

270. Leo Liebermann: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Im letzten Hefte dieser Berichte p. 866 finden sich „Notizen über Molekularumlagerungen“ von H. Freiherrn Jüptner v. Jonstorff, die angeblich aus dem Innsbrucker med. chem. Laboratorium stammen sollen. Da in meinem Laboratorium ein Herr dieses Namens nicht bekannt ist, so dürfte diese Angabe auf ein Versehen des Setzers zurückzuführen sein.)*

Was den Inhalt dieser Notizen betrifft, so möchte ich zunächst die Bemerkung machen, dass der Chemiker unter „Molekularumlagerung“ etwas anderes versteht als die sehr einfache Erscheinung, dass das Jod, bei höherer Temperatur verdampfend, sich beim Sinken derselben auf den vorhandenen Krystallen condensirt und dieselben vergrößert. Die Erscheinung ist übrigens schon längere Zeit bekannt¹⁾ und tritt nach Pfaundler (l. c.) auch ein wenn das von Dampf umgebene Jod keinen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist; sie gehört nach demselben Autor in die Klasse derjenigen Vorgänge die z. B. beim Eis die Regelation d. i. das Zusammenfrieren und dadurch bewirkte Wachsen der Eisstücke bedingt. — Auch das allmälige Krystallinischwerden amorpher Körper, also auch das Krystallinischwerden des rothen Phosphors gehört hierher²⁾.

Innsbruck, med. chem. Laboratorium.

271. L. B. Hall und Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Mesitylensäure.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Johns Hopkins Universität.)

(Eingegangen am 30. Mai.)

Vor einiger Zeit³⁾ wurde von dem Einen (R.) von uns gezeigt, dass die zwei isomeren Toluolsulfosäuren sich gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten. Während die Parasäure mittelst der Chromsäuremischung leicht in Parasulfobenzoësäure verwandelt wird, bleibt die Orthosäure unter dem Einfluss derselben Mischung unverändert oder im Fall eine Einwirkung überhäuft stattfindet, sind die Produkte die einfachsten Oxydationsprodukte, hauptsächlich Kohlendioxyd und Wasser.

Wir haben nun einen ähnlichen Versuch mit der Mesitylensäure ausgeführt, da diese Säure zugleich die Constitution der beiden

*) Das Versehen ist dadurch entstanden, dass die Notiz mit anderen von der Wiener Academie zusammen einging, welche die qu. Ursprungs-Bezeichnung trugen. W.

¹⁾ Pfaundler, Berichte der Wiener Acad. II. Abth., Febr.-Heft. 1869.

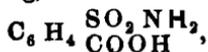
²⁾ Derselbe ibid. II. Abth., Juni-Heft. 1875.

³⁾ American Journal of Science, Vol. V, 179, 274, 354 und Annalen der Chemie 178, 275.

Toluolsulfosäuren besitzt. In anderen Worten, in der Mesitylensulfosäure haben wir die Sulfogruppen in der Orthostellung gegen zwei Methylgruppen und in der Parastellung gegen die dritte Methylgruppe. Danach müssten sich die Methylgruppen gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten, je nachdem sie sich in der Ortho- oder in der Parastellung befinden.

Es ist schon bekannt, dass, wenn mesitylensulfosaures Kalium mit Kali geschmolzen wird, eine Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird und es war daher zu erwarten, dass die Sulfosäure selbst, direct oxydirt, in eine ein Carboxyl enthaltende Säure übergehen würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Da früher gezeigt wurde, dass das Sulfamid von der Toluolsulfosäure sich ebenso leicht oxydireq lässt wie die Sulfosäure selbst, indem eine neue Verbindung, die Parasulfaminbenzoësäure



welche die Sulfamingruppe noch enthält, gebildet wird; und ferner, da das Sulfamid und die gebildete Sulfaminsäure beide in kaltem Wasser schwer löslich sind und die Trennung des Oxydationsproduktes von dem Oxydationsgemisch, in welchem es gebildet wird, daher viel leichter ist als wenn die Sulfosäure gebraucht wird, so haben wir in dem gegenwärtigen Fall die Sulfosäure in das entsprechende Sulfamid umgewandelt und dieses statt der Sulfosäure zu unseren Versuchen angewandt.

Mesitylensulfosäure wurde durch Behandlung von reinem Mesitylen mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das Natriumsalz wurde dann mit dem gleichem Gewichte Phosphorchlorid gemischt und das entstandene Chlorid mit concentrirtem wässrigen Ammoniak übergossen. Das Sulfamid wurde einige Male aus Wasser krystallisirt und war dann rein. Für den Oxydationsversuch nahmen wir 2 Gr. Amid, 14 Gr. saures chromsaures Kalium und 20 Gr. Schwefelsäure mit 3 Volumen Wasser verdünnt. Durch Kochen löste sich das Amid allmählich auf, indem das Oxydationsgemisch seine Farbe veränderte. Nach fünfstündigem Kochen hatte sich eine krystallinische Verbindung in kleinen Mengen ausgeschieden. Beim Abkühlen vermehrte sich die Menge dieser Verbindung und entsprach dann ziemlich der Menge des angewandten Amids. Sie wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und blieb dann in Form von kleinen, rein weissen Krystallen auf dem Filter. Von etwas unoxydirtem Amid wurde das neue Produkt durch Behandlung mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natrium getrennt. Darin löste es sich auf und wurde durch Salzsäure in krystallinischer Form wieder abgeschieden. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisirt und schmolz dann bei 247°. Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich; in

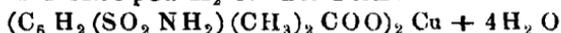
kochendem Wasser schwer löslich, in kaltem beinahe unlöslich. Aus der wässrigen Lösung setzt sie sich in flachen, unregelmässigen Prismen ab. Das Bariumsalz, durch Neutralisiren mit kohlensaurem Barium erhalten, ist sehr leicht löslich und krystallisirt schlecht.

