von schwefligsaurem Silber mit Jodäthyl. 151 Grm. des gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes wurden mit 165 Grm. C_2H_5J übergossen. Das Gemenge blieb einige Zeit in der Kälte stehen, dann wurde reiner Aether zugegeben und 4 bis 5 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Die ätherische Lösung verdunstet hinterliefs ein bei 200^0 bis 215^0 siedendes Oel, das nach einigen Fraktionirungen constant zwischen 205^0 und 208^0 überging (Carius giebt den Siedepunkt zu $207,5^0$ an). Ausbeute: 30 Grm. C_2H_5 . SO_2 . OC_2H_5 . 0,2695 Grm. gaben 0,4495 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
S	23,2	22,9

Es verdient bemerkt zu werden, dafs man keinen Aether erhält, wenn man das Silbersalz direct mit Jodäthyl ohne Aetherzusatz erhitzt. Es entsteht dabei nur Sulfonsäure. Das Verhalten des Aethers gegen Ammoniak fand ich mit den Angaben von Carius übereinstimmend.

5. Ueber isomere Sulfozimmtsäuren;

von W. Rudnew.

Bei der Bildung von Substitutionsproducten in der aromatischen Reihe wird die Stellung der eintretenden Elemente oder Gruppen wesentlich bedingt durch die Natur der Seitenketten. *Toluol* giebt mit Salpetersäure ein Para- und Orthoderivat, Benzoësäure wesentlich das Meta- mit wenig Orthoderivat. Wird aber das Carboxyl durch eingeschobene Kohlenwasserstoffgruppen vom Kerne entfernt, so hört sein Einfluß auf. Nach Beilstein und Kuhlberg's *) Untersuchungen verhält sich *Aethylbenzol* gegen Salpetersäure wie

*) Diese Annalen 155, 226.

Toluol. In gleicher Weise giebt α -Toluylsäure *) ein Para- und ein Orthonitroderivat und ebenso die Zimmtsäure **). Es war daher vorauszusehen, daß auch die Zimmtsäure, wie das Toluol, zwei Sulfosäuren liefern würde, von denen die eine bei der Oxydation die noch unbekannte Orthosulfobenzoëssäure geben müßte. Meine Vermuthungen haben sich nur zum Theil bestätigt. Die Zimmtsäure liefert allerdings zwei Sulfosäuren, die aber der Para- und Meta Reihe angehören.

Ueber Sulfozimmtsäure liegen bereits einige Angaben vor. Marchand ***) behandelte Zimmtsäure mit Schwefelsäure in der Kälte und erhielt nach dem Eindampfen der mit Baryumcarbonat neutralisirten Lösung das Barytsalz der Sulfozimmtsäure in undeutlichen Krystallen. Das Zinksalz soll besser krystallisiren. Mitscherlich †) beobachtete, daß beim Erwärmen von Zimmtsäure mit englischer Schwefelsäure sich keine Sulfosäure bilde, sondern dieselbe dabei völlig zersetzt werde.

Herzog ††) löste in der Kälte 1 Theil Zimmtsäure in 8 bis 12 Theilen rauchender Schwefelsäure von 1,87 bis 1,92 spec. Gew., verdünnte die klare Lösung mit Wasser und entfernte die freie Schwefelsäure durch genaues Zufügen von Baryumcarbonat. Die Lösung der freien Sulfosäure wurde dann mit basisch-essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Sulfosäure hinterblieb im Exsiccator als eine feste unkrystallinische Masse. Aus Alkohol wurde sie in langen Krystallen mit drei Moleculen

*) Pirogow, diese Annalen **103**, 140 und Radziszewsky, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 648.

) Beilstein u. Kuhlberg, diese Annalen **103, 121.

***) Journal für prakt. Chemie **16**, 60.

†) Journal für prakt. Chemie **22**, 197.

††) Journal für prakt. Chemie **29**, 51.

Wasser erhalten. Herzog stellte auch das neutrale und das saure Barytsalz, die Kalisalze und das Silbersalz dar, doch sind seine Angaben wenig genau.

