Mit Kalilauge gekocht lieferte es, wie Irelan angiebt, Terephtalsäure, die durch ihre charakteristischen Reactionen und durch den Schmelzpunkt des Methyläthers, der bei 137° (uncorrigirt) lag, als solche sicher erkannt wurde.

Nach Constatirung dieser Thatsache müssen die in der vorstehenden Abhandlung über die Säure von Irelan durch eine falsche, wenn auch verzeihliche Voraussetzung hervorgerufenen Angaben berichtigt werden.

Es ergibt sich aber aus diesen Versuchen der wichtige Schluss, dass bei den angeführten Reactionen Umlagerungen eintreten können, und wie uns scheint, sind dieselben jedenfalls bei der Destillation mit Cyankalium und nicht bei der mit schmelzendem Kali zu suchen, da die Kalischmelze vortreffliche Ausbeuten, die Destillation mit Cyankalium aber, wenigstens im vorliegenden Falle, nur sehr wenig (kaum 2 bis 3 pC.) des erwarteten Körpers lieferte.

21. Ueber Benzoltrisulfosäure;

von *Carl Senhofer*.

(Der kaiserlichen Academie in Wien vorgelegt am 23. Juli 1874.)

Bisher hatte man aus dem Benzol nur eine Mono- und eine Disulfosäure dargestellt, und es erschien von Interesse, zu untersuchen, ob die Reaction, welche die Bildung einer Phenoltrisulfosäure veranlasst, nicht auch zur Darstellung einer Benzoltrisulfosäure benutzt werden kann.

Der Versuch überzeugte mich bald, dass bei der Einwirkung eines Gemisches von Phosphorsäureanhydrid und Vitriolöl auf Benzol drei Wasserstoffe des letzteren durch drei SHO_3 -Gruppen ersetzt werden können. Das Benzol, dessen ich mich zu meinen Versuchen bediente, war durch Destillation aus benzoësaurem Kalk dargestellt worden.

Nachdem mir ein Vorversuch gezeigt hatte, daß bei der Temperatur von 180° , bei der die Phenoltrisulfosäure sich bildet, nur Benzoldisulfosäure, und zwar die schon bekannte, beim Schmelzen mit Kali Resorcin gebende Verbindung entsteht, wandte ich folgendes Verfahren zur Darstellung der Benzoltrisulfosäure an.

10 Grm. Benzol wurden in einem Kolben unter Abkühlen durch langsames Schwenken in 70 Grm. Vitriolöl gelöst, das dickflüssige Liquidum rasch mit 35 bis 40 Grm. Phosphorsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung in einer Schale verrührt. Die dadurch gebildete zähflüssige Masse wurde in starke Glasröhren eingeschlossen und durch 5 bis 6 Stunden im Luftbade auf 280 bis 290° erhitzt.

Nach dem Auskühlen war der Röhreninhalt gelb gefärbt und über der Hauptmasse hatten sich einige Tropfen flüssiger schwefliger Säure gebildet. Beim Oeffnen zeigte sich ein ziemlich starker Druck. Die Masse wurde in Wasser gegossen und die wässrige Lösung bis zum Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure erhitzt.

Bei den ersten Versuchen arbeitete ich von hier ab direct durch Neutralisation mit Baryumcarbonat auf die Bildung des Barytsalzes hin. Da aber dasselbe wegen seiner geringen Krystallisationsfähigkeit keine Garantie vollkommener Reinheit bot, so zog ich es später vor, die Bildung des Kalisalzes anzustreben, das viel leichter durch Krystallisation zu reinigen ist.

Die kochende wässrige Lösung wurde zu dem Behufe mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, der ausgeschiedene schwefelsaure und phosphorsaure Kalk auf dem Filter gesammelt und nach nochmaligem Auskochen mit Wasser entfernt. Die vereinigten Filtrate, die das Kalksalz der neuen Säure enthalten, versetzte ich bei 100° so lange mit doppeltkohlensaurem Kali, bis die Reaction neutral geworden war

und fügte dann noch so lange vorsichtig neutrales kohlensaures Kali zu, als noch eine abfiltrirte Probe auf weiteren Zusatz kohlensauen Kalk fallen liefs.

Nach Entfernung des Kalkes durch das Filter verdampft man das Filtrat, bis sich an der Oberfläche leichte Krystallansätze zu zeigen beginnen. Beim Auskühlen und längerem Stehen scheidet sich ein grofser Theil des benzotrisulfosauren Kali's aus, dessen Menge noch durch Eindampfen der Mutterlangen um ein Bedeutendes vermehrt werden kann.

Die vereinigten Krystallisationen wurden öfters aus Wasser umkrystallisirt und zeigten dabei eine aufserordentliche Krystallisationsfähigkeit, zumal wenn die Krystallisation durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure erfolgte.

20 bis 30 Grm. des Salzes, in Wasser gelöst, geben häufig schiefe Prismen oder Tafeln, deren Querachsen einen halben Zoll messen.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel

Es verlor bei 260° getrocknet 11,13 und 10,99 pC. Wasser, für obige Formel berechnen sich 11,11 pC.

Bei 100° getrocknet verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers.

	Gefunden	Berechnet.
$1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	5,48	5,56.

Das bei 260° getrocknete Salz gab analysirt folgende Zahlen :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_9\text{K}_3$	Gefunden
C	16,67	16,86
H	0,69	0,76
S	22,22	21,91
K	27,08	27,15.