Das Kupfersalz ist die charakteristischste Verbindung der Säure, die wir bis jetzt untersucht haben. Es wurde durch Fällen einer Lösung des Bariumsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer erhalten und stellt Gruppen schöner, hellblauer, kleiner Nadeln dar, die von einem gemeinschaftlichem Mittelpunkt ausgehen. Diese Krystalle verlieren Krystallwasser über Schwefelsäure, nachdem sie an der Luft vollständig getrocknet sind. An der Luft nehmen sie das Wasser rasch wieder auf. Ist das Krystallwasser durch Erhitzen auf 200° ganz abgetrieben, so verursacht Liegen an der Luft keine Gewichtsvermehrung. Das wasserfreie Salz ist hellgrün gefärbt. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

1) 0.2358 Gr. Salz, an der Luft getrocknet, verloren bei 200° 0.0293 Gr. H_2O und gaben 0.0325 Gr. $CuO = 0.02595$ Gr. Cu .

2) 0.3473 Gr. Salz verloren 0.043 Gr. H_2O und gaben 0.0482 Gr. $CuO = 0.0374$ Gr. Cu .

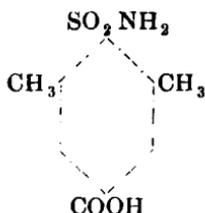
Diese Resultate entsprechen 11.01 pCt. und 10.79 pCt. Cu und 12.42 pCt. und 12.38 pCt. H_2O . Die Formel



verlangt 10.72 pCt. Cu und 12.17 pCt. H_2O .

Wir sehen also, dass, wie erwartet, durch Oxydation der Mesitylensulfosäure nur eine Methylgruppe in Carboxyl verwandelt wird. Diese Thatsache liefert zu gleicher Zeit einen guten Beweis dafür, dass das Paramethyl in diesem Falle oxydirt wird und nicht eine von den zwei Orthogruppen; denn sollte ein Orthoethyl angegriffen werden, so ist es schwer einzusehen, warum nicht beide, da das Oxydationsgemisch im Ueberschuss angewandt wurde und ein Theil der gebildeten neuen Säure mit dem Gemisch gekocht wurde.

Die Säure hat die Constitution, welche in der folgenden Formel ihren Ausdruck findet:



und ist die Parasulfaminmesitylensäure.

Der Zusammenhang zwischen dieser Säure und der Mesitylensäure geht klar aus den Versuchen hervor. Wir haben jedoch diesen Zu-

sammenhang noch durch einen besonderen Versuch festgestellt. Die Sulfaminsäure wurde mit concentrirter Salzsäure in einer verschlossenen Röhre bei 200° einige Stunden erhitzt. Sie löste sich zuerst klar auf und beim Abkühlen schied sich ein neues Produkt aus. Dieses bestand aus kleinen, weissen Nadeln. Ein Theil der ursprünglichen Säure blieb unverändert. Das Gemisch wurde sublimirt und die Nadeln auf diese Weise von der unveränderten Säure getrennt. Sie waren in kaltem Wasser unlöslich und schmolzen bei 166°, bei welcher Temperatur sie auch sublimirten. Dieses sind die Eigenschaften der Mesitylensäure, welche dadurch gebildet war, dass die Sulfamingruppe direct durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Wir haben in letzter Zeit etwas Mesitylen aus Steinkohlentheeröl nach der Methode von Jacobsen ¹⁾ dargestellt, nämlich durch Trennung des Pseudocumols von Mesitylen mittelst der Sulfamide. Die Trennungsmethode haben wir sehr gut gefunden, doch blieb unsere Ausbeute an reinem Mesitylensulfamid weit hinter der erwarteten zurück. Wir setzen unsere Versuche fort und hoffen bald über einige Umwandlungen der Sulfomesitylensäure Mittheilungen machen zu können.

272. M. W. Iles u. Ira Remsen: Ueber die Oxydation der Sulfosäuren des Metaxylols.

Mittheilung aus dem Laboratorium der Johns Hopkins Universität.
(Eingegangen am 30. Mai.)

Die Resultate die bei der Oxydation der Sulfosäuren des Toluols und des Mesitylens erhalten wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Oxydation der Sulfosäuren der verschiedenen Modificationen des Xyols, Aufschluss über die Constitution dieser Säuren gewinnen könnte. Die Hauptschwierigkeit in der Ausführung solcher Versuche besteht natürlich darin, dass man sich grosse Mengen der reinen Xyole nicht leicht beschaffen kann. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch beseitigt, dass wir ein ziemlich reines Xylol aus Steinkohlentheeröl in Sulfosäuren und diese dann in die entsprechenden Sulfamide verwandelten, welche sich durch fractionirte Krystallisation von einander trennen liessen.

Jacobsen ²⁾ hat in seiner Untersuchung über die Trennung des Mesitylens von Pseudocumol, wie sie in dem Steinkohlentheeröl vorkommen, schon zwei solcher Xylolsulfamide isolirt, und hewiesen, dass die beiden von dem Metaxylol herkommen. Das eine schmolz

¹⁾ Annalen der Chemie 184, 179.

²⁾ Annalen der Chemie, 184, 179.