

mit dem Apparat und Gefäß *A* mit der Atmosphäre. Ohne die Schläuche zu wechseln, gestattet daher dieser Doppelaspirator eine fast ununterbrochene Thätigkeit und dürfte sich dessen Anwendung namentlich für physiologische Laboratorien ganz besonders empfehlen¹⁾.

137. R. Gnehm und K. Forrer: Ueber Darstellung einer Toluoldisulfosäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Schon vor mehreren Jahren haben G. Vogt und A. Henninger²⁾ gezeigt, dass beim Schmelzen der Alkalisalze einer Chlortoluolsulfosäure mit Kaliumhydrat neben andern Produkten Orcin entsteht. Nach einem später publicirten Patente³⁾ soll nicht allein Chlortoluolsulfosäure, sondern auch Bromtoluol- und Toluoldisulfosäure in Orcin übergeführt werden können. Ueber die Darstellung der Toluoldisulfosäure, deren Alkalisalze durch Schmelzen mit Alkalihydraten Orcin liefern sollen, konnten wir keine näheren Angaben finden. Die von Senhofer⁴⁾ und von Blomstrand⁵⁾ dargestellten Toluoldisulfosäuren geben wie bekannt nicht Orcin, sondern Isomere desselben. Mit Versuchen über Gewinnung von Orcin beschäftigt, war es uns bis jetzt unmöglich vom Toluol aus durch eine Disulfosäure zum gewünschten Körper zu gelangen.

Während die Bereitung der bekannten Toluoldisulfosäuren nicht sehr rasch auszuführen ist, fanden wir in der im Handel vorkommenden festen, krystallisirten Schwefelsäure eine Substanz, welche die Gewinnung von Toluoldisulfosäure und wahrscheinlich auch von andern Sulfosäuren ausserordentlich leicht bewerkstelligen lässt. Es ist vielleicht hier am Platze auf diese Schwefelsäure, welche bereits von P. Hepp⁶⁾ zur Darstellung seines Trinitrobenzols vortheilhaft benutzt worden ist und die auch in der Industrie bedeutende Verwendung findet, zum Gebrauche in Laboratorien aufmerksam zu machen.

Zur Bereitung von Toluoldisulfosäure werden 3—4 Thle. der festen Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird nach und nach unter Umschütteln 1 Gewichtstheil Toluol in kleinen Portionen eingetragen; es tritt lebhafte Reaction ein und die Temperatur steigt be-

¹⁾ Vorstehend beschriebene Apparate sind durch Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C., Rosenthalerstr. 40 zu beziehen.

²⁾ Bull. soc. chem. Paris 17, 541.

³⁾ Moniteur de la Teinture 1876, pag. 58 durch Dingler's polyt. Journal, Bd. 223, pag. 222.

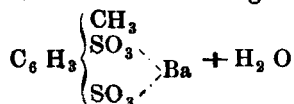
⁴⁾ Annal. chem. pharm. 164, pag. 126.

⁵⁾ Diese Berichte IV, pag. 717 und V, pag. 1084.

⁶⁾ Diese Berichte IX, pag. 402.

deutend. Nachdem alles Toluol eingetragen, wird während etwa 2 Stunden auf 150—180° und zuletzt bis gegen 200° kurze Zeit erwärmt. Die dunkelgefärbte, syrupdicke Flüssigkeit enthält eine Disulfosäure.

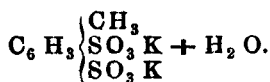
Toluoldisulfosaures Barium. Das Reactionsprodukt wird in Wasser gegossen, die Lösung bei Siedhitze mit Bariumcarbonat gesättigt, das stark concentrirte Filtrat scheidet krystallinisches Barytsalz aus. Um dasselbe von etwa vorhandenem monosulfosauren Salz zu trennen, wird es in möglichst wenig Wasser gelöst; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das disulfosaure Bariumsalz krystallinisch ab. Die Analyse des Salzes führte auf folgende Zusammensetzung:



	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.	Gefunden.
Ba	33.82 pCt.	33.57 pCt.
S	15.80 -	15.92 -
H ₂ O	4.44 -	4.59 -

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber nur schwer in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Das Krystallwasser kann vollständig erst bei Temperaturen über 100° ausgetrieben werden.