Reinigung der Zimmtsäure.

Für die Darstellung der Sulfosäure bedarf man einer vollkommen reinen Zimmtsäure. Hängen derselben nur geringe Mengen Harz an, so wird bei der Reaction schweflige Säure entbunden und man erhält eine dunkelbraune Lösung. Zugleich wird die Ausbeute an Sulfosäure erheblich vermindert, namentlich an Metasäure. Das von Beilstein und Kuhlberg *) anempfohlene Verfahren zur Reinigung der rohen Zimmtsäure durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak und Destilliren der wieder gefällten Säure habe ich auf folgende Weise sehr zweckmäfsig vereinfacht. Die rohe Zimmtsäure wird in kochendem *Petroleumäther* (Siedep. 105° bis 130°) gelöst, wobei alle harzigen Beimengungen ungelöst zurückbleiben. Die Löslichkeit der Zimmtsäure in Petroleumäther ist bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutend geringere, so dafs die Lösung beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei geseht. Nach einem nochmaligen Umkrystallisiren aus Petroleumäther ist die Säure völlig rein.

Sulfozimmtsäuren.

Herzog wandte einen unnützen Ueberschufs an Schwefelsäure an. Der Versuch lehrte, dafs auf 1 Theil *reinstér* Zimmtsäure 3,5 Theile rauchender Schwefelsäure (20 pC. Anhydrid enthaltend) genügen. Hält die Säure nur 10 pC. Anhydrid, so sind 5 bis 6 Theile Säure anzuwenden.

60 Grm. fein zerriebene Zimmtsäure wurden allmähig in 200 Grm. rauchende Schwefelsäure (mit 20 pC. SO_3) einge-

*) Diese *Annalen* **168**, 123.

tragen, indem man jedesmal die völlige Lösung der eingetragenen Portion Zimmtsäure abwartete. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei auf 30° bis 40° und gegen Ende der Reaction bemerkt man den Geruch nach schwefliger Säure. Dann setzt man das fünffache Volumen Wasser hinzu, wodurch man eine klare schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhält und entfernt die freie Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt. Von letzterem wird so lange zugesetzt bis die Lösung mit BaCl_2 keinen Niederschlag mehr giebt. 100 Grm. Zimmtsäure geben so 110 Grm. Sulfosäure. Wendet man eine schwächere Schwefelsäure an, so ist die Ausbeute erheblich geringer.

Das Gemenge der Sulfosäuren hält vorzugsweise Parasäure. Eine Trennung beider durch die neutralen Barytsalze ist unzuweckmäfsig, da die Salze schlecht krystallisiren. Die Barytsalze der Parasäure sind sehr schwer löslich in Wasser und deshalb darf die Lösung der rohen Sulfosäuren durch den Barytzusatz nur von der überschüssigen Schwefelsäure befreit werden. Die neutralen Kalksalze verhalten sich ebenso. Die Magnesiasalze bilden einen dicken Syrup, der nicht krystallisirt. Auch die Zinksalze gaben unbefriedigende Resultate. Am zweckmäfsigsten war es, die sauren Barytsalze darzustellen. Obgleich die Löslichkeit beider nicht so sehr verschieden ist, so gestattete doch die auffallend verschiedene Krystallform beider Salze einen sicheren Einblick, namentlich unter dem Mikroskop, in die Reinheit derselben.

Man theilt also die Lösung der freien Sulfosäuren in zwei gleiche Hälften, neutralisirt die eine völlig mit Aetzbaryt und giebt dann die andere Hälfte hinzu. Beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt dann fast die ganze Menge des Salzes der Parasäure. Durch 1- bis 2maliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es völlig rein, in langen Nadeln.

