebnis nicht unter diesem Gesichtspunkte vorhersehbar war, fügt sich der von Wegscheider² aufgestellten Regel, dass bei dieser Reaction die stärker saure Gruppe verestert wird. Es ist dies die einzige bisher aufgefundene Reaction, welche die an der Sulfogruppe veresterte Estersäure liefert. Die Einwirkung von Alkohol auf die Anhydride von Sulfo-carbonsäuren, welche an unserem Versuchsmateriale nicht untersucht werden konnte, muss mindestens bei höheren Temperaturen wegen der Unbeständigkeit der Sulfosäureester gegen Alkohole zu den Estersäuren mit freier Sulfogruppe führen, wenn auch vielleicht als Zwischenproducte die isomeren Estersäuren entstehen. Mit

¹ Es soll übrigens die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden, dass durch geeignete Versuchsbedingungen, insbesondere bei niederen Temperaturen, der Einfluss der Einwirkung von Alkohol auf Sulfonsäureester zurückgedrängt und dadurch ein anderer Reactionsverlauf erreicht werden kann.

² Monatshefte für Chemie, XVI, 133 (1895); XVIII, 630, 632 (1897).

dieser Annahme steht die Beobachtung von M. Druck Schon¹
im Einklange.

Zum Schlusse erlauben wir uns, Herrn Dr. K. Hlawatsch
für die Ausführung der im vorstehenden mitgetheilten krystallo-
graphischen Untersuchungen unseren besten Dank zu sagen.

¹ Chem. Centralblatt, 1898, I, 1105.