Das Kalisalz, aus dem Bariumsalz bereitet, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in durchsichtigen Krystallkrusten ab. Es ist zusammengesetzt nach der Formel:



	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$.	Gefunden.
S	18.47 pCt.	19.17 pCt.
H ₂ O	5.19 -	4.87 -

Ist in Wasser nicht so leicht löslich wie das Barytsalz. Das Krystallwasser geht bei 160—165° vollständig fort.

Das Chlorid der Toluoldisulfosäure ist aus dem Kalisalze leicht erhältlich. Ein Gemisch des gut getrockneten Kalisalzes und Phosphorpentachlorid reagirt schon in der Kälte; zweckmässig ist es, die Mischung kurze Zeit gelinde zu erwärmen. Nach dem Auswaschen und Trocknen kann das Chlorid aus Aether in Form von prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 52° erhalten werden. Oft bleibt das Chlorid nach dem Verdunsten des Aethers längere Zeit eine ölige Flüssigkeit; durch Hinzufügen eines Chloridkrystalles erstarrt die Masse sehr rasch krystallinisch. Wird das Chlorid mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so tritt von selbst lebhaftere Reaction unter Erwärmen ein; durch fortgesetztes Erhitzen am Rückflusskühler wird

alles Chlorid in das Amid umgewandelt. Das vom ausgeschiedenen Salmiak abgegossene Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols eine krystallinische Masse. Aus Alkohol oder Wasser lässt sich der Körper in Form von Prismen vom Schmelzpunkt 185—186° krystallisirt erhalten.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen.

Nach den aufgezählten Resultaten ist wohl unzweifelhaft die von uns bereitete Säure als identisch mit der von Blomstrand erhaltenen, (von ihm α -Disulfotoluolsäure bezeichneten), zu betrachten. Es ist daher nicht zu erwarten, dass diese Säure, resp. ihr Kalisalz durch Erhitzen mit Kalihydrat Orcin liefert, denn Blomstrand hat gezeigt, dass durch die eben erwähnte Reaction α -Isorcin gebildet wird. In der That erhielten wir bei einigen Schmelzversuchen, welche allerdings nur mit kleinen Mengen Kalisalz vorgenommen wurden, kein Orcin, dagegen neben Salicylsäure, welche mit Eisenchloridreaction und Schmelzpunkt leicht zu identificieren war, eine geringe Menge eines andern Körpers. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, letztere Verbindung frei von schmierigen Beimengungen zu gewinnen; das Verhalten gegen Eisenchlorid, gegen Ammoniak und feuchte Luft etc. hat aber unzweifelhaft dargethan, dass Orcin nicht vorhanden sein kann, im Gegentheil zeigt die unreine Verbindung annähernd die Reactionen, welche Blomstrand für sein α -Isorcin angegeben hat.

Wir beabsichtigen im Anschluss an diese Mittheilung das Verhalten der Toluoldämpfe gegen erhitzte Schwefelsäure nach der Egli'schen Methode¹⁾ zu prüfen, um die möglicherweise sich bildende Disulfosäure mit den bereits bekannten zu vergleichen.

Ob aus den bis jetzt dargestellten Toluoldisulfosäuren unter gewissen Bedingungen durch Schmelzen mit KOH nicht doch Orcin gebildet wird, das können nur weitere Versuche lehren. Unwahrscheinlich ist nicht, dass hier, wie bei gewissen disubstituirten Benzolen, durch die Kalischmelze Umlagerungen eintreten können.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium (Polytechnikum).

138. Ludwig Medicus: Spaltung des Glyoxalylharnstoffs.

(Eingegangen am 26. März.)

Im Anschlusse an meine früheren Versuche über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung,²⁾ habe ich nun die Spaltung des Glyoxalylharnstoffs durch Kaliumhydroxyd unter-

¹⁾ Diese Berichte VIII, pag. 817.

²⁾ Annal. Ch. Ph. 175, 230. Diese Ber. IX, 1162.