Das Salz der Metasäure krystallisirt in Warzen. Durch Auskochen mit kleinen Mengen Wasser entzieht man ihm

das anhängende Parasalz, hierauf wird es wiederholt aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Parasulfozimmtsäure $C_6H_4(SO_3H) \cdot CH = CH \cdot COOH + 5 H_2O$. Die Lösung des Barytsalzes wurde nahezu mit Schwefelsäure ausgefällt und die Flüssigkeit hierauf auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingeengt. Sie erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch starken Alkohol wurde die freie Säure ausgezogen, vom abgeschiedenen Barytsalz abfiltrirt und die alkoholische Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser, zunächst auf dem Wasserbade concentrirt und dann über Schwefelsäure gestellt. Die freie Säure ätherificirt sich sehr leicht, sogar beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung in der Kälte, daher der Zusatz von Wasser vor dem Abdampfen der alkoholischen Lösung. Leitet man in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas in der Kälte ein, so entsteht der saure Aether, welcher in farblosen, ziemlich langen Nadeln, krystallisirt. Wird die mit HCl gesättigte Lösung erhitzt, so erhält man den in Wasser löslichen neutralen Aether.

Die p-Sulfozimmtsäure bildet grofse, durchsichtige, farblose, monokline Primen von 1 Cent. Länge und $\frac{1}{2}$ Cent. Breite. Sie verwittert nicht an der Luft und zieht auch keine Feuchtigkeit an. Ueber Schwefelsäure verliert sie leicht 4 Mol. Krystallwasser, wobei die Krystalle verwittern, das letzte Molecul H_2O entweicht erst über 100° . Die entwässerte Säure ist sehr hygroskopisch. Die Krystalle der Säure schmelzen beim Erwärmen auf 100° in ihrem Krystallwasser. Sie sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich, lösen sich aber nicht vollkommen in Aether. Die concentrirte wasserige Lösung der Säure giebt mit $BaCl_2$ einen krystallinischen Niederschlag des sauren Barytsalzes.

1. 0,8305 Grm. verloren über H_2SO_4 0,188 H_2O und dann bei 100° noch 0,046 H_2O .
2. 0,5085 Grm. gaben ebenso total 0,1435 H_2O .

3. 0,812 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,5435 CO₂ und 0,106H₂O.
 4. 0,131 Grm. gaben ebenso 0,1835 BaSO₄.

	Berechnet		Gefunden	
	3.	4.	3.	4.
C ₉	108	47,37	47,51	—
H ₈	8	3,51	3,77	—
S	32	14,03	—	13,99
O ₆	80	—		
	228			
	4 H ₂ O	22,64	1.	2.
	H ₂ O	5,66	22,64 }	28,22
	5 H ₂ O	28,3.	5,54 }	

Das *neutrale Barytsalz* C₉H₈BaSO₅ · H₂O kann leicht rein aus der rohen Sulfozimmtsäure gewonnen werden. Man neutralisirt mit Baryt und dampft fast zur Trockne ab. Das ausgeschiedene Salz wird wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht um das anhängende Metasalz zu entfernen, und dann in kochendem Wasser gelöst. Beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in krystallinischen Rinden, die aus kleinen Krystallen bestehen, aus. Luftbeständig, selbst in kochendem Wasser wenig löslich. Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure.

- 0,790 Grm. gaben bei 120° 0,039 H₂O.
- 0,5175 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,3304 BaSO₄.
- 16,399 Grm. einer bei 18° gesättigten Lösung hinterließen bei 120° 0,0645 Rückstand.
- 14,3285 Grm. gaben ebenso 0,057 Rückstand.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Ba	37,74	—	37,55
H ₂ O	4,72	4,94	—
		5	4.
1000 Thl. H ₂ O lösen bei 18°		3,92	3,97 Th. wasser- freies Salz.

Das *saure Barytsalz* (C₉H₇SO₅)₂Ba · 3 H₂O erhält man stets beim unvollständigen Sättigen der freien Säure oder aus dem neutralen Salz durch Zusatz von Salz- oder Salpetersäure. Luftbeständig, verliert über Schwefelsäure kein Wasser. In kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem. Krystalli-

sirt aus heißer Lösung in langen farblosen Nadeln. In Alkohol fast unlöslich.

1. 0,3715 Grm. gaben bei 100° 0,030 H₂O.
2. 0,6125 Grm. gaben bei 100° 0,0485 H₂O und 0,2209 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
Ba	23,19	—	23,04
3 H ₂ O	8,37	8,07	7,92.