Die Krystalle verwittern bei langem Liegen an trockener warmer Luft allmählig; in heisfes Wasser geworfen werden

sie, bevor sie sich lösen, opak. Weder neutrales noch basisch-essigsäures Bleioxyd erzeugt in ihrer Lösung einen Niederschlag.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die wässerige Lösung des Kalisalzes mit einer Lösung von essigsäurem Blei versetzt und darauf so lange Aetzammoniak zugefügt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Zersetzt man den Niederschlag, nachdem man ihn gut gewaschen, mit Schwefelwasserstoff, so enthält das Filtrat stets neben freier Benzoltrisulfosäure noch Essigsäure (herrührend von mitgefälltem sechstelessigsäurem Bleioxyd), die dadurch entfernt wird, daß man die Flüssigkeit mit einem Ueberschuß von kohlsaurem Blei kocht, das zur Trockene verdampfte Filtrat durch wiederholtes Auskochen oder Behandeln im Extractionsapparat mit Alkohol von essigsäurem Bleioxyd befreit, den Rückstand mit heissem Wasser anrührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat scheidet sich, nachdem es anfangs auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure eingengt wurde, die freie Säure in langen flachen, meist concentrisch gruppirten Krystallnadeln aus, die an der Luft schnell zerfließen und bei langem Stehen über Schwefelsäure opak werden.

Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung keine Farbenreaction.

Der Wassergehalt der Säure läßt sich nicht bestimmen. Bei 100° getrocknet hält sie noch 3 Moleküle Wasser zurück. Die Analyse ergab :

	$C_6H_6S_3O_6 + 3 H_2O$	Gefunden
C	19,35	19,27
H	3,23	3,59
S	25,81	25,41.

Höher erhitzt zersetzt sich die Verbindung, wird theilweise unlöslich in Wasser und braun, aber selbst bei 130° ist noch nicht alles Wasser weggegangen.

Barytsalz. — Versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit Brombaryum, so scheidet sich je nach der Concentration

der Flüssigkeit schnell oder nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag aus, der durch Zugabe von wenig Alkohol bedeutend vermehrt wird. Durch öfteres Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wurde er gereinigt. Die wässerige Lösung schied die Barytverbindung bei langsamem Verdunsten in kleinen, mit freiem Auge oft nur mehr schwer erkennbaren concentrisch gruppirten Krystallnadeln aus. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Es gab bei der Analyse folgende Procentgehalte :

	$C_6H_3S_3O_9Ba_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	13,83	14,08	13,94
H	0,58	0,74	0,91
S	18,44	18,33	—
Ba	39,48	39,61	39,59.

Die unter II aufgeführte Analyse war mit einer Substanz ausgeführt worden, die durch directes Behandeln des Gemisches von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Benzoltrisulfosäure mit Baryumcarbonat, Eindampfen und Krystallisiren des Filtrats erhalten worden war.

Das Salz auf letztere Weise dargestellt verlor bei 260° getrocknet 9,49 und 8,9 pC. Wasser, der Formel $C_6H_3S_3O_9Ba_2 + 3 H_2O$ entsprechen 9,40 pC.

Silbersalz. — Es wurde dargestellt durch Kochen der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Stehen im Vacuum farblose wohlausgebildete Krystallnadeln aus, die am Lichte nur langsam sich schwärzen.

Bei 180° getrocknet verlor die Substanz 5,12 pC. Wasser, der Formel $C_6H_3S_3O_9Ag_2 + 2 H_2O$ entsprechen 5,11 pC.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen :

	$C_6H_3S_3O_9Ag_2$	Gefunden
C	11,27	11,53
H	0,47	0,77
Ag	50,70	50,48
S	15,02	—

Ueber 180° erhitzt schwärzt sich das Salz rasch.

Das *Bleisalz*, erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Blei und Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade, scheidet sich in feinen Nadeln aus, die in Wasser leicht löslich sind. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel $C_6H_3S_3O_9pb_3 + 2H_2O$. Sie gab bei 190° getrocknet :

	Berechnet	Gefunden
2 H ₂ O	5,44	5,27.

Die Analyse des getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

	C ₆ H ₃ S ₃ O ₉ pb ₃	Gefunden
C	11,51	11,80
H	0,48	0,78.

Das *Cadmiumsalz*, wie das Bleisalz erhalten, stellt kleine Krystallblättchen vor und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das *Kalisalz* giebt mit Aetzkali verschmolzen einen gut krystallisirenden Körper, der durch Bleiacetat nicht fällbar ist, mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung zeigt.

Seine große Neigung, sich in eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung umzusetzen, erschwert seine Untersuchung wesentlich.

Beim Destilliren mit Cyankalium giebt das Kalisalz ein weißes krystallinisches Destillat, das beim Kochen mit Aetzkali eine Säure in kleinen gekreuzten Nadeln liefert, die, nach den Löslichkeitsverhältnissen zu schließen, übrigens keine der bekannten Tricarbonsäuren sein dürfte. Ich bin mit der Untersuchung der angedeuteten Körper beschäftigt.

Die letzten Mutterlaugen des Kalisalzes gaben bei weiterem Eindampfen neben den wohlausgebildeten Krystallen des benzoltrisulfosauren Kali's eine mikroskopisch-krystallinische Ausscheidung, die aber nicht vollkommen von genanntem Salze befreit und in zu geringer Menge erhalten wurde, um sie in eine zur Analyse taugliche Form bringen zu können.