3. 18,8765 Grm. einer bei 20° gesättigten Lösung gaben bei 100° 0,022 Grm. Rückstand.
4. 17,497 Grm. Lösung gaben ebenso 0,0215 Rückstand.

	3.	4.
1000 Thle. H ₂ O lösen bei 20°	1,16	1,23 Thl. wasser- freies Salz.

Das *neutrale Kalksalz* C₉H₆SO₅Ca + 1/4 H₂O. Beim Sättigen der rohen Sulfozimmtsäure mit kohlensaurem Kalk scheidet sich zunächst das neutrale Salz der Parasäure aus. Beim Erkalten einer siedend gesättigten Lösung scheidet sich kein Salz ab, erst beim Abdampfen der Lösung erhält man kleine Krystalle. Das Salz ist in kaltem und kochendem Wasser sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung des Salzes mit überschüssiger Salzsäure und Alkohol versetzt scheidet das saure Salz in Nadeln ab.

1. 0,7245 Grm. gaben bei 150° 0,0125 H₂O.
2. 0,1395 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,071 CaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ca	15,04	14,98
1/4 H ₂ O	1,66	1,73

Das *neutrale Kalisalz* C₉H₆K₂SO₅ · 1/2 H₂O beschrieb Herzog als eine unkrystallinische, hygroscopische Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es aber farblose Warzen.

1. 0,829 Grm. gaben bei 150° 0,0185 H₂O.
2. 0,380 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,215 K₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
K ₂	25,7	26,4
1/2 H ₂ O	2,87	2,23.

Das Salz ist nicht hygroscopisch; in Wasser und Alkohol

löst es sich sehr leicht. Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Salz- oder Salpetersäure erhält man das *saure Salz* in Nadeln.

Das *saure Kupfersalz* $(C_7H_7SO_5)_2 Cu + 6 H_2O$ wurde durch Sättigen der freien Säure mit Kupferoxyd dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirten lange, schwach grüne gefärbte Prismen, die sich in heissem Wasser leicht lösten.

1. 0,2165 Grm. gaben bei 120° 0,0375 H_2O .
2. 0,166 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,025 CuO .

	Berechnet	Gefunden
Cu	12,25	12,02
6 H_2O	17,24	17,32.

Das *neutrale Silbersalz* beschreibt Herzog als nur in Rinden krystallisirend. Durch Sättigen einer siedenden wässerigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat wurden schöne, grofse Prismen erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure kein Krystallwasser enthielten.

Das Bleisalz ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln, die Krystallwasser enthalten.

Paraoxybenzoesäure. 20 Grm. Aetzkali wurden mit wenig Wasser erhitzt und allmählig 5 Grm. p-Sulfozimmtsäure eingetragen. Die anfangs heftige Gasentwicklung liefs bald nach und wurde die Masse dann noch einige Zeit in ruhigem Fluß erhalten. Hierauf wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs nach dem Verdampfen eine nach Phenol riechende Krystalmasse, die man in Wasser löste, um sie vom meisten Phenol zu trennen. Der wässerige Auszug zur Trockne verdunstet und der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt gab reine *Paraoxybenzoesäure* $C_7H_6O_3, H_2O$.

Die Säure besafs alle Eigenschaften der letzteren. Nach

dem Sublimiren schmolz sie bei 207° (Saytzev*) giebt 208° bis 210° an).

0,2965 Grm. gaben bei 100° 0,038 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11,6	12,8.

Der Ueberschufs an Wasser rührt daher, dafs die p-Oxybenzoësäure bereits bei 100° im Luftstrome sublimirt.

Parasulfobenzoësäure. Trägt man die Lösung von 10 Grm. p-Sulfozimmitsäure allmählig in ein Gemisch von 20 Grm. Chromsäure und 15 Grm. Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, ein, so erfolgt sehr schnell und bereits in der Kälte eine Oxydation. Durch Neutralisiren mit Baryt erhält man das in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Barytsalze der p-Sulfobenzoësäure in kleinen Prismen. Formel : $\text{C}_7\text{H}_4\text{BaSO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

0,390 Grm. gaben bei 120° 0,0368 H_2O und 0,2435 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	40,6	40,5
$2\text{H}_2\text{O}$	9,6	9,4.

Versetzt man eine gesättigte wässrige Lösung des neutralen Salzes mit starker Salzsäure, so geseht die Flüssigkeit zu einem Brei des sauren Salzes. Letzteres läfst sich auch darstellen durch Verdampfen einer mit Salzsäure übersättigten Lösung des neutralen Salzes auf dem Wasserbade zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser. Man erhält so lange farblose Nadeln. Formel : $(\text{C}_7\text{H}_5\text{SO}_5)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechend den Angaben Ira Remsen's.

0,436 Grm. gaben bei 160° 0,0425 H_2O .

0,3445 Grm. bei 160° getrocknet gaben 0,148 BaSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Ba	25,42	25,23
$3\text{H}_2\text{O}$	9,1	9,75.

Ira Remsen erhielt p-Sulfobenzoësäure durch Oxyda-

*) Diese Annalen 127, 129.

tion der p-Toluolschwefelsäure *) und in kleiner Menge beim Behandeln von Benzoëssäure mit Schwefelsäure **). Da aber in beiden Fällen die Ausbeute eine wenig befriedigende und mit vielen Umständen verknüpft ist, so dürfte die Oxydation der so leicht rein zu erhaltenden p-Sulfozimmtsäure der bequemste Weg zur Darstellung der p-Sulfobenzoëssäure sein. Ich habe so ungefähr 70 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Metasulfozimmtsäure aus dem reinen Barytsalze wie die Parasäure abgeschieden krystallisirt über Schwefelsäure in warzenförmig vereinten, kleinen, prismatischen Krystallen, die im Exsiccator sehr leicht verwittern. Sie ist in Alkohol und Wasser, womit sie übersättigte Lösungen bildet, sehr leicht löslich. Ihr Krystallwasser entweicht zum größten Theil über Schwefelsäure, der letzte Rest aber erst in höherer Temperatur. Die Wasserbestimmung ist schwer direct auszuführen, da schon bei 80° Schwärzung und Zersetzung der Säure eintritt. Formel: $C_9H_6SO_5 + 3 H_2O$.

1. 0,232 Grm. gaben 0,465 CO_2 und 0,154 H_2O .
2. 0,210 Grm. gaben 0,173 BaSO
3. 0,753 Grm. gaben bei 80° 0,1515 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C ₉	108	38,30	38,22	—
H ₁₄	14	4,96	5,15	—
S	32	11,35	—	11,31
O ₆	128			
	282			
3 H ₂ O		19,1	5. 20,1	

Das neutrale Barytsalz $C_9H_6BaSO_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$ bleibt bei der Darstellung des neutralen Parasalzes in der Mutterlauge. Man dampft letztere zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus. Dieses Verfahren wird einige Male wie-

*) Zeitschr. f. Chem. 1871, 199.

**) Zeitschr. f. Chem. 1871, 297.

derholt. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Alkohol gefällt. Es verliert beim Erwärmen nur Zweidrittel seines Krystallwassers, das letzte Drittel entweicht noch nicht bei 180°.

1. 0,5145 Grm. gaben bei 150° 0,027 H₂O.
2. 0,3055 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,1915 BaSO₄.
3. 7,233 Grm. einer bei 16° gesättigten Lösung gaben bei 150° 0,3055 Rückstand und 0,1905 BaSO₄ (= 0,2969 trockenem Rückstand).

	Berechnet	Gefunden
Ba	36,84	36,74
C ₉ H ₈ SO ₅ · 1/3 H ₂ O	63,16	—
	<hr/> 100,00.	
1 H ₂ O	4,61	5,25

1000 Thl. H₂O lösen bei 16° 41,07 Thl. trockenen Salzes. In siedendem Wasser ist es noch leichter löslich.

Das saure Barytsalz (C₉H₇SO₅)₂Ba + 3 H₂O krystallisirt in Warzen. Das Krystallwasser entweicht zum Theil über Schwefelsäure. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in kochendem ziemlich leicht.

1. 0,5575 Grm. gaben bei 100° 0,024 H₂O.
2. 0,128 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,050 BaSO₄.
3. 0,4085 Grm. gaben ebenso 0,157 BaSO₄.
4. 0,2235 Grm. lufttrockenen Salzes gaben 0,085 BaSO₄.
5. 13,3895 Grm. einer bei 20° gesättigten Lösung gaben 0,0605 Rückstand, bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
Ba	23,19	—	22,97	22,89
3 H ₂ O	4,87	4,3	—	—

4.

Ba im wasserhaltigen Salz 22,18 22,37

100 Thl. H₂O lösen bei 20° 4,54 Thl. trockenes Salz

Das neutrale Kalksalz C₉H₆CaSO₄ · 1 1/2 H₂O ist in kaltem Wasser leicht, in kochendem noch leichter löslich und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in undeutlichen Krystallen

aus. Bei 180° entweicht nur ein Drittel des Krystallwassers.

1. 0,569 Grm. gaben 0,018 H₂O.
2. 0,238 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,112 CaSO₄.
3. 0,3075 Grm. gaben ebenso 0,146 CaSO₄.
4. 0,2775 Grm des lufttrockenen Salzes gaben 0,1285 CaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		2.	3.
Ca	14,12	13,96	13,87
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	3,07		1. 3,16
			4. 13,62
Ca im wasserhaltigen Salz	13,65		

Das *Silbersalz* C₉H₆Ag₂SO₅ ist das einzige schwer lösliche Salz der m-Sulfozimmtsäure, welches ich untersucht habe, doch ist es weit löslicher als das Parasalz. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich stets amorph ab. Beim Erhitzen sowie am Lichte zersetzt es sich.

0,182 Grm. gaben 0,1165 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag ₂	48,78	48,0.

Das *Kalisalz* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Wird die alkoholische Lösung zum Syrup verdampft und dann über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt es.

Metaoxybenzoësäure. Zum Schmelzversuche mit Kali, der genau in der bei der Parasäure beschriebenen Weise ausgeführt wurde, kamen 3 Grm. der Sulfosäure zur Anwendung. Die erhaltene Oxyssäure krystallisirte in zu großen Aggregaten vereinigten Prismen. Sie gab mit Eisenchlorid keine Spur einer Violettfärbung, enthielt also keine Salicylsäure. Schmelzpunkt: 197°. (Fischer giebt für Metaoxybenzoësäure *) 200°; D e m b e y **) 190° bis 195°.)

*) Diese Annalen 127, 147.

**) Jahresber. f. Chem. 1868, 550.

0,180 Grm. gaben 0,897 CO_2 und 0,0765 H_2O

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	60,87	60,17
H_6	6	4,85	4,72
O_8	48	34,75	—
	138	100,00	

Durch-Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhielt ich einen krystallinischen, unter 100° schmelzenden Aether. Der Aethyläther der Salicylsäure ist bekanntlich flüssig, jener der p-Oxybenzoesäure schmilzt bei 120° .

Die Oxydation der Metasulfozimmtsäure führte zu keinem befriedigenden Resultat. 7 Grm. der Sulfozimmtsäure wurden in der oben angegebenen Weise oxydirt, doch geht dieselbe nicht in der Kälte vor sich. Man muß kochen und dann entweicht nicht unbeträchtlich Aldehyd. Nach mehrstündigem Sieden wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt, aber das zunächst anschliessende Salz bestand wesentlich aus *essigsaurém Baryt*. Beim Zerlegen allen Barytsalzes mit Schwefelsäure wurden offenbar Gemische verschiedener Körper erhalten. Die Ausbeute an Oxydationsproducten war überhaupt eine sehr geringe.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Erlenmeyer in München und zum größseren Theile im Laboratorium der polytechnischen Schule daselbst ausgeführt.